



**UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLAS DE HIDALGO  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**Evaluación de las Propiedades Físicoquímicas y  
Fotocatalíticas de  $TiO_2$  obtenido mediante el Acoplamiento  
de la Síntesis vía Microondas con el Proceso de Secado  
por Aspersión**

**Tesis presentada por:  
URIEL CAUDILLO FLORES**

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

**DOCTOR EN CIENCIAS  
EN  
INGENIERÍA QUÍMICA**

**ASESOR INTERNO: DR. JOSÉ APOLINAR CORTÉS**

**ASESOR EXTERNO: DR. MARCOS FERNÁNDEZ GARCÍA**

**Morelia, Michoacán Marzo de 2017**



Oficio número 194/2017/2017

Lic. Ulises Gutiérrez Vazquez  
Jefe del Departamento de Titulación de la  
U.M.S.N.H.  
P r e s e n t e.-

Por este medio nos dirigimos a usted de la manera más atenta para notificarle que después de haberle dado seguimiento al desarrollo de la tesis: **"EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS Y FOTOCATALÍTICAS DE  $TiO_2$  OBTENIDO MEDIANTE EL ACOPLAMIENTO DE LA SÍNTESIS VÍA MICROONDAS CON EL PROCESO DE SECADO POR ASPERSIÓN"**. Después de haber revisado el manuscrito que presentó del alumno **Uriel Caudillo Flores con matrícula 0202914G**, concluimos que cumple con los requisitos académicos y con lo establecido en el Reglamento General de Estudios de Posgrado para el desarrollo de tesis.

Por lo anterior este Comité Tutorial da el aval para su impresión final.

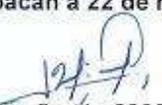
**A t e n t a m e n t e.**

  
Dr. **Fabricio Nápoles Rivera**,  
Coordinador del Doctorado en Ciencias en  
Ingeniería Química.

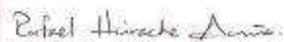


DIVISION DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO

Morelia, Michoacán a 22 de marzo de 2017.

  
Presidente o Asesor: Dr. José Apolinar Cortés 82033374

Vocales:

  
Dr. Rafael Huirache Acuña 11000201

  
Dr. Rafael Maya Yescas 04002040

Dr. Juan Zarate Medina 97003581

Dr. Javier Lara Romero 02000245



**DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Facultad de Ingeniería Química / Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo  
Francisco J. Mújica S/N / Col. Felicitas del Río / C.P. 58030 / Morelia, Michoacán / Tel. y Fax: 443. 327 3584 Ext. 1211  
<http://posgrado.fiq.umich.mx/>

# RESUMEN

## EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FISCOQUÍMICAS Y FOTOCATALÍTICAS DE TiO<sub>2</sub> OBTENIDO MEDIANTE EL ACOPLAMIENTO DE LA SÍNTESIS VÍA MICROONDAS CON EL PROCESO DE SECADO POR ASPERSIÓN

Por

Uriel Caudillo Flores

Marzo del 2017

Doctor en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por

Dr. José Apolinar Cortés

Dr. Marcos Fernández García

En este trabajo de investigación se muestra la obtención de diversos fotocatalizadores de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) que presentan mejores propiedades fotocatalíticas que el catalizador comercial Degussa P25 en sistemas de reacción para fase gas y fase líquida. Los fotocatalizadores fueron obtenidos mediante la unión del método de síntesis vía microondas con el proceso de secado por aspersión una etapa de calcinación posterior. La influencia que tiene el proceso de secado, la temperatura de síntesis y el tratamiento térmico, en las propiedades morfológicas, texturales, ópticas y estructurales de los polvos obtenidos, se determinó mediante diferentes técnicas de caracterización tales como difracción de rayos X, espectroscopia UV-Vis, espectroscopia de fotoluminiscencia, área superficial específica BET, microscopía electrónica de barrido y de transmisión. Los resultados muestran que los materiales están constituidos por microesferas porosas, con mayor o menor grado de cristalinidad y relación de fases anatasa-rutilo en función de la temperatura de síntesis y calcinación. Las propiedades fotocatalíticas de los materiales se evaluaron mediante la reacción de fotodegradación del tolueno para la fase gas y del colorante azul ácido 9 (AA9) para la fase líquida. Además, en el caso de la fase líquida se determinó la estabilidad de los fotocatalizadores a través de un ensayo de reúsos, el tiempo que tardan en sedimentar una vez finalizado el proceso de degradación y el grado de mineralización del colorante. Los mejores resultados de actividad fotocatalítica en fase líquida se presentan con los fotocatalizadores que contienen solamente la fase anatasa del TiO<sub>2</sub>, mientras que en fase gas, los mejores resultados se obtienen con los fotocatalizadores que presentan relación de fases anatasa-rutilo. dióxido de titanio, fotoactividad, fotocatalisis, anatasa,rutilo

# ABSTRACT

## EVALUATION OF THE PHYSICO-CHEMICAL AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF TiO<sub>2</sub> OBTAINED BY THE COUPLING OF MICROWAVE SYNTHESIS METHOD WITH SPRAY DRYING PROCESS

By

Uriel Caudillo Flores

March 2017

PhD in Chemical Engineering

Supervised by:

Dr. José Apolinar Cortés

Dr. Marcos Fernández García

In this work is presented the production of several titanium dioxide photocatalysts with higher activity than the TiO<sub>2</sub> commercial Degussa P25 in both reaction systems, liquid and gas phase. This photocatalysts were obtained by the coupling of microwave assisted method with spray drying process and a subsequent calcination step. TiO<sub>2</sub> photocatalyst were characterized using X-ray diffraction, ultraviolet-visible spectroscopy, photoluminescence spectroscopy, transmission and scanning microscopies to determine the influence of de spray drying process, synthesis and calcination temperature in the morphologic, textural, structural and optical properties. The results show that the TiO<sub>2</sub> powders are constituted by porous microspheres with a greater or less degree of crystallinity and anatase-rutile ratio, as a function of calcination or synthesis temperature. Their photocatalytic properties were evaluated through the toluene photodegradation reaction (gas phase) and acid blue 9 photodegradation reaction (liquid phase). In addition, the photocatalysts stability, sedimentation properties and the acid blue 9 mineralization degree were determined in liquid phase. The results show that the photocatalysts with anatase phase displayed the best results in the acid blue 9 decomposition (liquid phase), while the photocatalysts with anatase-phase ratio showed better results in the toluene photodegradation (gas phase).

## **AGRADECIMIENTOS.**

Primeramente, quiero agradecer a los directores de esta investigación el Dr. José Apolinar Cortés y el Dr. Marcos Fernández García, por su apoyo brindado para realizar este proyecto, por sus consejos, su confianza, y por todo el conocimiento que me compartieron.

También agradezco a mi mesa sinodal: El Dr. Rafael Maya Yescas, el Dr. Juan Zarate Medina, el Dr. Javier Lara Romero, el Dr. Rafael Huirache Acuña los cuales han contribuido a la mejora del presente trabajo mediante sus correcciones y lo han enriquecido con sus diversos puntos de vista.

Quiero agradecer a cada uno de los miembros del grupo de catálisis heterogénea a la Dra. Annia, al Dr. Mario y a la Maestra Olga por el apoyo recibido y los gratos momentos que pase con “vosotros”, durante las estancias que realice en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC en Madrid, España; gracias Marcos por darme la confianza y oportunidad de integrarme al grupo.

Agradezco a todas las personas que de una u otra forma estuvieron conmigo, porque cada una aportó con un granito de arena para la realización de esta tesis; en especial a Paco, Cheque, Chelis, Clau y Omar por su apoyo incondicional, sus consejos, y por siempre estar dispuestos a ayudarme durante toda esta aventura, gracias canas, gracias super-Cheque, gracias compa, gracias jefa y gracias negro. Deseo agradecer a la Maestra Marichuy por tener la paciencia para compartirme de la manera más sencilla su conocimiento de cuestiones físico-matemáticas, gracias Mare.

Agradezco especialmente al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo recibido durante mis tres años y medio de estudios de doctorado ya que sin éste apoyo la realización de ésta investigación hubiera sido imposible.

Del mismo modo, quiero ofrecer un agradecimiento especial a la Red Temática de Bioenergía y a la Red Mexicana de Bioenergía por los apoyos otorgados para la realización de diversas estancias, lo cual me permitió enriquecer el trabajo de sobremanera.

Finalmente agradezco a mi Alma Mater, la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, la cual me abrió las puertas por casi 15 años, durante los cuales me he formado primeramente como Bachiller, luego como Ingeniero, después como Maestro en Ciencias y ahora como Doctor, por lo cual le tengo un profundo respeto y cariño.

## DEDICATORIA

A Dios, por darme la oportunidad de existir así, aquí, ahora y por permitirme lograr esta meta tan importante en mi vida.

A mis padres Veneranda y Rubén, quienes son mi ejemplo a seguir y porque gracias a ustedes estoy donde estoy, gracias por todo su amor, su confianza, sus consejos, su comprensión y su apoyo incondicional en cada paso que he dado en la vida.

A Edalid, porque has sido el pilar principal en todas mis metas; sin tu apoyo, amor, cariño y comprensión no hubiera culminado esta etapa.

A mis hermanos Rubén, Amílcar y Efraín, porque juntos aprendimos a vivir, crecimos como cómplices día a día y somos amigos incondicionales de toda la vida, compartiendo triunfos y fracasos. Gracias por “soportarme”.

A mis niños, Vickita, Rubén, Dania, Camila y Pincito, porque cuando estoy con ustedes lo demás no importa, gracias por esas sonrisas y ese cariño que me tienen.

A mi familia, ustedes queridos tíos, primos y sobrinos, porque de una u otra forma, con su apoyo moral me han incentivado a seguir adelante, a lo largo de toda mi vida.

A todos y cada uno de ustedes les dedico todo el esfuerzo, sacrificio y tiempo que entregué a esta tesis.

# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1. Generalidades.....	1
1.2. Justificación.....	3
1.3. Hipótesis .....	4
1.4. Objetivo General.....	5
1.5. Objetivos Particulares .....	5
<b>CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE .....</b>	<b>6</b>
2.1. Métodos de tratamiento convencionales .....	6
2.2. Procesos de oxidación avanzada .....	7
2.3. Fotocatálisis heterogénea .....	8
2.4. Dióxido de titanio como fotocatalizador .....	9
2.5. Sedimentación .....	16
2.6. Estabilidad del fotocatalizador.....	19
2.7. Eficiencia fotocatalítica .....	20
2.8. Contaminantes modelo.....	21
2.9. Mineralización del colorante AA9.....	22
2.10. Estado del arte.....	24
<b>CAPÍTULO 3.- METODOLOGÍA.....</b>	<b>28</b>
3.1. Síntesis y obtención del dióxido de titanio .....	28
3.2. Caracterización del dióxido de titanio .....	30
3.3. Actividad del dióxido de titanio en fase líquida .....	36
3.4. Actividad del dióxido de titanio en fase gas .....	39
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>43</b>
4.1. Caracterización de los fotocatalizadores .....	43

4.2. Actividad fotocatalítica, conversión de carbono orgánico, reúso, sedimentación y eficiencia cuántica en fase líquida .....	53
4.3. Actividad fotocatalítica y eficiencia cuántica en fase gas .....	65
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>75</b>
<b>CAPÍTULO 6. RECOMENDACIONES .....</b>	<b>76</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>77</b>
<b>APÉNDICE A. ARTÍCULOS PUBLICADOS DURANTE EL DOCTORADO .....</b>	<b>84</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada. ....	7
Tabla 2. Diámetro de partículas individuales ( $d_p$ ), diámetro de los agregados formados en agua conductividad 18m $\square$ (da) y superficie específica de polvos de TiO <sub>2</sub> (Sg) de catalizadores comerciales. ....	12
Tabla 3. Métodos de obtención de TiO <sub>2</sub> , en polvo y soportados. ....	13
Tabla 4. Temperaturas de síntesis, secado, calcinación y nomenclatura de los materiales. ....	30
Tabla 5. Relación Anatasa/Rutilo, Tamaño de cristal, Microtensiones, Parámetros de celda de Anatasa y Rutilo obtenidos de los patrones de difracción. ....	46
Tabla 6. Área superficial específica, volumen y tamaño de poro promedio, densidad y ancho de banda prohibida de los diferentes materiales. ....	47
Tabla 7. Valores del actor de selectividad, flux de radiación, velocidad local volumétrica de absorción de fotones, eficiencia cuántica aparente y eficiencia cuántica real (influencia del factor se selectividad). ....	71

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación. ....	8
Figura 2. Estructuras cristalinas del TiO <sub>2</sub> ; a) Anatasa, b) Rutilo, c) Broquita [2]. ....	9
Figura 3. Efecto del gradiente invertido de temperatura. ....	14
Figura 4. Diagrama de un secador por aspersión. ....	15
<i>Figura 5. Fuerzas que actúan en el movimiento de una partícula. ....</i>	<i>17</i>
Figura 6. Molécula del Azul Ácido 9. ....	21
Figura 7. Molécula del Tolueno. ....	22
Figura 8. Determinación de COT inicial y al final del proceso de fotodegradación del AA9. ....	23
<i>Figura 9. Diagrama general de la síntesis y obtención del dióxido de titanio. ....</i>	<i>28</i>
Figura 10. Esquema del reactor fotocatalítico. 1) Lámpara UV-A, 2) Soporte universal y pinza de tres dedos, 3) Sensor de temperatura, 4) Agitador magnético, 5) Sistema de aireación, 6) Bomba neumática, 7) Placa de agitación, 8) Sistema calentamiento-enfriamiento. ....	37
Figura 11. (A) Esquema del reactor anular multi-lámpara. (B) Vista lateral. (1) Entrada de mezcla gases, (2) salida de gases, (3) lámparas, (4) película de catalizador. ....	39
Figura 12. Patrones de difracción de rayos X de la serie 1-x-SD; A (anatasa) y R (rutilo). ....	43
Figura 13. Patrones de difracción de rayos X de la serie 2-x-SD; A (anatasa) y R (rutilo). ....	44
Figura 14. Patrones de difracción de rayos X de la serie 3-x-SD; A (anatasa) y R (rutilo). ....	45
Figura 15. Imágenes SEM (vista general y detallada) de los fotocatalizadores 3-SD (a,b), 3-600-SD (c,d) y 3-700-SD (e,f). ....	49
Figura 16. Perfiles de distribución de tamaño de partícula de los materiales a) 3-SD, b) 3-600-SD y c) 3-700-SD. ....	50
Figura 17. Imagen TEM (a) y HRTEM (b) del fotocatalizador 3-700-SD. ....	51

Figura 18. Espectros UV-Vis de los materiales de las series 1-x-SD, 2-x-SD y 3-x-SD. .....	52
Figura 19. Espectros de fotoluminiscencia de las series 1-x-SD, 2-x-SD y 3-x-SD a) excitación a 365 nm y b) excitación a 425 nm. ....	53
Figura 20. Perfiles de fotodegradación del colorante AA9 con los fotocatalizadores de la serie 1-x-SD vs Degussa P25.....	54
Figura 21. Perfiles de fotodegradación del colorante AA9 con los fotocatalizadores de la serie 2-x-SD vs Degussa P25.....	55
Figura 22. Perfiles de fotodegradación del colorante AA9 con los fotocatalizadores de la serie 3-x-SD vs Degussa P25.....	56
Figura 23. Constante cinética (k) de pseudo primer orden de la degradación fotocatalítica del colorante AA9. ....	58
Figura 24. COT (%) al final de la fotodegradación del colorante AA9 obtenido con los fotocatalizadores de la serie 3-x-SD y el de referencia P25. ....	59
Figura 25. Tiempo de fotodegradación (completa) del colorante AA9 para los fotocatalizadores de la serie 3-x-SD y el material de referencia Degussa P25 en el experimento de reúsos (R1 a R6). ....	60
Figura 26. Tiempo de sedimentación para los fotocatalizadores de la serie 3-x-SD vs Degussa P25 al final de las fotodegradaciones en las pruebas de reúsos inicial (R1) y final (R6). ....	62
Figura 27. Fotografías de la sedimentación por gravedad una vez finalizado el R6 a las a) 0 horas, b) 2 horas y c) 6 horas. De izquierda a derecha; P25, 3-SD, 3- 600-SD y 3-700-SD. ....	63
Figura 28. Eficiencia cuántica ( $\eta_q$ ) y eficiencia fotónica o aparente ( $\eta_{Ap}$ ) para las muestras 3-SD, 3-600-SD, 3-700-SD y P25.....	64
Figura 29. Velocidad de reacción de la fotodegradación del tolueno con los polvos de la serie 1-x-SD y el de referencia P25.....	66
Figura 30. Velocidad de reacción de la fotodegradación del tolueno con los polvos de la serie 2-x-SD y el de referencia P25.....	67
Figura 31. Velocidad de reacción de la fotodegradación del tolueno con los polvos de la serie 3-x-SD y el de referencia P25.....	68

Figura 32. Selectividad en la fotodegradación del tolueno para los materiales de las diferentes series. ....	69
Figura 33. Valores de eficiencia cuántica real o aparente obtenidos bajo iluminación con luz UV-A de los materiales de la serie 2-x-SD. Los valores se encuentran en función del uso o no de la selectividad. A) vista completa y B) zoom en los valores más pequeños. ....	72
Figura 34. Eficiencia cuántica real de la fotodegradación del tolueno con los materiales de las series 1-x-SD, 2-x-SD y 3-x-SD. ....	73



# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Generalidades

En los últimos años, el crecimiento de la población y el desarrollo industrial a nivel mundial han llevado a la liberación de una gran cantidad de sustancias químicas tóxicas, recalcitrantes y/o coloreadas al medio ambiente. En este sentido, los diferentes compuestos orgánicos generados, utilizados y a su vez desechados por el hombre llegan a convertirse en un grave problema de contaminación ambiental y de salud, impactando de manera diferente en función de sus propiedades.

Los compuestos orgánicos volátiles (VOC's) son un grupo de productos orgánicos que se caracterizan por su fácil evaporación a temperatura ambiente. Algunos ejemplos de fuentes y procesos específicos que comúnmente emiten altos niveles de VOC's incluyen gas de ventilación, técnicas de separación de agua, aguas residuales industriales, procesos discontinuos, refinación de petróleo, procesamiento de gas natural, procesos petroquímicos y pinturas [1]. Esto conlleva a tener gran variedad de sustancias contaminantes de distinta naturaleza tal es el caso de los hidrocarburos halogenados, alcoholes, aldehídos, compuestos aromáticos, alcanos, cetonas, olefinas, éteres, ésteres, parafinas, compuestos que contienen azufre, entre otros. La rápida urbanización e industrialización a nivel mundial han contribuido directamente al incremento en las emisiones de los VOC's y, además de ser considerados como los principales contribuyentes en la contaminación del aire, han sido identificados como responsables del agotamiento del ozono estratosférico, la formación de ozono troposférico, la formación de smog, el cambio climático, la toxicidad de la atmósfera, el síndrome del edificio enfermo y efectos cancerígenos en los seres humanos [2, 3].

Los colorantes por su parte, son una familia de contaminantes de origen orgánico solubles en agua, que tienen la capacidad de teñir y dar un nuevo color a un tejido, alimento, cosméticos, fibra, etc. Estos pueden ser de origen natural o sintético y se clasifican principalmente en función de su estructura, fuente o color; dependiendo de los grupos cromóforos presentes en la estructura, agrupándose en: colorantes acridina, colorantes azo, colorantes de arilmetano, colorantes de antraquinona, colorantes nitro, colorantes de xanteno y colorantes quinina-amina, entre otros. Anualmente se producen en el orden de 700,000 toneladas de estos compuestos

## CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

---

orgánicos a nivel mundial [4] siendo la industria textil, celulosa, papelera, y curtidora las principales consumidoras de estos tintes [5]. Específicamente en la industria textil se utilizan cerca de 10 000 diferentes tipos de colorantes [6] y del 1-20% de la producción total mundial de colorantes se pierde durante el proceso de teñido y se libera en los efluentes [7]. Este tipo de sustancias además de contribuir a la contaminación no estética y la eutrofización de los ambientes acuáticos son también tóxicos, carcinógenos y / o mutagénicos.

Desafortunadamente la contribución al deterioro del medio ambiente en las corrientes de aire (VOC's) y en aguas residuales (colorantes) por este tipo sustancias va en aumento. En respuesta a esta problemática, las regulaciones y leyes ambientales se han vuelto cada vez más estrictas [8], lo que ha llevado a la implementación y el uso de tratamientos alternativos más eficientes que los convencionales.

En este contexto, los procesos de oxidación avanzada (POA's) particularmente la fotocatalisis heterogénea, ha demostrado ser una técnica eficaz para la descomposición de este tipo de moléculas, basando su efectividad en la generación de especies reactivas de oxígeno, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ), mediante el uso de semiconductores "altamente activos" [8-10]. De los diferentes semiconductores que existen en la naturaleza el  $\text{TiO}_2$  es el material más estudiado debido a su resistencia a la fotocorrosión y a la elevada actividad que ha presentado respecto a otros fotocatalizadores, en las distintas reacciones de degradación donde ha sido utilizado.

El dióxido de titanio puede ser obtenido ya sea en polvo o como material soportado principalmente por dos formas, una de ellas es de manera comercial y la otra mediante procesamiento en laboratorio. En este último caso, el procesamiento del  $\text{TiO}_2$  puede ser dividido en tres etapas: la síntesis, el secado y el tratamiento térmico del material. Para llevar a cabo la primer etapa, existen diversos métodos de síntesis dentro de los cuales destacan el método sol-gel, el método solvotérmico, el método hidrotérmico y recientemente el método vía microondas, donde han sido utilizados diversos precursores (sales orgánicas, sales inorgánicas, alcoholóxidos metálicos) para la formación de la titania. En la segunda etapa, el secado en horno a temperaturas en el orden de los  $100^\circ \text{C}$  es el proceso que normalmente se utiliza para secar el material; otro proceso que en los últimos años se ha venido utilizando para la obtención de polvos con tamaño y morfología controlada es el secado por

aspersión. La tercer etapa se realiza con la finalidad de obtener TiO<sub>2</sub> cristalino (fase anatasa), elevar la cristalinidad u obtener una relación de fases anatasa-rutilo en el material. Tal como ha sido reportado previamente, cada una de estas etapas condicionan las propiedades morfológicas, ópticas, estructurales y texturales del material y en consecuencia las propiedades fotocatalíticas del mismo [10-14].

### 1.2. Justificación

A pesar de que se han obtenido resultados prometedores con la fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio, tanto a nivel laboratorio como a nivel piloto, su aplicación a escala industrial no se ha logrado por diversas problemáticas tales como, alto costo de síntesis, desactivación del fotocatalizador, alto costo de degradación de contaminantes (diseño del reactor fotocatalítico, consumo energético, inestabilidad del catalizador, recuperación del catalizador).

Por un lado, la disminución de la actividad fotocatalítica provocada por los efectos de recombinación del par electrón-hueco es uno de los problemas que generan bajos rendimientos en las reacciones de descomposición de los contaminantes. Por otra parte, la recuperación del fotocatalizador una vez terminado el proceso de remoción de los contaminantes en fase líquida, es otro factor que complica la aplicación a escala real de la fotocatalisis.

Dentro de las principales estrategias utilizadas para incrementar la actividad del catalizador se encuentran: dopaje o impurificación estructural, modificaciones superficiales y sensibilización de la Titania. En el caso del dopaje, se han empleado diferentes sustancias, tales como metales de transición (V, Cr, Fe, o Mo) [15-18], metales nobles (Pt, Pd, Au, Ag)[19-22], otro tipo de metales (Al, Ga, In, Sn, Pb, Bi) [23-25] y elementos no-metálicos (N, I, B, Cl, F, S, P y C) [26-29]. Para la modificación superficial, esta se ha realizado principalmente mediante las siguiente formas; el uso de sustancias donadoras o aceptores de electrones (dopamina, catecol, ácido carboxílico y ácido salicílico) [30, 31], el depósito de óxidos altamente dieléctricos (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [32] y de nanoclúster de metales nobles (Pt y Au) [21]. Mientras que para la sensibilización esta se ha hecho mediante; la hibridación con polímeros conjugados (polianilina, polipirrol, alcohol polivinílico y sus derivados) [33-35] y la combinación con diferentes semiconductores como CdS, PbS, CdSe y PbSe [36-39]. Aún y cuando algunas de estas estrategias han permitido obtener materiales modificados con propiedades fotocatalíticas prometedoras, se han

encontrado algunos inconvenientes tales como el elevado costo de la modificación y la inestabilidad térmica y por estrés oxidativo, que limitan su uso a escalas mayores. Por tal motivo, la obtención de una Titania pura altamente activa sin modificaciones costosas aparece como una tarea importante en el campo de la fotocatalisis, considerando el uso de la definición de eficiencia o rendimiento cuántico como parámetro descriptor del proceso.

Por otra parte, para la recuperación del material sólido se han desarrollado estrategias de investigación que contemplan principalmente la inmovilización del catalizador [40, 41] y la adición de sustancias para favorecer la coagulación/floculación del catalizador [42]. Si bien la aplicación del primer caso evitaría la etapa de recuperación, esta se encuentra limitada por la disminución del área activa disponible para las fotodegradaciones, mientras que en el segundo caso el uso de productos químicos adicionales, incrementa el costo del proceso, así como la cantidad de contaminantes liberados al medio ambiente y la probable obstrucción de los sitios activos del catalizador [43, 44]. Otros métodos de separación utilizados para la recuperación del catalizador son la ultrafiltración y la ultracentrifugación [45, 46], los cuales son incosteables a nivel industrial por el volumen manejado de aguas residuales. Una alternativa conveniente a esta problemática podría ser la obtención de micro-esferas de  $\text{TiO}_2$  que puedan ser separadas fácilmente por gravedad, preservando las propiedades fotocatalíticas otorgadas por el método de síntesis. En este sentido y considerando que las propiedades fotocatalíticas de los materiales dependen en gran medida del método de preparación, la síntesis asistida vía microondas es una técnica relativamente novedosa que permite la obtención de materiales en tiempos cortos, con propiedades y características únicas, que aunado al proceso de secado por aspersion que permite controlar el tamaño de aglomerados, son una opción que en conjunto pueden resolver las limitaciones de la actividad fotocatalítica y la recuperación del propio catalizador.

### **1.3. Hipótesis**

El acoplamiento de la síntesis vía microondas con el proceso de secado por aspersion permitirá obtener dióxido de titanio puro con mayor actividad fotocatalítica y mejores propiedades de sedimentación, que el dióxido de titanio comercial Degussa P25 en la degradación de contaminantes orgánicos en fase líquida y en fase gas.

### **1.4. Objetivo General**

Evaluar las propiedades fotocatalíticas y de sedimentabilidad del dióxido de titanio obtenido mediante el acoplamiento del método de síntesis vía microondas con el proceso de secado por aspersión.

### **1.5. Objetivos Particulares**

- ❖ Determinar las propiedades estructurales, morfológicas y texturales de los diferentes materiales de dióxido de titanio obtenidos.
- ❖ Evaluar la actividad y eficiencia fotocatalítica de los diferentes materiales obtenidos en la reacción de fotodegradación del colorante AA9 utilizando luz UV-A.
- ❖ Determinar el grado de mineralización del colorante AA9 con los diferentes materiales obtenidos en fase líquida.
- ❖ Evaluar la estabilidad del dióxido de titanio en fase líquida mediante un ensayo de reúsos, operando el sistema de reacción en modo semicontinuo.
- ❖ Evaluar la sedimentabilidad de los polvos de Titania obtenidos, una vez terminado el proceso de fotodegradación.
- ❖ Evaluar la fotoactividad y los parámetros de eficiencia fotocatalítica de los diferentes materiales sintetizados en la reacción de fotodegradación del tolueno en fase gas utilizando luz UV.

# CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

El presente capítulo consta de diez secciones, las primeras nueve proporcionan información y conceptos básicos para la comprensión de los Capítulos 3 y 4 (Metodología y Resultados y discusión). La última sección se conforma del Estado del arte del trabajo; es decir, trabajos previos que sirven de sustento para el desarrollo del presente trabajo.

## 2.1. Métodos de tratamiento convencionales

### 2.1.1. *Remoción de Colorantes*

Los métodos de tratamiento convencionales (biológicos, físicos y/o químicos) que se utilizan para la eliminación de colorantes a nivel industrial consideran solamente la decoloración o remoción del contaminante, mas no su descomposición. Una de las principales tecnologías biológicas utilizada para la descomposición de colorantes es la biodegradación, sin embargo, además de ser un proceso demasiado lento, es sensible a numerosos factores ambientales y produce resultados impredecibles debido a la variedad de subproductos generados. La adsorción por su parte, es una de las técnicas físicas más eficiente para el tratamiento de aguas coloreadas, sin embargo, no es destructiva ya que solamente transfiere el colorante a otra fase o lugar, dando origen a un contaminante secundario que necesita ser tratado adicionalmente. Dentro de los tratamientos químicos que se utilizan frecuentemente para la remoción de tintes se encuentra la coagulación/floculación; no obstante, esta técnica además de requerir grandes cantidades de sustancias químicas genera lodos que necesitan ser tratados [5, 42, 47].

### 2.1.2. *Remoción de Compuestos orgánicos volátiles (VOC's)*

Las tecnologías desarrolladas para el tratamiento de VOC's se basan principalmente en separación o destrucción de los contaminantes. Dentro de las técnicas que comúnmente se utilizan para separación, se encuentran la adsorción con carbón activado, o con adsorbentes poliméricos, o con zeolitas que solo transfieren el contaminante de un medio (fase gas) a otro (fase sólida) en lugar de destruirlos. Como alternativa biológica se encuentra la biofiltración, que es un proceso inestable,

lento y costoso. Como ejemplos de técnicas para la destrucción se encuentran la oxidación térmica, que es poco amigable con el medio ambiente ya que requiere de altas temperaturas (200° C-1200° C), y que si no se controla adecuadamente puede generar subproductos indeseables como dioxinas o monóxido de carbono [3, 48, 49].

## 2.2. Procesos de oxidación avanzada

Una alternativa a las limitaciones que presentan los métodos de tratamiento convencionales en la descomposición de compuestos orgánicos tóxicos, persistentes y no biodegradables, son los procesos de oxidación avanzada (POA's) [8, 50-52]. Los POA's son procesos que se caracterizan por ser no selectivos, y pueden llevar a cabo la transformación química del contaminante hasta su mineralización; se basan en la generación y uso de especies altamente oxidantes, principalmente el radical hidroxilo (HO<sup>•</sup>), debido a que exhibe un potencial de oxidación de 2.8 eV [53-55].

Las técnicas de tratamiento que forman parte de los procesos de oxidación pueden ser clasificadas en tecnologías fotoquímicas y no-fotoquímicas, en función del uso o no de energía fotónica externa para la generación del radical hidroxilo (Tabla 1).

Tabla 1. Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada.

PROCESOS NO FOTOQUÍMICOS	PROCESOS FOTOQUÍMICOS
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ozonización medio alcalino (O<sub>3</sub>/OH<sup>-</sup>)</li> <li>• Ozonización con peróxido de hidrógeno (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</li> <li>• Procesos Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</li> <li>• Oxidación Electroquímica</li> <li>• Radiólisis y tratamiento con haces de electrones</li> <li>• Descarga electrohidráulica - Ultrasonido</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxidación en agua sub/ y supercrítica</li> <li>• Procesos fotoquímicos</li> <li>• Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)</li> <li>• UV/peróxido de hidrógeno</li> <li>• UV/O<sub>3</sub></li> <li>• Foto- Fenton y relacionadas</li> <li>• Fotocatálisis heterogénea</li> </ul>

Las tecnologías no-fotoquímicas más estudiadas son la ozonización con peróxido de hidrogeno (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), reactivo fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>), y electro-fenton; mientras que en las tecnologías fotoquímicas se encuentran fotólisis del agua, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>, Fotofenton, y la fotocatalisis heterogénea [53, 54].

### 2.3. Fotocatálisis heterogénea

Entre las tecnologías POA's que existen actualmente, la fotocatalisis heterogénea ha demostrado ser una herramienta eficaz para la degradación de contaminantes orgánicos acuáticos y atmosféricos [8, 56, 57]. Este proceso se basa en la aceleración de una reacción por la absorción directa o indirecta de energía radiante (solar o artificial) sobre un sólido semiconductor (Figura 1). De esta forma, por cada fotón que incide sobre el material semiconductor, se promueve que un electrón de la banda de valencia migre a la banda de conducción (Figura 1, paso a), generando así un exceso de electrones en la banda de conducción ( $e^-_{BC}$ ) y huecos positivos en la banda de valencia ( $h^+_{BV}$ ); en seguida los pares electrón-hueco migran a la superficie y reaccionan con especies adsorbidas (Figura 1, pasos c y d). En la región de la interfase entre el sólido excitado y el fluido es donde se llevan a cabo las reacciones de destrucción de los contaminantes [58].

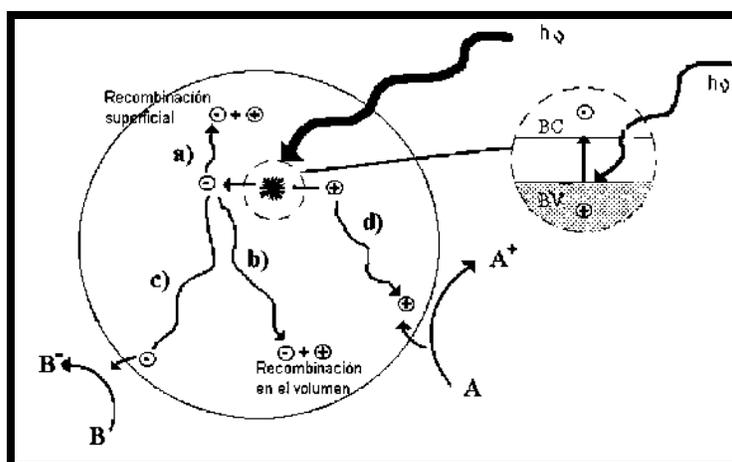


Figura 1. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.

En resumen, el proceso de fotocatalisis comúnmente implica los siguientes pasos [59]:

1. Los semiconductores absorben fotones y generan pares electrón-hueco.
2. Los pares electrón-hueco fotoinducidos se separan en electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia.
3. A continuación, los pares electrón/hueco migran a los sitios activos de la superficie de las partículas.

4. Finalmente, la descomposición de los contaminantes puede llevarse a cabo en la superficie del semiconductor o por la liberación de las especies altamente oxidantes.

## 2.4. Dióxido de titanio como fotocatalizador

De la amplia gama de semiconductores que existen en el mundo ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ , entre otros), el dióxido de titanio o “titania” ( $\text{TiO}_2$ ) es el fotocatalizador más estudiado y utilizado en fotocatálisis heterogénea debido a su estabilidad química, superhidrofilicidad, larga durabilidad, no toxicidad, bajo costo y alta actividad fotocatalítica en la descomposición de compuestos recalcitrantes [4, 60-63]. Este es un material que presenta polimorfismo que se refleja principalmente en tres fases diferentes: anatasa (tetragonal), broquita (ortorrómbica) y rutilo (tetragonal) (Figura 2). Las tres formas están basadas en términos de octaedros y de acuerdo a su acomodo se forman las estructuras correspondientes; así para la fase anatasa los octaedros están unidos por los vértices (Figura 2.a), mientras que para la fase rutilo los octaedros se encuentran unidos por las aristas (Figura 2.b) y la fase broquita se caracteriza por la unión de ambos, vértices y aristas (Figura 2.c). Las tres formas cristalográficas poseen la misma composición química; sin embargo, la aplicación del  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador depende fundamentalmente de la estructura cristalina, índice de refracción, densidad, tamaño de partícula, morfología y reactividad fotoquímica [12-14, 64]. Debido a esto en fotocatálisis heterogénea, las fases cristalinas más utilizadas del dióxido de titanio son anatasa y rutilo.

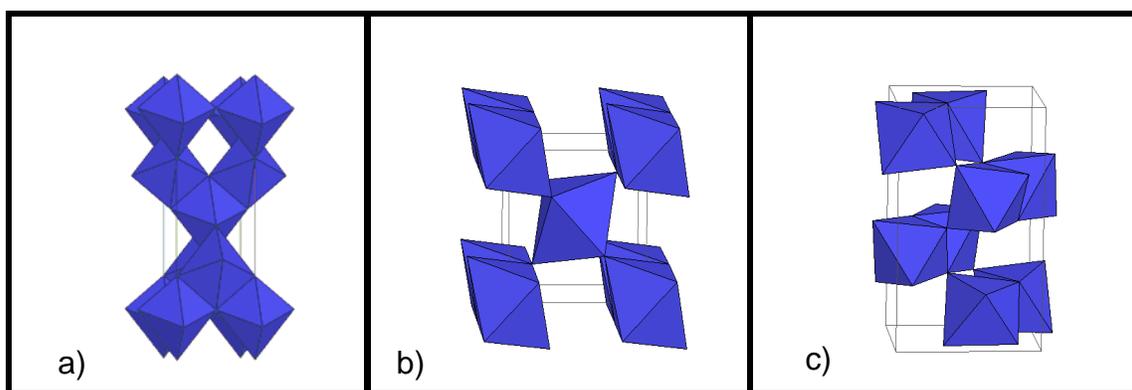


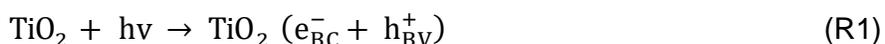
Figura 2. Estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$ ; a) Anatasa, b) Rutilo, c) Broquita [2].

Para poder activar el material, es necesario superar la energía de banda prohibida (band-gap), que para el caso de la Anatasa es 3.2 eV mientras que para el rutilo es

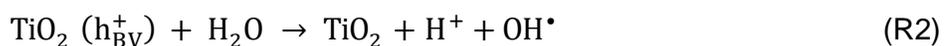
de 3.0 eV [65]. Con base en el espectro electromagnético, la fase anatasa necesita la incidencia de fotones de alta energía, ultravioleta cercano, o sea longitudes de onda entre 400 nm y 320 nm, para generar pares hueco-electrón. La fase rutilo se puede activar con fotones con energías en el intervalo visible, o sea >400 nm. Cabe notar que aunque se necesita de mayor energía para la activación de la fase anatasa, por lo general esta presenta mayor actividad fotocatalítica que el rutilo, esto se atribuye a que presenta mayor densidad de estados localizados (defectos estructurales y vacancias de oxígeno), provocando que se incremente la cantidad de radicales OH<sup>-</sup> adsorbidos en su superficie, y que el proceso de recombinación de los portadores de carga sea más lento con respecto al rutilo [66-69].

A pesar de que la mayoría de las investigaciones reportadas en literatura afirman que la fase anatasa es más fotoactiva para aplicaciones ambientales (tratamiento de aguas residuales y purificación de aire), hoy en día es ampliamente reconocido que la combinación adecuada de las fases rutilo (10-30 %) y anatasa (90-70%) exhibe un mejor comportamiento fotocatalítico que cualquiera de las fases puras [70-74]. Comercialmente, el catalizador comercial Degussa P25 (considerado como el fotocatalizador referencia por los diversos grupos de investigación) tiene una composición en peso de anatasa 70%-80% y de rutilo 30%-20%. Su alta actividad fotocatalítica es atribuida al efecto sinérgico que se da en la interfase anatasa-rutilo por la diferencia de sus bandas de conducción, que provoca que la transferencia de carga de una fase a otra haga posible reducir la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados [71, 75, 76].

A continuación, se presentan las reacciones más relevantes que ocurren en la superficie del semiconductor una vez que este es irradiado [77-81]. Cuando la energía incide sobre la superficie del catalizador se genera el par electrón-hueco (R1):

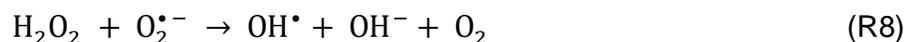
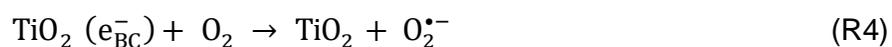


A su vez, la acción del hueco positivo en la banda de valencia al entrar en contacto ya sea con el agua quimisorbida o con la de la solución genera el radical OH<sup>\*</sup> (R2 y R3).

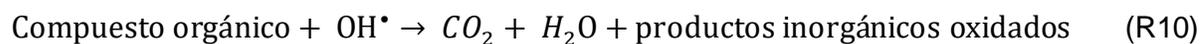
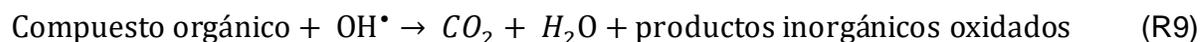




El exceso de electrones en la banda de conducción provoca una reacción con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido (R2), que a su vez genera otras reacciones para la formación del radical hidroperoxil ( $\text{HO}_2^\bullet$ , R5) y peróxido de hidrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , R6). El  $\text{HO}_2^\bullet$  reacciona con los electrones en la banda de conducción y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  con los huecos positivos para generar también el radical  $\text{OH}^\bullet$  (R7 y R8 respectivamente).



Por último, además de que el  $\text{OH}^\bullet$  lleva a cabo la degradación de los compuestos orgánicos (R9), otros portadores de carga pueden interactuar directamente con la molécula contaminante (R10 y R11).



Aunque visualizando las reacciones anteriormente expuestas se puede explicar la mayoría de las reacciones de fotodegradación en fase líquida y fase gas, éstas no toman en cuenta los compuestos intermediarios formados entre las reacciones y sus efectos en el desempeño fotocatalítico del semiconductor.

La principal ventaja de la fotocatalisis heterogénea utilizando  $\text{TiO}_2$  es su naturaleza destructiva inherente, que usualmente conduce a la mineralización completa de los contaminantes hasta sustancias no tóxicas como  $\text{CO}_2$ , agua, y sustancias inorgánicas oxidadas. Sin embargo, una de las principales limitantes de este catalizador es la rápida recombinación de los pares electrón-hueco que se presenta durante el proceso; en consecuencia, existe una considerable reducción en la actividad fotocatalítica, disminuyendo la velocidad de degradación de los contaminantes.

### 2.4.1. Obtención del $\text{TiO}_2$

El  $\text{TiO}_2$  se puede obtener de varias formas, una de ellas consiste en la explotación de fuentes minerales naturales extrayéndose directamente, o bien, realizar algún tratamiento químico a una materia prima (p. ej. ilmenita) para obtenerlo como  $\text{TiO}_2$ . Existen proveedores de que ofrecen el mismo producto comercial con diferentes características físicas (Tabla 2), destaca la amplia gama con la cual puede encontrarse el  $\text{TiO}_2$  en sus diámetros de partícula y área superficial [82].

*Tabla 2. Diámetro de partículas individuales ( $d_p$ ), diámetro de los agregados formados en agua conductividad  $18\text{m}\Omega$  ( $d_a$ ) y superficie específica de polvos de  $\text{TiO}_2$  ( $S_g$ ) de catalizadores comerciales.*

Proveedor	$D_p$ (nm)	$d_a$ (nm)	$S_g$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
<b>Aldrich</b>	150-200	300	9.6
<b>Merck</b>	100-200	300	10
<b>Fisher</b>	100-300	400	8.0
<b>Fluka</b>	100-400	370	9.2
<b>Degussa</b>	30-90	700	48
<b>Hombikat</b>	80-100	900	352

Por otra parte, si el material se requiere con características muy específicas, éste puede obtenerse en el laboratorio por síntesis [83]. Los métodos de síntesis suelen dividirse en dos tipos (Tabla 3), los no soportados (que se refieren prácticamente a la obtención de polvos), y los soportados (que consisten en la obtención de delgadas películas cerámicas sobre un material de soporte) [84].

Tabla 3. Métodos de obtención de  $TiO_2$ , en polvo y soportados.

Preparación de polvos.	Materiales soportados.
<p>Métodos en fase vapor</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxidación en llama</li> <li>• Plasma</li> <li>• Haz de electrones</li> <li>• Aerosoles</li> </ul> <p>Métodos en solución</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sol-gel</li> <li>• Solvotérmico</li> <li>• Hidrotérmico</li> </ul>	<p>Preparación de películas</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Suspensiones de <math>TiO_2</math> prefabricados (STPF)</li> <li>• Suspensiones preparadas por sol-gel                             <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Dip, Slip y Spin-coating</li> </ul> </li> <li>• Métodos en fase vapor                             <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Sputtering</li> <li>○ CVD</li> </ul> </li> </ul>

El método de preparación Sol-Gel ha sido exhaustivamente investigado desde que fue desarrollado a finales de 1800, y es ampliamente utilizado para la obtención de  $TiO_2$  en polvo. En la síntesis se parte de una solución química, o sol, que actúa como precursor de una red integrada, ya sea de partículas discretas o de una red de polímeros. Los precursores típicos del proceso sol-gel son alcóxidos metálicos y sales metálicas, que experimentan reacciones de hidrólisis y poli condensación para formar una dispersión coloidal, que luego de una polimerización lenta forma un gel; sin embargo, el tiempo empleado para la obtención del  $TiO_2$  es relativamente largo (desde horas hasta días).

Otra técnica utilizada para la preparación de Titania es la síntesis hidrotérmica, siguiendo reacciones heterogéneas en medio acuoso, por encima de  $100^\circ C$ ; el objetivo de esta técnica es hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales (p. ej. sílice, aluminosilicatos, titanatos, o sulfuros) [85]. El método hidrotérmico juega un papel claro en la determinación de las microestructuras de  $TiO_2$ , convencionalmente este procedimiento de síntesis implica trabajar a temperaturas moderadamente elevadas ( $<200^\circ C$ ) y altas presiones, para la obtención de las estructuras deseadas; sin embargo, al igual que en el método Sol-Gel, se utilizan largos periodos de tiempo (aprox. 24 horas) para la obtención de los materiales.

#### 2.4.2. Síntesis asistida por microondas

Una de las ventajas de utilizar la síntesis asistida por microondas deriva del fenómeno llamado "gradiente invertido de temperatura", con el cual el calentamiento de la mezcla reaccionante se lleva a cabo del centro de la solución hacia las paredes

del recipiente que la contiene (Figura 3). El calentamiento interno eficiente, como consecuencia de la irradiación directa de la energía de microondas con las moléculas (solventes, reactivos y catalizadores) permite disminuir los tiempos de síntesis, reproducibilidad en los resultados, mayores rendimientos y materiales con propiedades específicas [86-88]. Dicho fenómeno, generado por la interacción de la componente eléctrica de las microondas con la materia de la mezcla reaccionante, sigue dos mecanismos:

- Rotación dipolar- Las moléculas con estructura dipolar (p. ej. agua) tratan de alinearse con el campo fluctuante de las microondas, provocando movimiento y fricción molecular, elevando la temperatura del sistema.
- Conductancia iónica.- Mediante oscilación de los constituyentes iónicos se provocan colisiones entre moléculas y átomos, generando movimiento, fricción y por tanto calor [89].

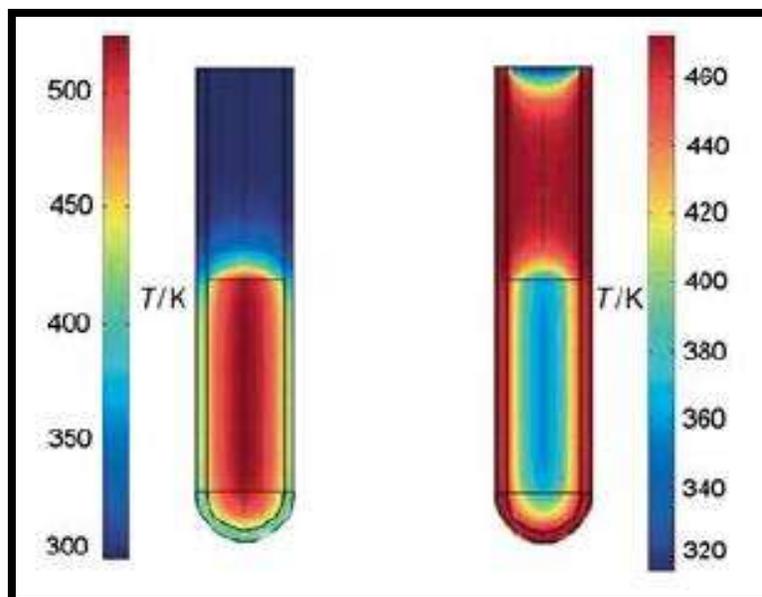


Figura 3. Efecto del gradiente invertido de temperatura.

### 2.4.3. Secado por aspersión

El secado por aspersión (pulverización o atomizado) es un proceso ampliamente utilizado en la industria de alimentos, de fertilizantes y farmacéutica, ya que permite obtener productos con propiedades físicas y químicas definidas. En el proceso de secado por aspersión, una suspensión se alimenta, mediante bombeo y aire presurizado, a través de una boquilla atomizadora a la cámara de secado donde el

líquido es evaporado y las gotitas atomizadas se convierten en polvos secos. La separación de los polvos se realiza mediante un sistema de extracción acoplado a un ciclón, lo que permite por un lado mantener la temperatura en la cámara de secado y a su vez la recuperación de los polvos (Figura 4)

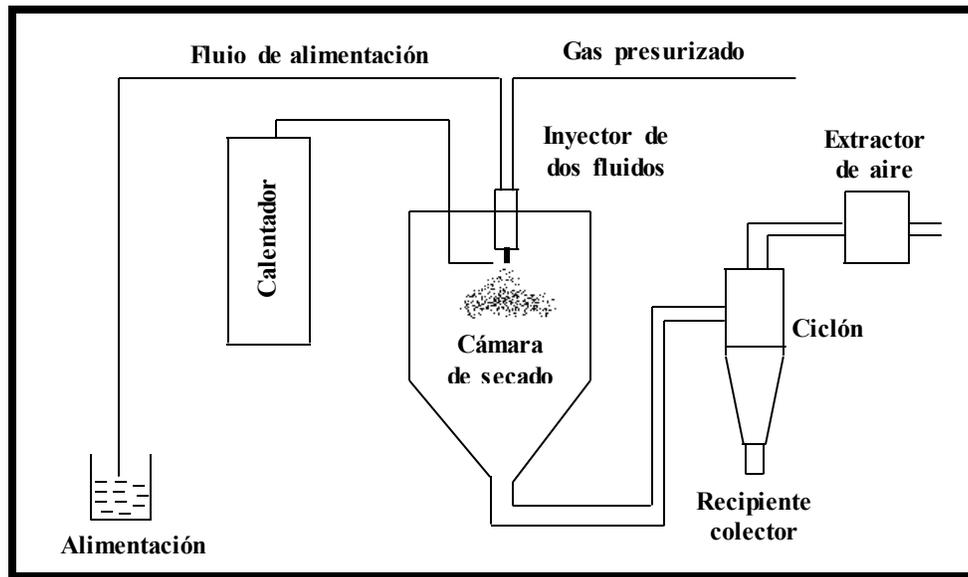


Figura 4. Diagrama de un secador por aspersión.

El funcionamiento de este proceso de secado se basa principalmente en cinco pasos:

- 1.- Concentración de la alimentación. La materia prima se concentra normalmente antes de su introducción en el secador por aspersión.
- 2.- Atomización. Genera el tamaño óptimo para la evaporación a un producto seco que tiene las características deseadas.
- 3.- Contacto aire-gota. En la cámara, el líquido atomizado se pone en contacto con el aire o gas caliente, dando como resultado la evaporación de aproximadamente el 95% del agua contenida en las gotas, en segundos.
- 4.- Secado de gotas. La evaporación de la humedad tiene lugar en dos etapas:
  - i) durante la primera etapa, hay suficiente humedad en la gota para reemplazar el líquido evaporado de la superficie y la evaporación se lleva a cabo a velocidad relativamente constante, y ii) la segunda etapa comienza cuando ya no hay suficiente humedad para mantener condiciones de saturación en la superficie de la gota, formando una capa seca.

5.- Separación. En esta etapa se pueden utilizar ciclones, filtros de bolsas y precipitadores electrostáticos para la recuperación de los polvos. El producto seco puede estar en forma de polvos, gránulos o aglomerados con morfología y tamaño controlado, los cuales dependen de las propiedades físicas y químicas de la alimentación, del diseño del secador y de las propiedades finales deseadas del polvo.

### **2.5. Sedimentación**

Tal como previamente se señaló, el uso del proceso de secado por aspersion es con la finalidad de obtener dióxido de titanio con tamaño micrométrico que sedimente fácilmente por gravedad, por tal motivo, en este apartado se presenta el fundamento teórico de dicha operación unitaria.

La sedimentación es un proceso que permite separar las partículas sólidas suspendidas de un líquido mediante la acción de la gravedad, la condición necesaria para ello es que la densidad del sólido sea mayor que la del fluido y que el tamaño del aglomerado sea lo suficientemente grande para que la partícula se desestabilice. Cuando se produce sedimentación de una suspensión de partículas, el resultado final siempre será un fluido clarificado y un lodo de con elevado porcentaje de sólidos [90].

Las partículas en suspensión sedimentan en diferente forma, basada en la concentración y tendencia de interacción de las partículas, existen cuatro tipos de sedimentación:

- Sedimentación tipo 1 o de partículas discretas.
- Sedimentación tipo 2 o de partículas floculantes.
- Sedimentación tipo 3 o por zona.
- Sedimentación tipo 4 o por compresión.

#### **2.5.1. Sedimentación de partículas discretas**

En la sedimentación de partículas discretas, estas no interaccionan con otras partículas por lo que sedimentan de manera individual. En general son sólidos en suspensión cuyo tamaño de partícula es relativamente grande y en suspensiones con baja concentración de sólidos. La velocidad de las partículas viene dada por la expresión de Newton y es función de su tamaño y densidad.

### **2.5.2. Sedimentación de partículas floculantes**

La sedimentación floculante tiene lugar cuando las partículas a bajas concentraciones (pero mayores que la concentración en la sedimentación discreta) interaccionan entre sí, favoreciendo con ello la aglomeración de las partículas y la formación de flóculos de mayor tamaño. La velocidad de sedimentación al ser función del tamaño de partícula aumenta de manera progresiva con la concentración.

### **2.5.3. Sedimentación por zona**

En la sedimentación por zona la concentración de sólidos llega a ser tan alta que los flóculos interaccionan entre sí y entorpecen la sedimentación de partículas vecinas, de tal forma que la posición de una partícula respecto a otra permanece prácticamente constante, sedimentando todas las partículas como zona o unidad formando una interfase sólido-líquido en la parte superior de la masa que sedimenta.

### **2.5.4. Sedimentación por compresión**

En la sedimentación por compresión las partículas están concentradas hasta el punto de que el desplazamiento de las mismas se traduce en un efecto de compresión, es decir, las partículas se adhieren entre sí y la masa sedimenta en bloque, cuanto mayor sea la compresión menor será el volumen de lodos que se obtengan.

### **2.5.5. Teoría del movimiento de partículas a través de un fluido**

Durante el movimiento de una partícula en un fluido hay tres fuerzas que actúan sobre los cuerpos como se aprecia en la Figura 5.

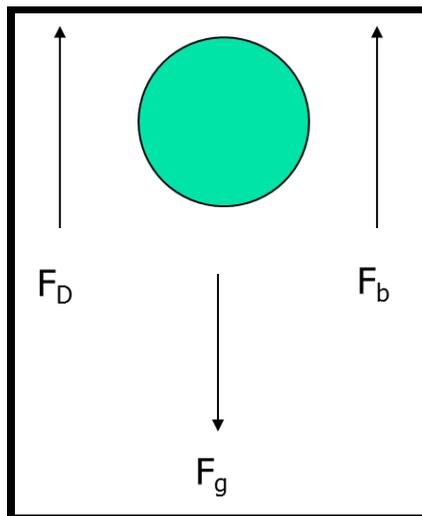


Figura 5. Fuerzas que actúan en el movimiento de una partícula.

La fuerza de gravedad ( $F_g$ ) que actúa hacia abajo (Ecuación 1).

$$F_g = m g \quad (1)$$

La fuerza de flotación ( $F_b$ ) que actúa hacia arriba (Ecuación 2).

$$F_b = \frac{m g \rho}{\rho_p} \quad (2)$$

La fuerza de arrastre ( $F_D$ ) que actúa hacia arriba (Ecuación 3).

$$F_D = C_D \frac{v^2}{2} \rho A \quad (3)$$

Donde  $m$  es la masa de la partícula,  $g$  es la aceleración de la gravedad,  $\rho$  es la densidad del fluido,  $\rho_p$  es la densidad de la partícula,  $C_D$  es el coeficiente de arrastre  $\frac{v^2}{2}$  es la carga velocidad y  $A$  el área de la partícula.

Al hacer un balance de fuerzas, considerando que estas se encuentran en equilibrio y que las partículas son esféricas, la velocidad de sedimentación de la partícula ( $v_t$ ) es determinada por la Ecuación 4.

$$v_t = \sqrt{\frac{4 g}{3 C_D} \left( \frac{\rho_p - \rho}{\rho} \right) D_p} \quad (4)$$

Como  $C_D$  es función del número de Reynolds ( $Re$ ), en la región de flujo laminar o régimen de Stokes ( $Re < 1$ )

$$C_D = \frac{24}{Re} = \frac{24 \mu}{D_p v \rho} \quad (5)$$

Al sustituir el valor de  $C_D$  en la ecuación de velocidad de sedimentación (Ecuación 4), se obtiene la Ley de Stokes para determinar la velocidad de sedimentación de partículas en flujo laminar (Ecuación 6)

$$v_t = \frac{g}{18\mu} (\rho_p - \rho) D_p^2 \quad (6)$$

Donde  $\mu$  es la viscosidad del fluido y  $D_p$  el diámetro de partícula. Por lo tanto, para determinar la velocidad de sedimentación terminal se puede hacer mediante la ecuación general de sedimentación (Ecuación 4) si se desconoce el régimen de sedimentación y mediante la ley de Stokes (Ecuación 6) si se sabe que las partículas sedimentan en régimen laminar.

### **2.6. Estabilidad del fotocatalizador**

La desactivación del catalizador es un tema fundamental en las reacciones fotocatalíticas, en catálisis es siempre deseable que la actividad catalítica perdure en el tiempo, ya que la posibilidad de que la superficie del catalizador se envenene, con la consecuente pérdida de actividad del mismo, incide negativamente en el rendimiento de las reacciones. Este envenenamiento, normalmente es causado por la quimisorción de compuestos del mismo proceso o subproductos de la reacción que se lleva a cabo, los cuales bloquean o modifican los sitios activos en el catalizador afectando su estabilidad química. Los “venenos” pueden clasificarse de acuerdo a las siguientes características:

- a) Moléculas con un hetero-átomo reactivo hacia los sitios activos; uno de los más comunes es el azufre.
- b) Moléculas con múltiples enlaces que pueden actuar como posibles venenos; por ejemplo, hidrocarburos insaturados.
- c) Compuestos metálicos.

La fuerza de enlace entre el veneno y el catalizador puede ser relativamente débil, o excepcionalmente fuerte. En este último caso, el envenenamiento conduce a una pérdida de actividad irreversible.

En el caso del dióxido de titanio, una manera indirecta de apreciar (mas no de determinar) el envenenamiento de su superficie es mediante ensayos de reúsos tal como ha sido reportado previamente [91, 92], atribuyendo la disminución de la actividad fotocatalítica del material, al envenenamiento causado por la adsorción de subproductos de la reacción en la superficie del dióxido de titanio.

### 2.7. Eficiencia fotocatalítica

En la literatura se encuentran reportados gran cantidad de estudios fotocatalíticos que, en su mayoría, carecen de especificaciones respecto a la eficiencia fotocatalítica. En este sentido, no es posible realizar comparaciones entre materiales semiconductores y las diferentes configuraciones de los reactores fotocatalíticos. La falta de estos datos relevantes dificulta el progreso científico y tecnológico, desdibujando los desafíos de la ingeniería de nuevos semiconductores y el diseño de nuevos reactores fotocatalíticos. En este contexto, hay una serie de estudios que consideran la eficiencia fotocatalítica con diferencias significativas en sus definiciones entre los cuales destaca la eficiencia fotónica o eficiencia cuántica aparente; sin embargo, ambos parámetros consideran la cantidad total de fotones emitidos que llegan a la pared del reactor y no los absorbidos por el catalizador [93-96], es por ello que la mayoría de los grupos especializados en esta área consideran la eficiencia cuántica o rendimiento cuántico verdadero como el parámetro descriptor de la eficiencia del proceso fotocatalítico. De acuerdo con la definición de la IUPAC e independientemente si el sistema es sólido/líquido o sólido/gas, el cálculo de la eficiencia cuántica se refiere a la relación entre el número de moléculas fototransformadas y el número de fotones absorbidos por el material catalítico (Ecuación 7) [97-102].

$$\eta_q = \frac{\text{Velocidad de reacción}}{\text{Velocidad de absorción de fotones}} \quad (7)$$

La velocidad de reacción se determina dando seguimiento a la fotodegradación o a la conversión de un contaminante experimentalmente (gas o líquido). En el caso de la velocidad de absorción de fotones existen diferentes propuestas que permiten estimar de una manera este valor, ya sea superficial ( $e^{a,s}$ ) para el caso de sistemas sólido/gas o volumétrica ( $e^{a,v}$ ) para sistemas sólido/líquido, y en consecuencia poder determinar la eficiencia cuántica verdadera, para ello es necesario determinar las

propiedades ópticas del catalizador y posteriormente dar solución a la ecuación de transferencia radiativa [103-106].

## 2.8. Contaminantes modelo

### 2.8.1. Colorante azul ácido 9

Dentro de la gran variedad de colorantes que existen en la naturaleza, uno de los más comunes el azul ácido 9 (AA9); aproximadamente se utilizan 10.000 toneladas/año. Este es un colorante ácido clasificado químicamente como Trifenilmetano, identificado con el número 42090 en *The Color Index Catalog*, de peso molecular 792.84 Da, fórmula química  $C_{37}H_{34}N_2O_9S_3Na_3$ , absorbe en el espectro visible a 629 nm (Figura 6). Este compuesto químico es soluble en agua y se utiliza en procesos textiles (para la tinción de nylon, lana, seda, cuero, fibras acrílicas modificadas), productos alimenticios, productos cosméticos y productos farmacéuticos [54, 107-109]. Se ha observado que este colorante presenta efectos adversos sobre la salud en caso de ingestión, de contacto con la piel (irritante), contacto con los ojos (irritante) e inhalación [107, 110]. Es carcinogénico en ratas y produce fibrosarcomas después de inyección continua en ellas [111].

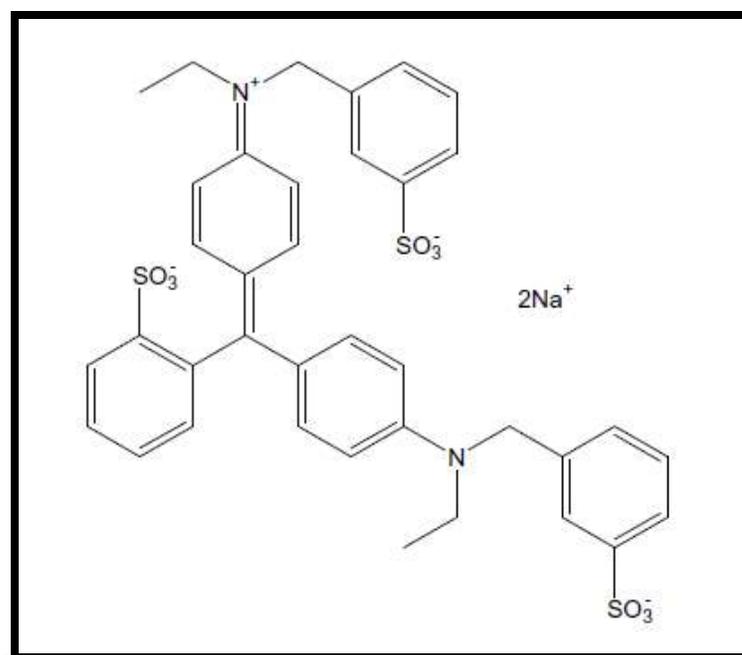
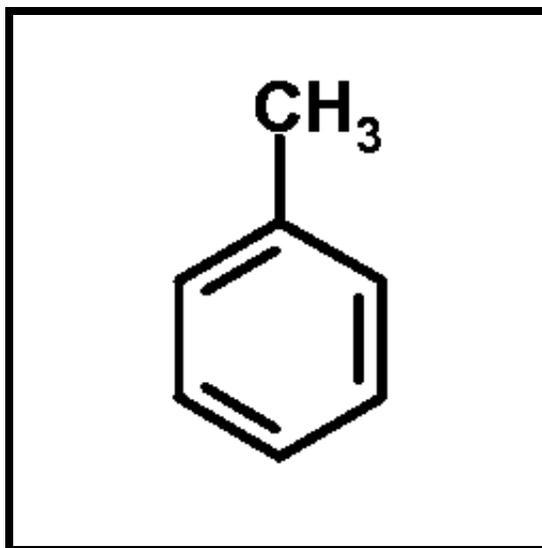


Figura 6. Molécula del Azul Ácido 9.

### 2.8.2 Tolueno

El Tolueno es un hidrocarburo derivado del benceno (Figura 7), que se libera principalmente en el proceso de fabricación de combustibles derivados de petróleo (proceso BTX), y es considerado como un compuesto orgánico volátil (VOC). Este compuesto se utiliza en la producción de pinturas, diluyentes de pintura, esmalte de uñas, adhesivos, caucho y en algunos procesos de impresión y curtido de cuero [1]



*Figura 7. Molécula del Tolueno.*

La toxicidad aguda del tolueno es similar a la del benceno, siendo un carcinógeno con alto potencial para dañar a los seres humanos, específicamente el hígado, los riñones, la piel y el estómago, o sistémicamente los sistemas nervioso, circulatorio, reproductivo, inmunológico, cardiovascular y respiratorio. Por tal motivo, la Organización Mundial de la Salud ha establecido como referencia una concentración máxima de exposición de 0.07 ppm de tolueno a 25° C [112, 113].

### 2.9. Mineralización del colorante AA9

Anteriormente se mencionó que la principal ventaja de la fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio, es la descomposición de los contaminantes llevándolos a mineralización completa. Por tal motivo, resulta importante demostrar la eliminación no solo de los compuestos iniciales, sino también de todos los compuestos intermedios que se generen hasta su completa desaparición en fase líquida.

Una técnica ampliamente utilizada para cuantificar el grado de mineralización de un contaminante es la determinación de carbono orgánico total (COT), ya que el COT y sus ensayos correspondientes, se basan en la oxidación de la materia orgánica contenida en una muestra a dióxido de carbono. Por lo tanto, la determinación del COT es un índice del grado de la oxidación, y una herramienta indispensable para el seguimiento del proceso fotocatalítico.

La determinación del  $\text{CO}_2$  convertido de la muestra orgánica se puede hacer por absorción en hidróxido potásico o por análisis instrumental. En este último caso, la determinación indirecta por colorimetría es una de ellas (método 10129, Hach company). Esta técnica, se basa en la oxidación de la materia orgánica con persulfato de potasio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) mediante digestión para formar  $\text{CO}_2$ . Durante la digestión, el dióxido de carbono se difunde en un reactivo indicador de pH, la absorción del  $\text{CO}_2$  en el indicador forma ácido carbónico, el cual cambia el pH de la solución indicadora que, a su vez, cambia el color del indicador. La cantidad de cambio de color está relacionada con la cantidad original de carbono presente en la muestra y es así como se determina la cantidad de carbono orgánico en la muestra.

En la Figura 8. se muestra un esquema general para la determinación del grado de mineralización del colorante azul ácido 9.

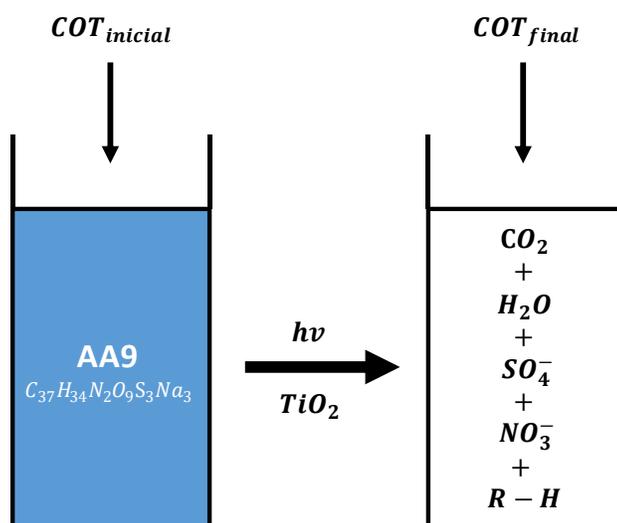
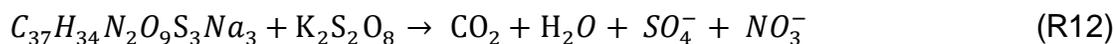
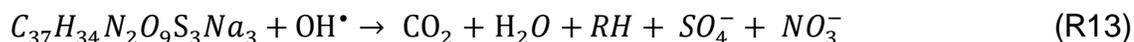


Figura 8. Determinación de COT inicial y al final del proceso de fotodegradación del AA9

La reacción entre el colorante AA9 con el  $K_2S_2O_8$  determina la cantidad de carbón orgánico inicial ( $COT_{inicial}$ ) en la muestra (R12).



Después se determina la cantidad de carbono orgánico final ( $COT_{final}$ ), una vez finalizado el proceso de decoloración del contaminante (R13).



Finalmente, se determina el porcentaje de conversión del COT mediante la Ecuación 8.

$$\%COT \text{ Convertido} = \left( 1 - \frac{\text{Contenido de carbono orgánico final}}{\text{Carbono orgánico inicial}} \right) \times 100 \quad (8)$$

De la revisión bibliográfica realizada, solamente se encontraron reportes en la literatura de COT para el colorante AA9 con procesos de oxidación avanzada como ozonización y fotofenton, mostrando en ambos casos un bajo nivel de mineralización (menor al 50 %).

### 2.10. Estado del arte

En la literatura se mencionan algunos de los estudios realizados en la obtención de dióxido de titanio puro mediante síntesis asistida por microondas. Por ejemplo, Harta y col. [114] usaron como precursor iso-propóxido de titanio para la obtención de nanopartículas de anatasa, preparando inicialmente un gel (2 días) que después se somete a irradiación de microondas; miden el efecto de las microondas en el material, sin embargo, no miden la actividad fotocatalítica de los polvos. En el caso de Huang y col. [115], sintetizan Titania mesoporosa, con elevada cristalinidad, principalmente fase anatasa, a partir de citrato de titanio y tetracloruro de titanio; estos precursores fueron utilizados para llevar a cabo la formación de un gel y después ser irradiados con microondas, el material mesoporoso fue utilizado para la construcción de un fotoelectrodo. Así mismo, Cui y col. [116] sometieron polvos comerciales de  $TiO_2$  (marca Artenano) a un proceso hidrotérmico asistido por

microondas, en soluciones con diferentes concentraciones de NaOH, a tiempos de irradiación en el intervalo de 1 h-5 h; los polvos fueron calcinados a diferentes temperaturas y como resultado obtuvieron desde simples aglomerados hasta nanotubos de TiO<sub>2</sub>, pero no fueron aplicados a fotocatalisis. Por su parte, Addamo y col. [117] prepararon TiO<sub>2</sub> utilizando como precursor TiCl<sub>4</sub> para llevar a cabo la formación de geles, que después se sometieron a irradiación de microondas obteniendo nanopartículas de Titania (fase anatasa), las cuales utilizaron para la descomposición del 4-Nitrofenol, logrando obtener tiempos de degradación menores que los obtenidos con el catalizador Degussa P25 (1 h). En el caso de Zhang y col. [118], utiliza K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> como precursor de nanopartículas de anatasa para la descomposición del acetaldehído, obteniendo tiempos de degradación similares al catalizador comercial Degussa P25 (3 h). Del mismo modo, Menéndez y col. [119] usaron óxido de titanio como precursor del semiconductor, incluyendo varios aditivos orgánicos para condicionar el crecimiento orientado de los planos (101) y (001) de la anatasa, logrando la mineralización del acetaldehído en 24 h de tratamiento. De la misma manera, Dufour y col. [120] obtuvieron nanopartículas de dióxido de titanio a partir de TiCl<sub>4</sub>, las cuales presentaron menor fotoactividad que el catalizador de referencia (Degussa P25), en la degradación de rodamina B.

En las experiencias anteriormente mencionadas, se puede observar una tendencia hacia la síntesis de nanoestructuras de dióxido de titanio, las cuales por sus propiedades llegan a ser de mucha utilidad para la fotocatalisis heterogénea; sin embargo, en el caso de los tratamientos en fase acuosa, estas limitan su recuperación y reuso.

Recientemente el proceso de secado por aspersión se ha implementado para la producción de polvos de metales, semiconductores y óxidos, de tamaño y morfología controlada. En el caso del TiO<sub>2</sub> este proceso ha permitido obtener micropartículas de dióxido de titanio con diferentes propiedades morfológicas (tamaño y forma de partícula primaria y secundaria, área superficial, porosidad, etc.) y fotocatalíticas, en dependencia de las condiciones de operación del sistema y principalmente de la naturaleza de la fuente de alimentación.

A continuación, se mencionan algunas investigaciones que se han revisado y que utilizan este tipo de secado para la obtención de micro esferas de dióxido de titanio. Vicent y col. [121] obtuvieron micro esferas granulares de Titania, con diámetro

promedio 60  $\mu\text{m}$ , a partir de una suspensión formada con Degussa P25, agua desionizada y citrato de amonio anhidro; no evaluaron el comportamiento fotocatalítico del material. Del mismo modo, Faure y col. [122] estudiaron el efecto de diferentes compuestos dispersantes para la obtención de gránulos redispersables de Degussa P25, obteniendo micro esferas con tamaños en el orden de 20  $\mu$  -50  $\mu$ ; sin embargo, estas microesferas no fueron aplicadas en fotodegradación. Así mismo, Lv y col. [123] utilizaron una suspensión de nanocables de  $\text{TiO}_2$  (preparados por método hidrotérmico a partir del P25) para la obtención de micro esferas porosas jerárquicas con tamaño entre 100  $\mu\text{m}$ -200  $\mu\text{m}$ , las cuales se utilizaron en estudios de electroquímica. Por su parte, Zhang y col. [124] fabricaron micro esferas de nanocables de  $\text{TiO}_2$  con diámetros de 3  $\mu\text{m}$ -8  $\mu\text{m}$  con la asistencia del surfactante pluronic F127; la actividad fotocatalítica de estos materiales fue evaluada en la fotodegradación del azul de metileno, presentando actividad similar a la del fotocatalizador Degussa P25. En el caso de Pal y col. [125], utilizaron una suspensión, que fue preparada por el método hidrotérmico, como fuente de alimentación durante 2 horas para obtener micro esferas lisas con un tamaño promedio de diámetro de 2  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ . El comportamiento fotocatalítico de las micro esferas fue evaluado mediante la degradación de rodamina B, azul de metileno y anaranjado de metilo, presentando mejores resultados las micro esferas de Titania que los polvos de  $\text{TiO}_2$  secados en horno.

El proceso de calcinación del  $\text{TiO}_2$  ha generado un amplio campo de investigación ya que, a través de éste, se puede incrementar la cristalinidad del dióxido de titanio u obtener combinaciones de las fases cristalinas anatasa y rutilo. Se ha comprobado que tanto el método síntesis, las condiciones de preparación, los precursores, las impurezas, el tamaño de partícula (primario y secundario), así como la morfología tienen efectos sobre la temperatura a la cual comienza a formarse la fase rutilo [126, 127]. Por ejemplo, usando el método sol-gel, Silva y col. [128] reportan el cambio de fase anatasa-rutilo a 450° C; sin embargo, el tiempo de envejecimiento en el método sol-gel, aumenta la temperatura de transición en el orden hasta 800° C [129]. Al utilizar el método de síntesis por precipitación química, Bakardjieva y col. [130] obtuvieron el cambio de fase anatasa-rutilo hasta los 600° C. En las investigaciones hechas por Lv y col. [131], se consiguió sintetizar, utilizando el método CVD,  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa termoestable, este material muestra cambios a fase rutilo hasta los 1000° C. Por otro lado, Pal y col. [125], reportan la aparición de la fase rutilo a partir

de los 300° C en los polvos obtenidos por el método hidrotérmico secados por aspersión.

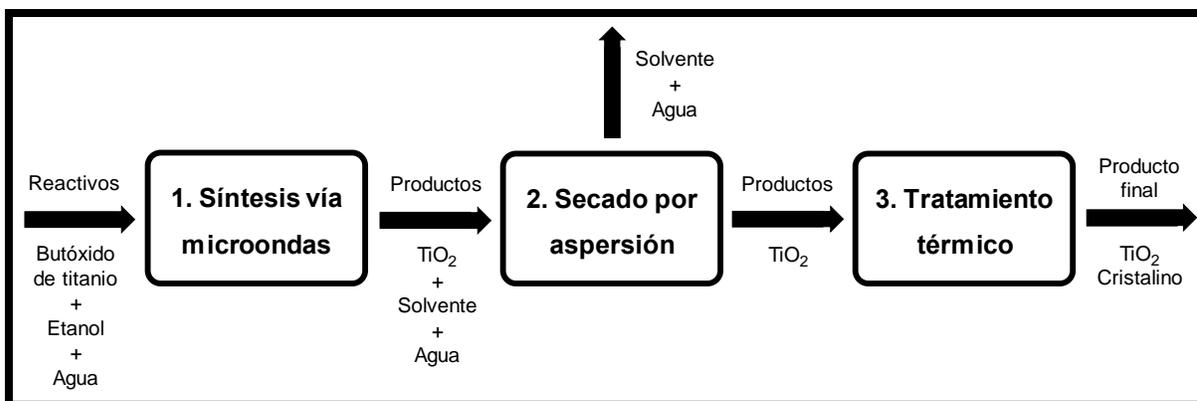
De la revisión bibliográfica realizada se nota que actualmente no se tiene un estudio donde se utilice como fuente de alimentación, para el secado por aspersión, una suspensión preparada vía microondas; es decir el acoplamiento del proceso de síntesis asistida por microondas y el proceso de secado por aspersión y en consecuencia el efecto que pueda tener en la actividad fotocatalítica con contaminantes fase gas y fase acuosa.

## CAPÍTULO 3.- METODOLOGÍA

Para el desarrollo de esta investigación el trabajo experimental se dividió en 4 grupos: Síntesis y obtención del dióxido de titanio, caracterización del dióxido de titanio, actividad del dióxido de titanio en fase líquida y actividad del dióxido de titanio en fase gas.

### 3.1. Síntesis y obtención del dióxido de titanio

Para el proceso de síntesis y obtención del dióxido de titanio se consideró el siguiente diagrama de flujo (*Figura 9*), en el cual se muestra que la primera etapa, corresponde con la síntesis del catalizador vía microondas, en donde se obtiene el dióxido de titanio en suspensión; la segunda etapa corresponde con el proceso de secado por aspersión del dióxido de titanio obtenido en la etapa de síntesis, donde se elimina el solvente y el agua; la tercer etapa corresponde con el tratamiento térmico (calcinación) del dióxido de titanio seco que se obtiene de la etapa anterior para obtener un material cristalino.



*Figura 9. Diagrama general de la síntesis y obtención del dióxido de titanio*

A continuación, se detallan los equipos y condiciones de operación que se utilizaron para la síntesis y obtención del dióxido de titanio.

#### 3.1.1. Síntesis asistida vía microondas

La preparación de los catalizadores se llevó a cabo en un vial de propileno que contiene una mezcla de 46.5% en peso de etanol (grado industrial al 96%), 8.3% en peso de butóxido de titanio (Aldrich, 97.00%) y 55.3% en peso de agua desionizada,

posteriormente la mezcla se transfiere a un reactor de microondas (Anton Paar, modelo Synthos 3000). La potencia del reactor se ajustó a 600 W y se utilizaron cuatro viales en cada prueba, la mezcla dentro del reactor se mantuvo agitada a 300 rpm, se utilizó una rampa de calentamiento de 20° C/min. Se utilizaron tres temperaturas diferentes 120° C, 160° C y 200° C, el tiempo de síntesis fue 2 minutos.

### **3.1.2. Acoplamiento de la síntesis por microondas con el secado por aspersión**

En el proceso de secado por aspersión, la suspensión obtenida del reactor de microondas se alimenta, mediante bombeo y aire presurizado, a través de una boquilla atomizadora a la cámara de secado donde el líquido es evaporado y las gotitas atomizadas se convierten en polvos secos. La separación de los polvos se realiza mediante un sistema de extracción acoplado a un ciclón, lo que permite por un lado mantener la temperatura en la cámara de secado y a su vez la recuperación de los polvos. El secado se llevó a cabo en un equipo marca YAMATO modelo DL410, el aire de entrada estuvo a 200° C, la presión de aire de pulverización fue 2 bar, flujo de alimentación de 0.816 L h<sup>-1</sup> y velocidad de extracción de aire en nivel 2.

### **3.1.3. Tratamiento térmico**

Después del secado cada muestra recibe tratamiento térmico en atmosfera de aire a 600° C o 700° C durante 1 h. Esto se realizó ingresando los distintos polvos en una mufla FELISA. En la Tabla 4 se indica la nomenclatura utilizada para identificar los materiales obtenidos mediante el acoplamiento de la síntesis vía microondas con el secado por aspersión. En el caso de los tratados térmicamente (1-700-SD, 1-600-SD, 2-700-SD, 2-600-SD, 3-700-SD, 3-600-SD), el primer número corresponde a la temperatura de reacción en el reactor de microondas (1 = 120° C, 2 = 160° C, y 3 = 200° C); el segundo número se refiere a la temperatura de calcinación, mientras que SD se refiere al proceso de secado por aspersión (en inglés spray drying SD). 1-SD, 2-SD y 3-SD corresponden a catalizadores sintetizados y secados a las mismas condiciones, pero sin tratamiento térmico posterior.

Tabla 4. Temperaturas de síntesis, secado, calcinación y nomenclatura de los materiales.

Microondas (°C)	Secado por aspersion (°C)	Calcinación (°C)	Nomenclatura
120	200	Sin	1-SD
		600	1-600-SD
		700	1-700-SD
160	200	Sin	2-SD
		600	2-600-SD
		700	2-700-SD
200	200	Sin	3-SD
		600	3-600-SD
		700	3-700-SD

### 3.2. Caracterización del dióxido de titanio

Las técnicas que se utilizaron para la caracterización de los catalizadores son las siguientes:

#### 3.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X ha proporcionado un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos y sobre el ordenamiento y espaciado de los átomos en materiales cristalinos. El método de difracción de rayos X en general y en particular de polvo cristalino es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg (Ecuación 9) [132-134].

$$n\lambda = 2 d \text{sen}(\theta) \quad (9)$$

Donde  $d$  es la distancia interplanar,  $n$  un número entero que representa el orden de difracción,  $\lambda$  la longitud de onda de la fuente de rayos X y  $\theta$  el ángulo de difracción.

Este estudio de caracterización, se realizó por medio de un difractograma Seifert XRD 3000P, con cátodo de cobre ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ), filtro de níquel, operando a 40 kV y 40 mA, entre  $20^\circ$ - $90^\circ$  ( $2\theta$ ) con paso  $0.02^\circ$ , y 2 segundos por punto. Para el análisis de los resultados, se utilizaron los programas X'Pert HighScore Plus v. 2.2.1, PowderCell v2.3 y Origin 8.0. La identificación de las diferentes fases cristalinas obtenidas utiliza los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Sources) de la ICDD (International Center for Diffraction Data). Mientras que el tamaño de cristal se determinó con la ecuación de Scherrer (Ecuación 10).

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \text{sen}(\theta)} \quad (10)$$

Aquí  $D$  ( $\text{\AA}$ ) es el tamaño de cristal,  $\lambda$  ( $\text{\AA}$ ) es la longitud de onda de rayos X (1.54),  $\theta$  (rad) es el ángulo de Bragg y  $\beta$  (rad) es el ancho de pico a la mitad de la altura máxima.

La cuantificación de la relación de fases en los polvos calcinados a  $700^\circ \text{ C}$  se hizo mediante el método de Spurr y Myers [135], que relaciona las fracciones en peso de las fases con intensidades de los picos en los ángulos de Bragg en  $12.68^\circ$  y  $13.73^\circ$ . No obstante, deben de considerarse factores inherentes al material analizado (forma y tamaño de la muestra) y factores propios del instrumento de análisis y/o ambientales, los cuales generan variabilidad en la ubicación de los parámetros de red en los difractogramas y de los ángulos de Bragg. Por ello las intensidades en la Ecuación 11 son las correspondientes a los planos (101) y (110) para anatasa y rutilo respectivamente.

$$x = \left(1 + 0.8 \frac{I_A}{I_R}\right)^{-1} \quad (11)$$

Donde  $x$  es la fracción en peso de rutilo en la muestra,  $I_A$  es la intensidad relativa en el plano (101) de la anatasa y  $I_R$  la intensidad relativa en el plano (110) del rutilo.

### 3.2.2. Espectroscopia UV-Vis

La espectroscopia UV-visible se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando esta interacciona con la materia en el rango de longitudes de onda entre 190 y 800 nm. Debido a que en esta investigación el catalizador es una muestra sólida, la medida de reflectancia difusa es especialmente útil para este caso. La reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas direcciones por la muestra. El espectro resultante se suele obtener como un porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como 100 % de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado (generalmente BaSO<sub>4</sub>). El espectro obtenido tiene una serie de bandas cuya intensidad no tiene una relación directa con la concentración, como sucede en los espectros de absorción en muestras líquidas. Esto sucede por las distorsiones espectrales, pues la longitud de onda efectiva va cambiando constantemente durante la medida [136]. La intensidad depende de la absorptividad de la muestra a una longitud de onda concreta. Por lo que en estos casos con distorsiones espectrales se puede aplicar la corrección de Kubelka-Munk (Ecuación 12) para linealizar los datos  $f(R_\infty)$ , donde se puede establecer una relación entre la intensidad y la concentración si la muestra no está diluida [137].

$$f(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (12)$$

Donde  $f(R_\infty)$  es el espectro corregido,  $K$  el coeficiente de absorción,  $S$  el coeficiente de dispersión y  $R_\infty$  la reflectancia de la muestra medida a una distancia de penetración infinita.

Esta espectroscopia se ha convertido en una técnica de caracterización básica que suele utilizarse para estudios fotocatalíticos, debido a que a partir del espectro resultante puede determinarse la energía de banda prohibida de los semiconductores estudiados con un alto nivel de exactitud [138, 139].

Este análisis se realizó en un espectrómetro Shimadzu (modelo UV2100), usando BaSO<sub>4</sub> o teflón como referencia en un intervalo de longitudes de onda entre 200 y 900 nm, con paso 1 nm. Los espectros fueron obtenidos en valores de tanto por ciento de reflectancia que fueron posteriormente convertidos a unidades de absorbancia Kubelka-Munk. A partir de los espectros UV-vis se determinó el valor de energía de banda prohibida de los semiconductores analizados. Considerando que el coeficiente de absorción  $\alpha$  está definido por la Ecuación 13.

$$\alpha = - \ln R \quad (13)$$

Aquí  $R$  es la reflectancia medida respecto a la unidad. El coeficiente en el borde de absorción está definido por la Ecuación 14.

$$\alpha = \frac{B (h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (14)$$

Aquí  $B$  es una constante de absorción,  $h\nu$  es la energía absorbida (eV),  $E_g$  es la energía de banda prohibida (eV), y  $n$  toma los valores 1/2 o 2 según se trate de una transición indirecta o directa, respectivamente [140]. De esta forma,  $h\nu$  toma el valor de  $E_g$  cuando  $\alpha$  es igual a cero. La representación de  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  frente a  $h\nu$  permite obtener una recta en el borde de absorción cuyo corte con la línea base, tomando ésta como cero de absorción se corresponde con la energía de banda prohibida. Todos los catalizadores utilizados en este trabajo se consideraron semiconductores indirectos; siendo  $n = 1/2$  para todas las muestras.

### **3.2.3. Espectroscopia de fotoluminiscencia**

La espectroscopia de fotoluminiscencia es una técnica no destructiva y un método altamente sensible para estudiar las propiedades electrónicas de los materiales, especialmente en sus estados excitados. La fotoluminiscencia se produce durante un proceso de absorción/emisión entre los diferentes niveles electrónicos de los átomos que componen el material. La cantidad y el tipo de fotoluminiscencia dependen del material que se esté estudiando y de la longitud de onda del láser que se esté utilizando. Particularmente es una técnica que permite obtener información sobre la relación que existe entre la naturaleza de los sitios activos y la eficiencia de captura, movilidad y transferencia de cargas [141].

Un experimento típico de fotoluminiscencia en un semiconductor puede dividirse en tres etapas:

- 1) La excitación con energía igual o superior a la energía de banda prohibida. En estas condiciones se generan pares electrón-hueco debido a la transferencia de electrones desde la banda de conducción a la banda de valencia.
- 2) La distribución de electrones y huecos tienden a relajarse nuevamente a su estado fundamental. Esta relajación no radiativa es causada por transferencia de energía a la red cristalina (excitación de vibraciones de la red paso a paso).
- 3) Finalmente, pares de huecos y electrones recombinan emitiendo energía. Parte de esta energía es emitida como luminiscencia, aunque pueden también disiparse en otras formas como calor.

Este análisis se llevó a cabo en un espectrofotómetro Perkin Elmer LS50B. Los experimentos se realizaron excitando las muestras con luz UV a 360 nm o visible a 420 nm, registrando la intensidad de emisión en el intervalo de 200 nm a 900 nm, con tiempos de acumulación entre 3 min y 6 min.

### ***3.2.4. Área superficial específica BET***

El método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller [142, 143] es reconocido mundialmente como estándar para la determinación del área superficial específica de materiales en polvo. Se basa en la técnica desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción. La fisisorción se produce cuando un gas no polar, generalmente nitrógeno, se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 KJ/mol. Al ponerse en contacto el gas con la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción.

La determinación de los valores de área superficial de los polvos se obtuvo a partir de la metodología desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller (BET) (Ecuación 15), en un equipo Micromeritics ASAP 2420 por adsorción de N<sub>2</sub> a -196,15° C.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{c - 1}{V_m c} \frac{P}{P_0} \quad (15)$$

Donde  $P$  es la presión de equilibrio,  $P_0$  la presión de saturación de vapor,  $V$  el volumen de gas adsorbido a una presión relativa  $\frac{P}{P_0}$ ,  $V_m$  el volumen adsorbido por la monocapa y  $c$  una constante relacionada con el calor de adsorción.

Cabe destacar que el método BET sólo puede ser aplicado en una región concreta de las isothermas dentro de un intervalo limitado de presiones relativas, en el que la representación de  $\frac{P}{V(P_0 - P)}$  frente a  $\frac{P}{P_0}$  se ajuste a una línea recta. A partir de los valores de la pendiente y la ordenada en el origen de esta línea recta se pueden calcular los valores de  $c$  y  $V_m$ . Conocido el volumen de la monocapa, la superficie específica ( $S_g$ ) viene determinada por la Ecuación 16.

$$S_g = \frac{V_m N A_m}{V_{mol}} \quad (16)$$

Donde  $N$  es el número de Avogadro ( $6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $A_m$  es el área de la molécula adsorbida (cm<sup>2</sup>) y  $V_{mol}$  es el volumen de un mol de gas en condiciones normales (22.41 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>).

Los datos experimentales de volumen adsorbido frente a la presión relativa permiten determinar también la distribución de radios del adsorbente, lo que se utilizó para determinar la distribución, tamaño de los poros y volumen de poros.

### **3.2.5. Microscopía Electrónica de Barrido**

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es uno de los instrumentos más versátiles para el análisis de características microestructurales de sólidos, el cual proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de los mismos. Otra característica importante es la apariencia tridimensional de la imagen de la muestra, resultado de su gran profundidad de foco (aproximadamente entre 100 y

1000 veces mayor que la de un microscopio óptico a la misma magnificación). A diferencia de un microscopio óptico que utiliza fotones del espectro visible, la imagen entregada por el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones que "barre" un área determinada sobre la superficie de la muestra. Los electrones secundarios de baja energía (<50 eV) emitidos de la superficie de la muestra, se pueden utilizar para proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes [144-146].

Este análisis de caracterización se realizó en un equipo JEOL JSM modelo 5300, obteniéndose micrografías a diferentes aumentos, asimismo se determinó la distribución de tamaño de partícula de los materiales utilizando el software Lince para el análisis de las imágenes.

### ***3.2.6. Microscopía Electrónica de Transmisión***

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Como la atenuación del haz depende de las propiedades de la muestra (espesor, densidad, etc) los electrones transmitidos producen una proyección en dos dimensiones que posteriormente es amplificada para obtener la imagen final. Este equipo, también puede aportar información sobre la estructura interna de las partículas mediante detección de rayos X producidos por la interacción de los electrones con el material estudiado [147].

El análisis de TEM se realizó en un equipo JEOL JEM modelo 2100F obteniéndose imágenes en baja y alta resolución, de donde se obtuvieron los tamaños de partícula primario y la distancias interplanares para la detección de fases a través del software DigitalMicrograph.

### **3.3. Actividad del dióxido de titanio en fase líquida**

En esta sección se describe la metodología y equipos utilizados para la determinación de las propiedades del dióxido de titanio en fase líquida, es decir, la fotoactividad, el grado de conversión de COT del colorante AA9, su estabilidad química y la eficiencia cuántica del proceso.

### 3.3.1. Fotoactividad del dióxido de titanio en fase líquida

La actividad fotocatalítica de los diferentes polvos de  $\text{TiO}_2$  en fase líquida, se evaluó mediante la degradación del colorante AA9; esta se llevó a cabo en un reactor heterogéneo vertical, anular, completamente mezclado, con una capacidad máxima de 250 mL, utilizando como fuente de irradiación una lámpara de luz UV-A Tecnolite modelo F8T5BLB, de 8 W, localizada en el centro del reactor (Figura 10).

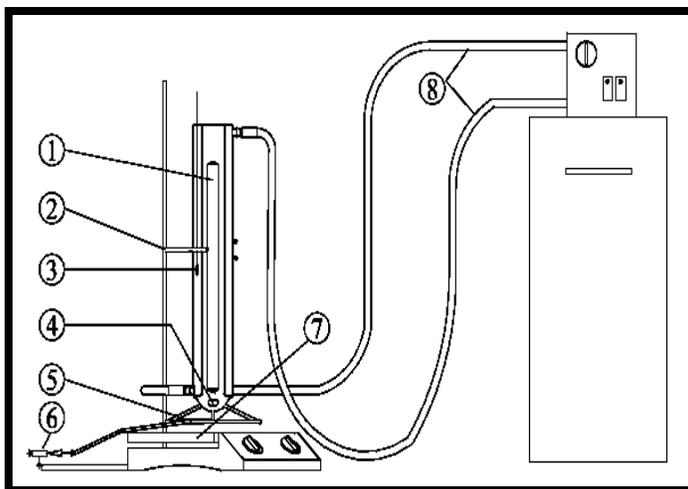


Figura 10. Esquema del reactor fotocatalítico. 1) Lámpara UV-A, 2) Soporte universal y pinza de tres dedos, 3) Sensor de temperatura, 4) Agitador magnético, 5) Sistema de aireación, 6) Bomba neumática, 7) Placa de agitación, 8) Sistema calentamiento-enfriamiento.

La concentración del catalizador a la cual se realizaron las reacciones de degradación fue de  $1,000 \text{ mg L}^{-1}$ , mientras que la del colorante fue de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ . La temperatura de reacción se controló mediante un sistema enfriamiento-calentamiento PolyScience modelo 1B13A0794. Los efectos de adsorción se evaluaron colocando la suspensión a condiciones de oscuridad y agitación durante 30 minutos, posteriormente se encendió la lámpara UV para iniciar el proceso fotocatalítico. Una vez iniciada la irradiación se muestreo cada 5 minutos hasta observar decoloración completa. Cada muestra se sometió a un proceso de centrifugación en una centrifuga miniSpin Eppendorf durante 5 minutos, a  $6,000 \text{ rpm}$ , para separar el catalizador. La cuantificación de la concentración del colorante se realizó con un Espectrofotómetro JENWAY (modelo UV/Vis 6505) en un intervalo de  $250 \text{ nm}$  a  $750 \text{ nm}$ , considerando la absorbancia del pico principal, con lo cual se evaluó la cinética de degradación.

### **3.3.2. Conversión de carbono orgánico total**

La determinación del carbono orgánico total (COT) se realizó en un espectrómetro Hach DR2800, utilizando el método 10129 de Hach. Con el fin de determinar el grado de descomposición de las moléculas orgánicas que conforman el colorante AA9, se determinó la cantidad de COT presente en la concentración inicial de colorante (antes de la fotocatalisis) y al final de la degradación del contaminante. El porcentaje de conversión (o mineralización) se calculó con la Ecuación 8.

### **3.3.3. Estabilidad de los fotocatalizadores**

La estabilidad de los fotocatalizadores se evaluó por medio de reúsos, haciendo funcionar el fotorreactor en modo semicontinuo, es decir, al final de cada ciclo (cuando la suspensión estaba completamente decolorada) se añadió una cantidad de colorante concentrado al sistema de reacción, esto con el fin de fijar la concentración inicial de fotocatalizador y colorante AA9 utilizados en la evaluación inicial; para después iniciar la irradiación en el sistema. El procedimiento se repitió durante seis ciclos.

### **3.3.4. Sedimentación por gravedad**

Una vez que el colorante se degradó totalmente, la suspensión resultante (catalizador-líquido) se colocó en un cilindro graduado de 0.25 L para determinar el tiempo en el que el catalizador sedimenta completamente. Estas pruebas se realizaron al final del primer ciclo y sexto ciclo de degradación.

### **3.3.5. Eficiencia cuántica en fase líquida**

Acorde a la recomendación de la IUPAC (Ecuación 7), la eficiencia cuántica se define como la relación entre el número de moléculas transformadas por el número de fotones que interactúan con la muestra (Ecuación 17).

$$\eta_q (\%) = 100 \times \frac{r \text{ (mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}\text{)}}{e^{a,v} \text{ (Einstein cm}^{-3} \text{ s}^{-1}\text{)}} \quad (17)$$

En el caso del numerador la velocidad de reacción ( $r$ ) se obtiene suponiendo cinética de primer orden. Para determinar el denominador, primero se debe dar solución a la ecuación de transferencia radiativa (RTE) considerando las propiedades ópticas del material y la configuración geométrica del reactor, lo cual permite calcular la velocidad volumétrica local de absorción de fotones ( $e^{a,v}$ ).

### 3.4. Actividad del dióxido de titanio en fase gas

En esta sección se describe la metodología y equipos utilizados para la determinación de las propiedades del dióxido de titanio en fase gas, es decir, la fotoactividad y la eficiencia cuántica del proceso

#### 3.4.1. Fotoactividad del dióxido de titanio en fase gas

La actividad fotocatalítica en fase gas de los diferentes polvos de  $\text{TiO}_2$  se evaluó por medio de la degradación del tolueno, en un reactor anular multi-lámpara continuo (Figura 11). El reactor está situado en una caja equipada con cuatro lámparas de luz UV-A (Sylvania F6WBLT-65; 6 W), las cuales están situadas de forma simétrica alrededor del reactor. La distancia del centro de cada lámpara al centro del reactor es 8 cm, lo cual garantiza que no se incremente considerablemente la temperatura lo que podría provocar desintegración térmica de las moléculas de tolueno y los intermediarios de reacción, o gradientes de temperatura.

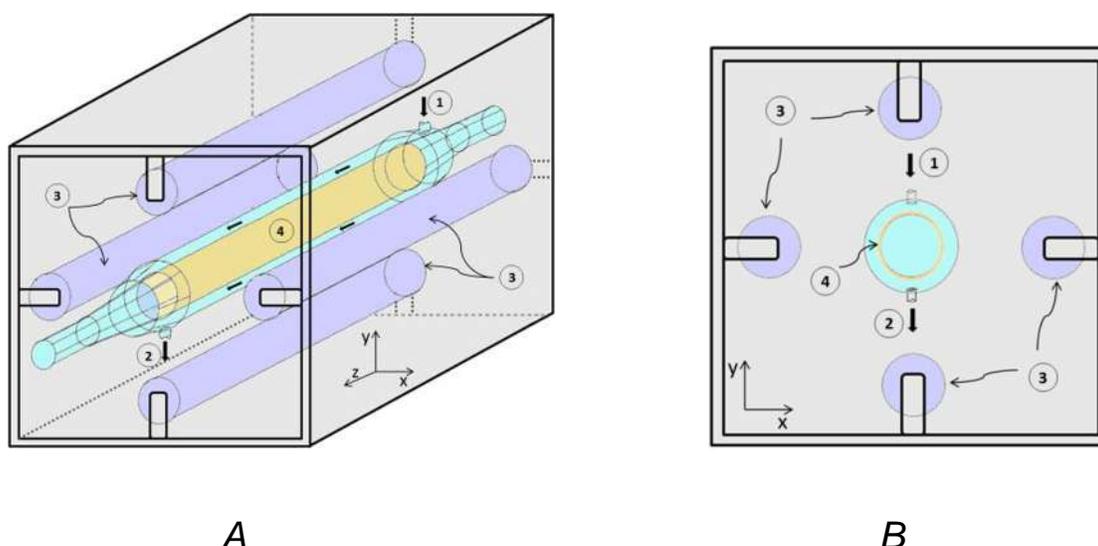


Figura 11. (A) Esquema del reactor anular multi-lámpara. (B) Vista lateral. (1) Entrada de mezcla gases, (2) salida de gases, (3) lámparas, (4) película de catalizador.

El reactor está constituido por dos cilindros de vidrio pyrex situados uno en el interior del otro de forma concéntrica (formando el espacio anular de reacción). El cilindro exterior tiene un sistema para la entrada y salida de la mezcla gaseosa que circula por el espacio anular. Unas juntas de silicona inertes mantienen la hermeticidad del sistema de reacción. En la superficie del cilindro interior previamente se depositan 40 mg de catalizador. Para ello, el polvo se dispersa en 1 ml de etanol, después se

deposita en el tubo Pyrex, y se deja secar a temperatura ambiente para formar una película delgada.

Una vez armado el sistema de reacción, se alimenta con una mezcla (preparada previamente) que consta (base seca) de 700 ppm de tolueno (Aldrich, 99%), 20% en volumen de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>; finalmente se fija al 90% de humedad. En estas condiciones, la velocidad de reacción aparente es de orden cero con respecto a las concentraciones [contaminante orgánico]/[oxígeno], a flujo total de 100 mL min<sup>-1</sup>. Después de fluir la mezcla por un periodo de 4-6 horas en la oscuridad (adsorción-desorción), se dio inicio con los experimentos fotocatalíticos, iniciando la operación de las lámparas (UV-A o tipo solar). Las velocidades de reacción se evaluaron a condiciones de estado estacionario, el cual se logra entre 6-10 h a partir del inicio de la irradiación. La evolución de la concentración de las especies involucradas en la reacción se siguió mediante cromatografía de gases, utilizando un sistema en línea (Agilent GC 6890). Los componentes inorgánicos fueron cuantificados con un detector de conductividad térmica (TCD), columna HPPLLOT- Q, y los productos orgánicos con un detector de ionización de llama (FID), columna HP-Innowax. El método utilizado consiste en una isoterma a 45° C durante 1 min para la separación del producto CO<sub>2</sub> del resto de los gases ligeros (O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>). Posteriormente se incrementa la temperatura hasta 240° C utilizando una rampa de 10° C min<sup>-1</sup> para la separación de los componentes orgánicos (tolueno y benzaldehído).

### Velocidad de reacción y selectividad

La velocidad de fotodegradación de tolueno expresada por unidad de masa (mol g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) se determinó utilizando la Ecuación 18.

$$r_{C_6H_5CH_3} = \frac{Q \left( C_{C_6H_5CH_3,0} - C_{C_6H_5CH_3,f} \right)}{m} \quad (18)$$

Aquí,  $r_{C_6H_5CH_3}$  es la velocidad de degradación del tolueno,  $Q$  es el flujo de gases (m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>),  $C_{C_6H_5CH_3,0}$  es la concentración inicial de tolueno (mol m<sup>-3</sup>),  $C_{C_6H_5CH_3,f}$  es la concentración final de tolueno en estado estacionario (mol m<sup>-3</sup>) y  $m$  es la masa de catalizador depositada (g). Sustituyendo la masa por la superficie catalítica se determina la velocidad de reacción expresada por unidad de superficie (mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>).

La selectividad hacia cada uno de los productos de la reacción se obtuvo utilizando la Ecuación 19.

$$Se_i = \frac{Q(C_{i,f}) \frac{1}{v_i}}{Q \left( C_{C_6H_5CH_3,0} - C_{C_6H_5CH_3,f} \right) \frac{1}{v_{C_6H_5CH_3}}} \times 100 \quad (19)$$

Aquí,  $Se_i$  es la selectividad de la reacción (%) hacia el producto  $i$ ,  $C_{i,f}$  es la concentración del producto  $i$  en estado estacionario ( $\text{mol m}^{-3}$ ),  $v_i$  y  $v_{C_6H_5CH_3}$  son los coeficientes estequiométricos de la reacción correspondiente al producto  $i$  y el tolueno.

### 3.4.2. Eficiencia cuántica en fase gas

La formulación clásica de la eficiencia cuántica ( $\eta_q$ ) requiere la determinación de la relación en porcentaje entre el número de moléculas que reaccionan (velocidad de reacción expresada en  $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) y el número de fotones que interactúan con el catalizador (velocidad de fotones expresada en Einstein  $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) según la Ecuación 20.

$$\eta_q = \frac{r_{C_6H_5CH_3}}{e^{a,s} S} \times 100 \quad (20)$$

La velocidad de reacción se obtiene de los experimentos fotocatalíticos presentados en la fase experimental para la fase gas. Para evaluar el denominador de manera estricta ( $e^{a,s} S$ ), es necesario calcular la velocidad local superficial de absorción de fotones ( $e^{a,s}$ ), considerando el número de especies portadoras de carga involucradas en la generación química (Ecuación 21) [95, 97, 101, 148-154].

$$e^{a,s} S = q_{sup} F_{A_s} S \quad (21)$$

Aquí,  $q_{sup}$  es el flux de radiación en cada punto de la película del catalizador,  $F_{A_s}$  es la fracción de luz absorbida por el catalizador y el factor de selectividad  $S$  (adimensional) está definido por la Ecuación 22.

$$S = \sum_i n_i Se_i \quad (22)$$

Aquí,  $Se_i$  es la selectividad hacia el producto  $i$ , y  $n$  es el número de cargas requerido para obtener el producto  $i$ . En el caso de la degradación del tolueno, los valores de  $n$  son  $1/4$  para el benzaldehído, y  $1/36$  para el dióxido de carbono, con respecto al mecanismo más aceptado de la degradación del tolueno [155, 156].

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se analizaron y discutieron los resultados para cada una de las secciones de la metodología, es decir los resultados son divididos en tres secciones, la caracterización de los materiales obtenidos mediante el acoplamiento del método de síntesis asistida vía microondas con el proceso de secado por aspersión y los tratados térmicamente, así como la actividad del dióxido de titanio en fase líquida y en fase gas.

### 4.1. Caracterización de los fotocatalizadores

#### 4.1.1. Difracción de rayos X

Para una mayor comprensión, los resultados obtenidos del análisis de difracción de rayos X serán divididos por series, es decir, serie 1-x-SD, 2-x-SD y 3-x-SD, donde la x representa la temperatura de tratamiento térmico.

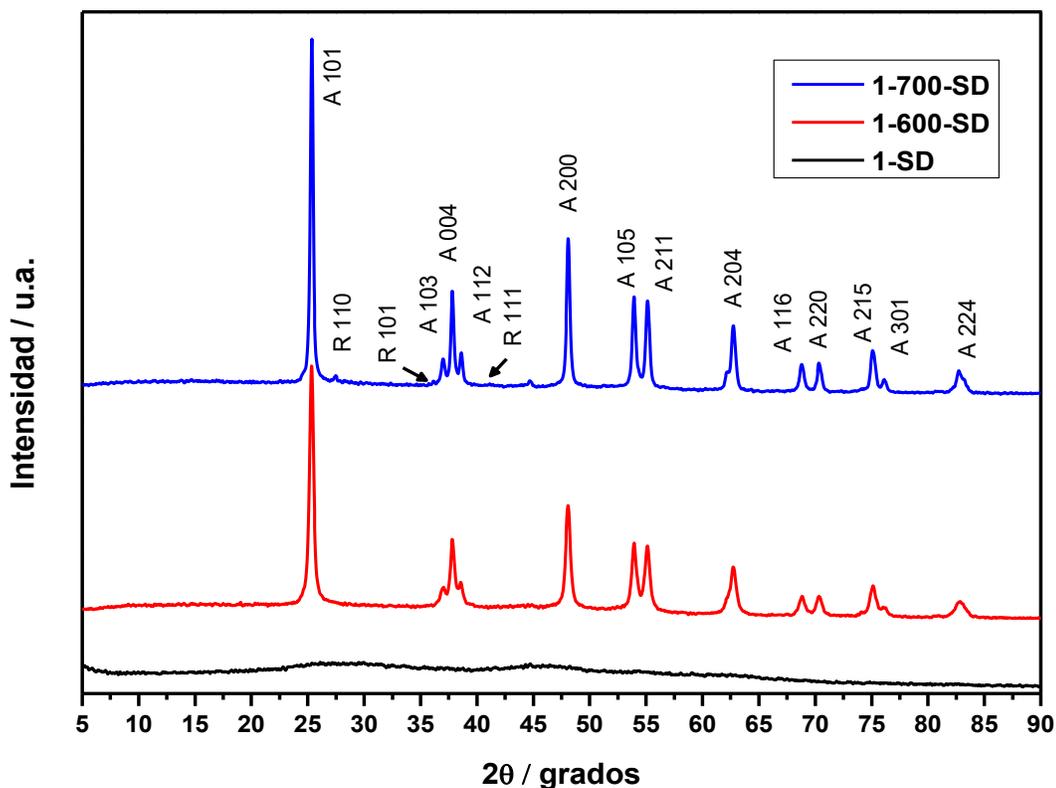


Figura 12. Patrones de difracción de rayos X de la serie 1-x-SD; A (anatasa) y R (rutilo).

En la Figura 12 se aprecian los difractogramas obtenidos de los polvos 1-SD, 1-600-SD y 1-700-SD, en donde se observa que el material sin calcinar (1-SD) es completamente amorfo, mientras que en los perfiles de difracción de los materiales calcinados 1-600-SD y 1-700-SD se observan picos en las posiciones  $25.3^\circ$ ,  $36.9^\circ$ ,  $37.8^\circ$ ,  $38.6^\circ$ ,  $48.1^\circ$ ,  $53.9^\circ$ ,  $55.1^\circ$ ,  $62.1^\circ$ ,  $62.7^\circ$ ,  $68.8^\circ$ ,  $70.3^\circ$ ,  $74.03^\circ$ ,  $75.03^\circ$ ,  $76.02^\circ$  y  $82.7^\circ$ , que de acuerdo con el PDF 21-1272 estas corresponden a los planos cristalográficos (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (213), (204), (116), (220), (107), (215), (301) y (224), característicos de la fase cristalina anatasa del  $\text{TiO}_2$ . Asimismo, el material calcinado a  $700^\circ\text{C}$  muestra la presencia de los planos (110), (101) y (111) de la fase rutilo (PDF 21-1276).

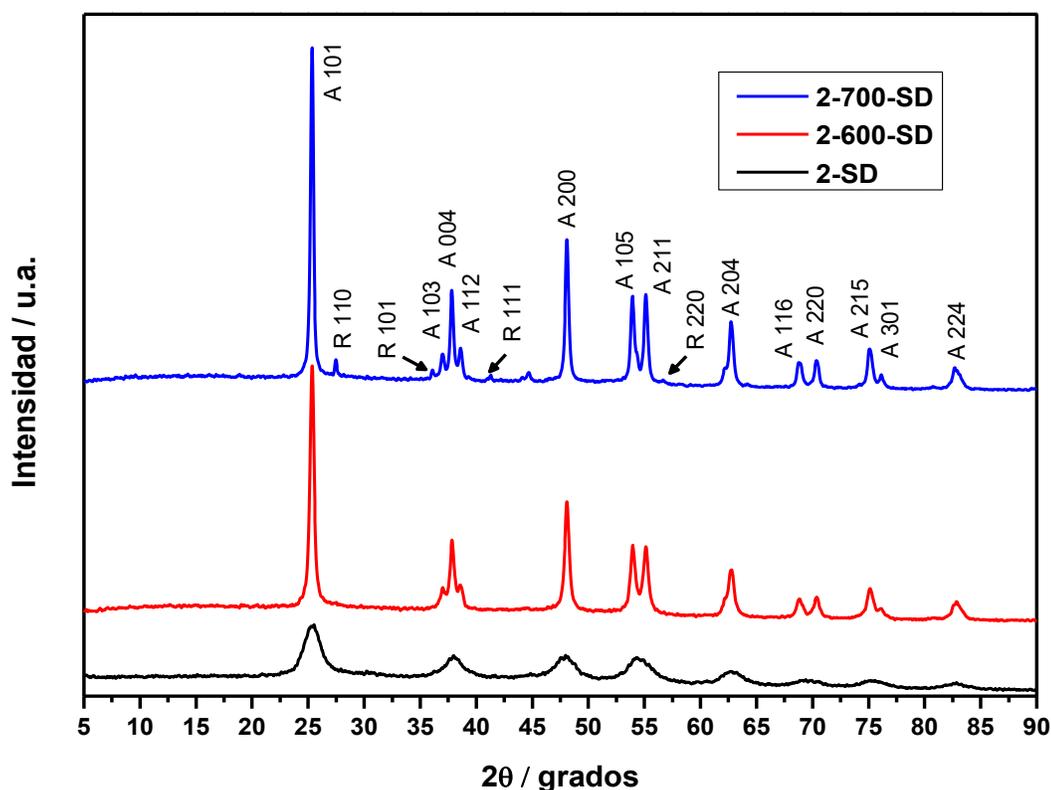


Figura 13. Patrones de difracción de rayos X de la serie 2-x-SD; A (anatasa) y R (rutilo).

Los patrones de difracción obtenidos de los materiales 2-SD, 2-600-SD y 2-700-SD se muestran en la Figura 13. El patrón obtenido del polvo sin calcinar es característico de materiales parcialmente cristalinos y corresponde a planos cristalográficos de la fase anatasa, esta cristalinidad incrementa conforme aumenta la temperatura de calcinación, es por ello que los polvos calcinados a  $600^\circ\text{C}$  y  $700^\circ\text{C}$  presentan picos más definidos (menos anchos y más agudos) de la fase cristalina

anatasa en las posiciones  $25.3^\circ$ ,  $36.9^\circ$ ,  $37.8^\circ$ ,  $38.6^\circ$ ,  $48.1^\circ$ ,  $53.9^\circ$ ,  $55.1^\circ$ ,  $62.1^\circ$ ,  $62.7^\circ$ ,  $68.8^\circ$ ,  $70.3^\circ$ ,  $74.03^\circ$ ,  $75.03^\circ$ ,  $76.02^\circ$  y  $82.7^\circ$ , los cuales corresponden a los planos (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (213), (204), (116), (220), (107), (215), (301) y (224) respectivamente (PDF 21-1272), y en el caso del material 2-700-SD presenta los planos (110), (101), (111) y (200) de la fase rutilo (PDF 21-1276) mismo comportamiento que el material 1-700-SD.

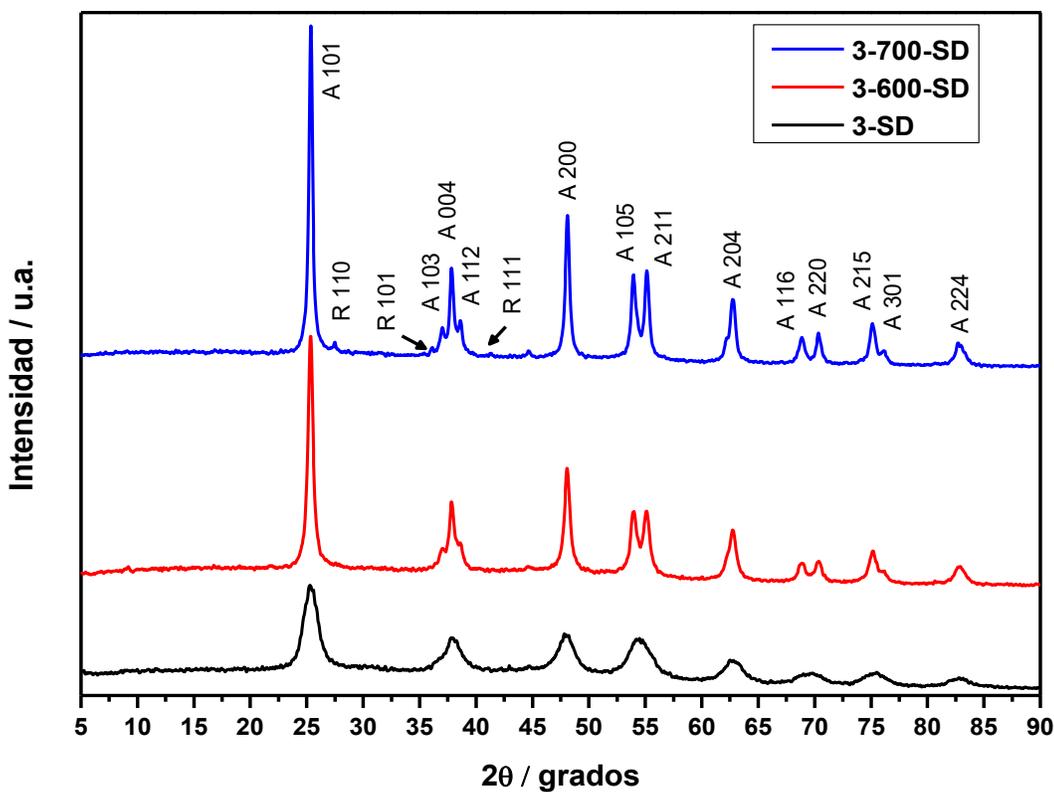


Figura 14. Patrones de difracción de rayos X de la serie 3-x-SD; A (anatasa) y R (rutilo).

En la Figura 14 se muestra el patrón de DRX del material sin calcinar 3-SD y los calcinados 3-600-SD y 3-700-SD que pertenecen a la serie 3-x-SD. En el difractograma obtenido del polvo 3-SD se observa que este es un material parcialmente cristalino similar que el 2-SD, con diferencias en cuanto a la intensidad y anchura del pico. Mientras que los materiales calcinados 3-600-SD y 3-700-SD presentan picos más definidos en las posiciones  $25.3^\circ$ ,  $36.9^\circ$ ,  $37.8^\circ$ ,  $38.6^\circ$ ,  $48.1^\circ$ ,  $53.9^\circ$ ,  $55.1^\circ$ ,  $62.1^\circ$ ,  $62.7^\circ$ ,  $68.8^\circ$ ,  $70.3^\circ$ ,  $74.03^\circ$ ,  $75.03^\circ$ ,  $76.02^\circ$  y  $82.7^\circ$  que corresponden a los planos cristalinos (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (213), (204), (116), (220), (107), (215), (301) y (224) respectivamente, de la fase

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

anatasa del TiO<sub>2</sub>. Al igual que los materiales 1-700-SD y 2-700-SD el patrón de DRX obtenido del material 3-700-SD demuestra la presencia de la fase rutilo.

De manera general se aprecia que, al incrementar la temperatura de síntesis en el reactor de microondas, aumenta la cristalinidad de los polvos sin tratamiento térmico. Así mismo, una vez calcinados los materiales a 600° C se obtiene la presencia de la fase cristalina anatasa de la Titania (PDF 21-12-72). De igual manera, todos los polvos tratados térmicamente a 700° C muestran la presencia de la fase rutilo del dióxido de titanio (PDF 21-1276). La transición de la fase anatasa a la fase rutilo a esta temperatura de calcinación ya ha sido reportada [126, 127]. A pesar de que se observan las mismas fases de Titania en los materiales de las distintas series (en función de la temperatura de calcinación), se pueden apreciar diferencias en cuanto a la agudeza y anchura de los picos, lo cual está relacionado con la cristalinidad y la relación de fases en los materiales, tal como se detalla en la Tabla 5.

*Tabla 5. Relación Anatasa/Rutilo, Tamaño de cristal, Microtensiones, Parámetros de celda de Anatasa y Rutilo obtenidos de los patrones de difracción.*

Catalizador	Relación A/R (%)		Tamaño de cristal (nm)		Parámetro de celda Anatasa		Parámetro de celda Rutilo	
	A	R	A	R	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
<b>1-SD</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>1-600-SD</b>	100	-	19.9		3.78	9.51	-	-
<b>1-700-SD</b>	93	7	29.1	32.7	3.78	9.51	4.63	2.96
<b>2-SD</b>	100	-	4.9		3.79	9.46	-	-
<b>2-600-SD</b>	100	-	18.9		3.78	9.51	-	-
<b>2-700-SD</b>	89	11	26.3	35.5	3.78	9.51	4.60	2.96
<b>3-SD</b>	100	-	5.6		3.79	9.46	-	-
<b>3-600-SD</b>	100	-	15.4		3.78	9.50	-	-
<b>3-700-SD</b>	90	10	21.1	35.5	3.78	9.51	4.60	2.95

Como se observa, el tamaño de partícula primario aumenta conforme se incrementa la temperatura de calcinación. En la serie 1-x-SD pasa de ser un material amorfo (sin calcinar) a un valor de 29.1 nm con el material 1-700-SD, la serie 2-x-SD presenta un aumento que va desde 4.9 nm a 26.3 nm, mientras que en la serie 3-x-SD pasa de 5.6 nm a 21.1 nm. De igual manera, se puede apreciar una disminución del tamaño de cristal al pasar de la serie 1 a la serie 3 entre los materiales calcinados a la misma

temperatura. Los polvos tratados a 600° C pasan de tener un tamaño de partícula primaria de 19.9 nm con el material 1-600-SD a 15.4 nm con el material 3-600-SD. Por su parte los materiales 1-700-SD, 2-700-SD y 3-700-SD tienen un tamaño de 29.1, 26.3 y 21.9 nm respectivamente. Contrario a esta situación, en los materiales sin calcinar se aprecia un aumento en el tamaño de cristal conforme se incrementa la temperatura de síntesis en el reactor de microondas (amorfo a 120° C, 4.9 nm a 160° C y 5.6 nm a 700° C). Por otra parte, el análisis de la relación fraccional de fases (utilizando el método de Spurr and Myers [135]) muestra que los fotocatalizadores calcinados a 700° C presentan relaciones en porcentaje de fase anatasa/rutilo desde 93/7 (serie 1) hasta 89/11 (serie 2). Acorde a publicaciones anteriores, esta cantidad de rutilo se encuentra en el intervalo de concentraciones que permite maximizar la fotoactividad de los materiales [157, 158]. Además, cuando se parte de los materiales parcialmente cristalizados 2-SD y 3-SD, al calcinarse a 700° C generan contribuciones de rutilo similares en términos de la relación anatasa/rutilo de 90/10, así como de los parámetros de celda unitaria (Tabla 5).

#### 4.1.2. Área superficial BET, volumen y tamaño de poro promedio

En la Tabla 6 se muestran los resultados obtenidos del área superficial BET, volumen y tamaño de poro de los fotocatalizadores de las diferentes series, en donde se observa que las diferencias estructurales entre los materiales están directamente relacionadas con estas propiedades morfológicas.

Tabla 6. Área superficial específica, volumen y tamaño de poro promedio, densidad y ancho de banda prohibida de los diferentes materiales.

Catalizador	Área (m <sup>2</sup> gr <sup>-1</sup> )	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> gr <sup>-1</sup> )	Tamaño de poro (nm)	Densidad real (gr cm <sup>-3</sup> )	Energía de banda prohibida (eV)
1-SD	477	0.34	2.1	--	3.41
1-600-SD	36	0.07	6.5	--	3.21
1-700-SD	15	0.03	7.2	--	3.15
2-SD	269	0.28	3.3	--	3.27
2-600-SD	47	0.13	8.6	--	3.20
2-700-SD	23	0.07	9.3	--	3.11
3-SD	212	0.28	4.0	1.6	3.24
3-600-SD	70	0.17	7.6	3.5	3.20
3-700-SD	48	0.12	7.9	3.6	3.16

Los fotocatalizadores con baja cristalinidad, 1-SD, 2-SD y 3-SD, exhiben altas áreas superficiales; se observa que esta área es inversamente proporcional a la temperatura de síntesis, 470, 260 y 212 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> respectivamente. Este comportamiento está correlacionado directamente con la cristalinidad y el tamaño de partícula primario de los materiales, ya que el aumento de ambos disminuye el área superficial.

En el caso de la serie 3-x-SD, el material sin calcinar exhibe un área superficial de 212 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (tamaño de partícula primario de anatasa de 5.6 nm), la cual disminuye a 70 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para la temperatura de calcinación a 600° C, que posee tamaño de cristal de 15.4 nm, y finalmente el material de esta serie calcinado a 700° C exhibe área superficial de 48 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y tamaño de partícula primario de anatasa de 21.9 nm. El mismo comportamiento puede notarse en las series 1-x-SD (477 - 15 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) y 2-x-SD (269 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>- 23 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>).

En el caso de los parámetros morfológicos, la disminución del área superficial específica con el aumento de la temperatura de calcinación genera: a) aumento en el tamaño de poro, y b) disminución en el volumen del poro (Tabla 6), esto deberá aumentar la densidad del material, tal como se aprecia en los resultados de densidad real obtenida de los fotocatalizadores de la serie 3-x-SD, donde el material con menor volumen de poro es el que presentó mayor densidad (3-700-SD, 3.6 gr cm<sup>-3</sup>), seguido del catalizador 3-600-SD con una densidad de 3.5 gr cm<sup>-3</sup> y el de menor densidad es el 3-SD (1.6 gr cm<sup>-3</sup>) con el volumen de poro más bajo.

### **4.1.3. Microscopía electrónica de barrido**

En la Figura 15 incisos a), c) y e) se muestra la morfología y distribución del tamaño de partícula secundario de los fotocatalizadores 3-SD, 3-600-SD y 3-700-SD, obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM). Se puede apreciar que los polvos de titania exhiben morfología microesférica, relativamente no-aglomerada, con buena homogeneidad, tal como ha sido reportado en otros trabajos donde se ha utilizado el proceso de secado por aspersión [121, 125, 159]. Además, las micrografías a magnificaciones mayores de los polvos 3-SD, 3-600-SD y 3-700-SD (Figura 15b, 11d y 11f, respectivamente) revelan que las microesferas son porosas y se encuentran formadas por la aglomeración de nanopartículas de titania individuales. Como se aprecia, las características y morfología de los polvos son similares sin importar el tratamiento térmico.

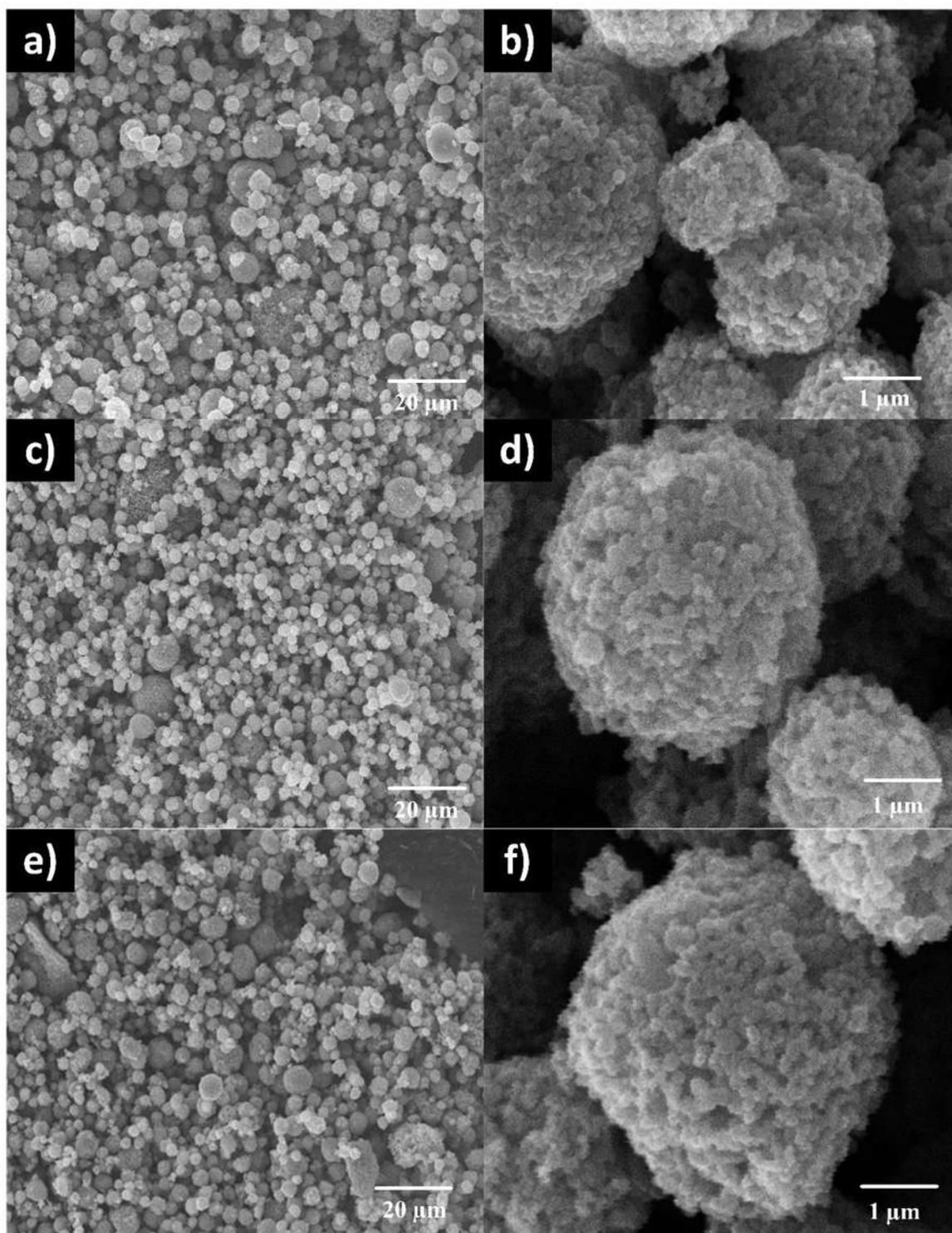


Figura 15. Imágenes SEM (vista general y detallada) de los fotocatalizadores 3-SD (a,b), 3-600-SD (c,d) y 3-700-SD (e,f).

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 16 muestra los perfiles de distribución de tamaño de partícula de los materiales de la serie 3-x-SD. De manera general se aprecia que las microesferas obtenidas por el secado por aspersión tienen un diámetro aproximado entre 1  $\mu\text{m}$  y 12  $\mu\text{m}$ , con mayor acumulación en el intervalo de 2  $\mu\text{m}$ -5  $\mu\text{m}$ . El mayor porcentaje de acumulación en este intervalo lo presenta el material 3-700-SD con un 91%, seguido del 3-600-SD con un 88% y por último el 3-SD con un 85%.

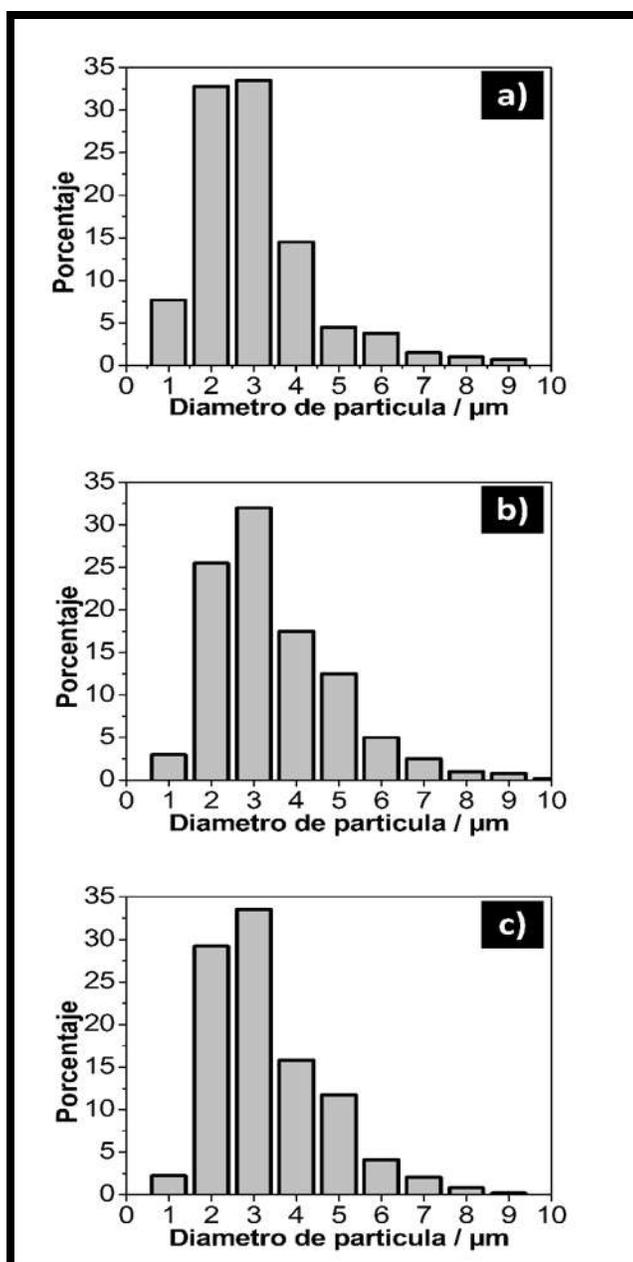


Figura 16. Perfiles de distribución de tamaño de partícula de los materiales a) 3-SD, b) 3-600-SD y c) 3-700-SD.

#### 4.1.4. Microscopía electrónica de transmisión

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) del fotocatalizador 3-700-SD se muestran en la Figura 17. En la imagen en campo claro (Figura 17a) se observa que los aglomerados de  $\text{TiO}_2$  están formados por nanopartículas con tamaños por debajo de los 35 nm, lo cual corrobora lo observado por microscopía electrónica de barrido. En el caso de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión en alta resolución (Figura 17b), se pueden observar dos espacios interplanares (aproximadamente 0.352 nm y 0,243 nm) que, de acuerdo al archivo PDF 21-1272, corresponden a los planos (101) y (103) de la fase anatasa de la titania. Además, se aprecia la separación entre dos planos adyacentes (aproximadamente 0.249 nm) que corresponde al plano (101) de la fase rutilo (PDF 21-1276). Esto último, confirma la mezcla de fases anatasa y rutilo para este material, ratificando los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

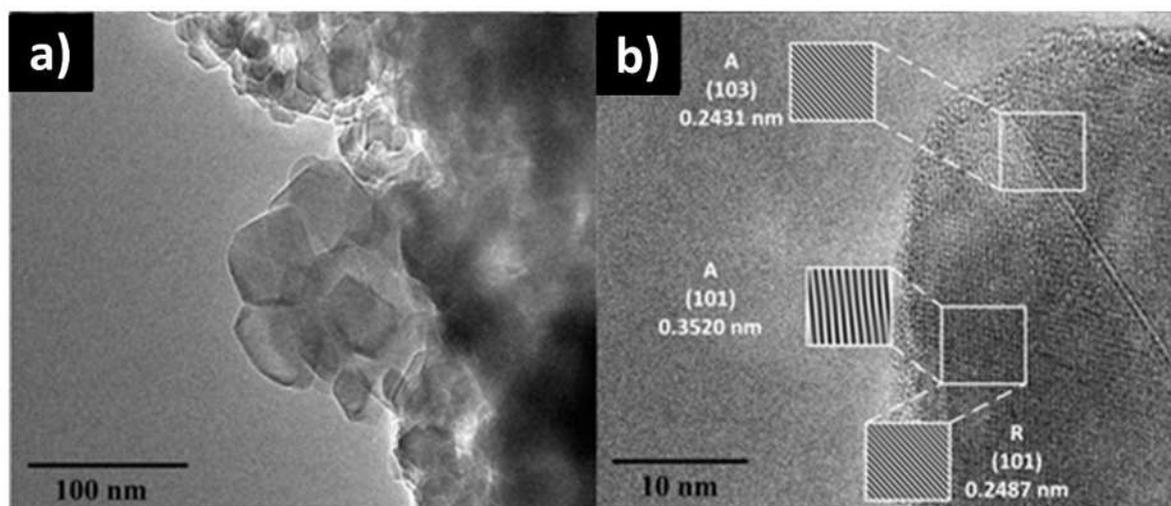


Figura 17. Imagen TEM (a) y HRTEM (b) del fotocatalizador 3-700-SD.

#### 4.1.5. Espectroscopia UV-Vis

Las diferencias en las propiedades estructurales y morfológicas antes mencionadas, se ven reflejadas en las propiedades ópticas de los fotocatalizadores, como se aprecia en los espectros UV-Vis obtenidos de los materiales de las series 1-x-SD, 2-x-SD y 3-x-SD (Figura 18). Los espectros presentan un decaimiento característico de la fase cristalina anatasa, sin embargo, existen diferencias significativas en el borde de absorción en función de la temperatura de calcinación. Los catalizadores sin calcinar presentan un borde de absorción centrado en el orden de los 345 nm (amorfo) y 360 nm (parcialmente cristalinos), en los tratados térmicamente a 600° C y

700° C el borde de absorción se encuentra en el orden de los 385 nm y 395 nm respectivamente, con pequeñas variaciones. Suponiendo que los espectros están dominados por la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> (ver sección 4.1.1), la energía de banda prohibida se calculó considerando que los semiconductores son indirectos [62] (Tabla 6). Los valores obtenidos muestran una disminución del ancho de banda prohibida (gap) con el aumento de la temperatura de calcinación para todas las series. Como ejemplo, el fotocatalizador 3-SD (sin calcinar) exhibe un valor de 3.24 eV, disminuyendo en el calcinado a 600° C (3-600-SD, 3.20 eV), y finalmente el 3-700-SD exhibe un valor de 3.16 eV. En cualquier caso, la variación de la energía de gap a través de las series sigue la tendencia esperada del confinamiento cuántico [62, 160], es decir, la disminución del valor con el aumento de la temperatura y del tamaño de partícula primario, aunque la contribución de la fase rutilo puede influir en el resultado de los fotocatalizadores calcinados a 700° C (1-700-SD, 2-700-SD y 3-700-SD).

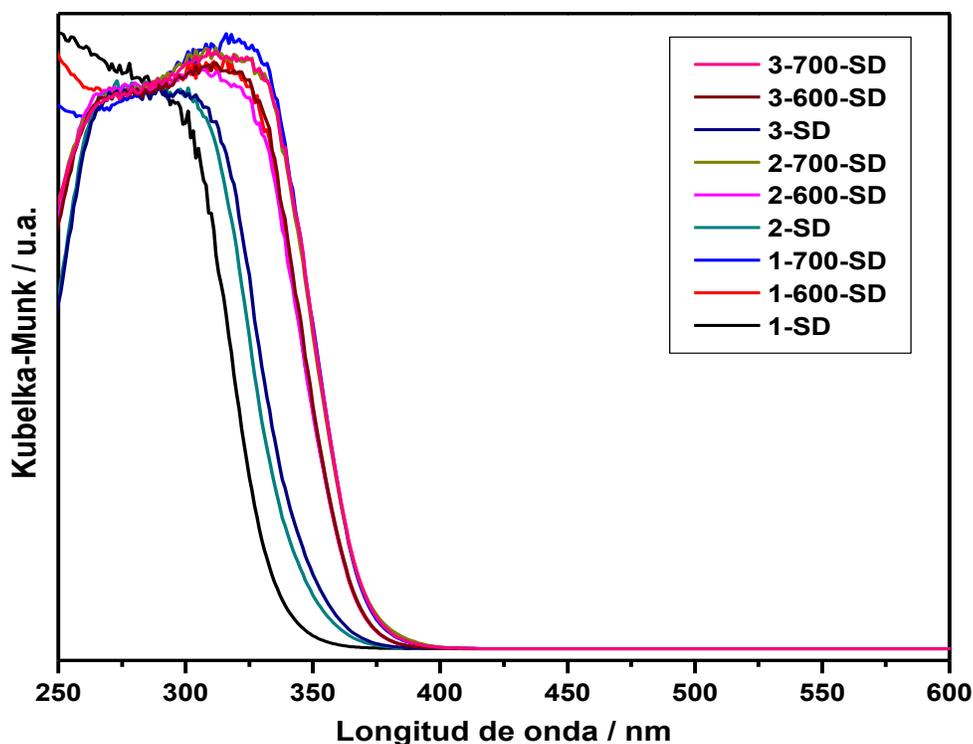


Figura 18. Espectros UV-Vis de los materiales de las series 1-x-SD, 2-x-SD y 3-x-SD.

#### 4.1.6. Fotoluminiscencia

Los resultados de fotoluminiscencia (bajo excitación con luz UV y visible) realizados a los diferentes materiales se muestran en la Figura 13. Todos los espectros están

dominados por un pico ancho con simetría, centrado alrededor de los 450 nm en el caso de la excitación con luz UV (365 nm, Figura 19a) y un pico más débil centrado a 535 nm para la excitación con luz visible (425 nm, Figura 19b), ambos picos son característicos del proceso de des-excitación del dióxido de titanio; sin embargo, la banda a 535 nm tiene relación directa con el proceso de recombinación del par electrón-hueco (Figura 19a) [161]. Como se observa la disminución de la des-excitación es similar, lo que indica que las muestras presentan el mismo mecanismo de decaimiento y sólo difieren significativamente en la intensidad global. De manera general, en todas las series se aprecia que la intensidad de las bandas disminuye conforme se incrementa la temperatura de calcinación, lo que indica que en los materiales calcinados a 700° C (donde existe una interfase anatasa-rutilo) se observa menor número de recombinaciones de los pares electrón-hueco, lo cual es acorde con otros reportes [60, 62].

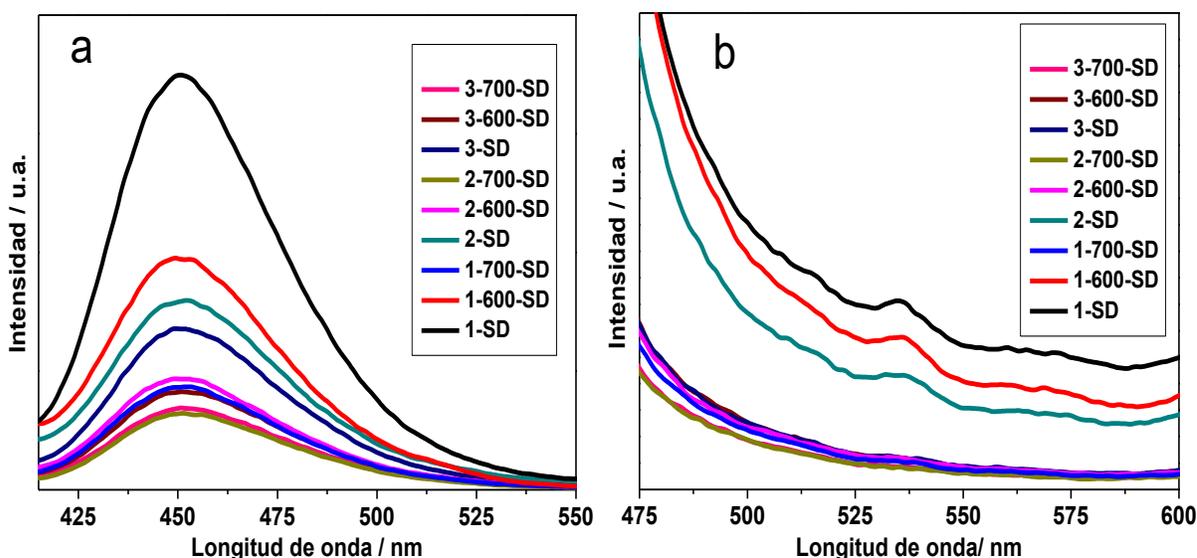


Figura 19. Espectros de fotoluminiscencia de las series 1-x-SD, 2-x-SD y 3-x-SD a) excitación a 365 nm y b) excitación a 425 nm.

## 4.2. Actividad fotocatalítica, conversión de carbono orgánico, reusos, sedimentación y eficiencia cuántica en fase líquida

### 4.2.1. Actividad fotocatalítica en fase líquida

En esta subsección, la actividad fotocatalítica en la reacción de degradación del colorante AA9 de los materiales obtenidos mediante el acoplamiento de la síntesis asistida por microondas y el proceso de secado por aspersion, y su posterior

calcinación, (series 1-x-SD, 2-x-SD y 3-x-SD) se contrastan con la del material comercial de referencia Degussa P25.

Los perfiles de fotodegradación del colorante AA9 obtenidos con los fotocatalizadores de la serie 1-x-SD (1-SD, 1-600-SD y 1-700-SD) y el del P25 se muestran en la Figura 20.

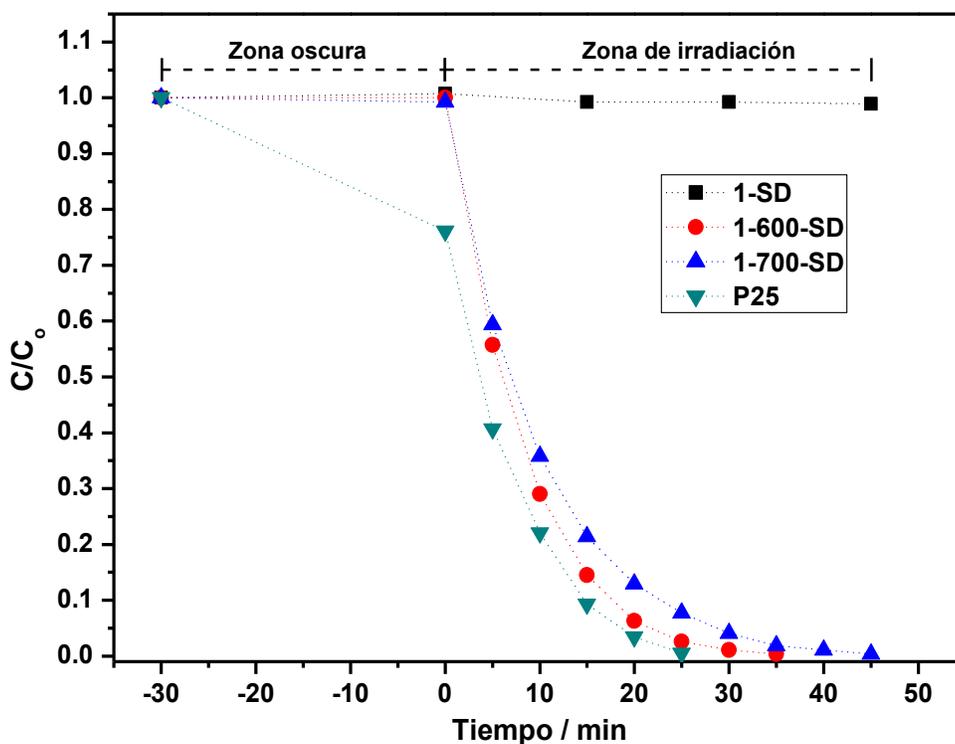


Figura 20. Perfiles de fotodegradación del colorante AA9 con los fotocatalizadores de la serie 1-x-SD vs Degussa P25.

En la denominada zona oscura (adsorción-desorción), se observa que el P25 adsorbe aproximadamente el 25% del colorante, mientras que en los catalizadores 1-SD, 1-600-SD y 1-700-SD no hay adsorción de colorante (<1%). Tras la irradiación con luz UV-A, los fotocatalizadores de la serie 1-x-SD presentan diferente comportamiento fotocatalítico, es decir, la menor fotoactividad la presenta el material 1-SD (sin calcinarse) logrando degradar solamente el 3% del colorante en 45 minutos. Por el contrario, los catalizadores tratados térmicamente a 600° C y 700° C logran remover aproximadamente el 100% del colorante AA9 en 35 min y 55 min, respectivamente. Así mismo, el catalizador de referencia P25 tarda 25 min en llevar a cabo la remoción del 100% del colorante. Al comparar los resultados de tiempo

obtenidos con los catalizadores de la serie 1-x-SD con el del P25 se aprecia que este último exhibe mayor actividad fotocatalítica.

En la Figura 21 se presentan los perfiles de degradación del colorante AA9 obtenidos con los fotocatalizadores 2-SD, 2-600-SD y 2-700-SD. La zona oscura muestra que los fotocatalizadores no presentan adsorción de colorante, misma situación que los materiales de la serie 1-x-SD. En la zona de irradiación se aprecia que todos los fotocatalizadores logran remover el 100% del AA9 a distintos tiempos; el fotocatalizador 2-SD (sin calcinar) llevó a cabo esta remoción en 50 min, seguido del 2-700-SD (calcinado a 700° C) que degradó al colorante en 30 min, mientras que el catalizador que más rápido lo hizo fue el 2-600-SD (calcinado a 600°C) en 25 min. Puede observarse que el fotocatalizador 2-600-SD, además de presentar la mayor actividad fotocatalítica de esta serie, iguala el tiempo que tarda en remover el P25 al colorante (25 min).

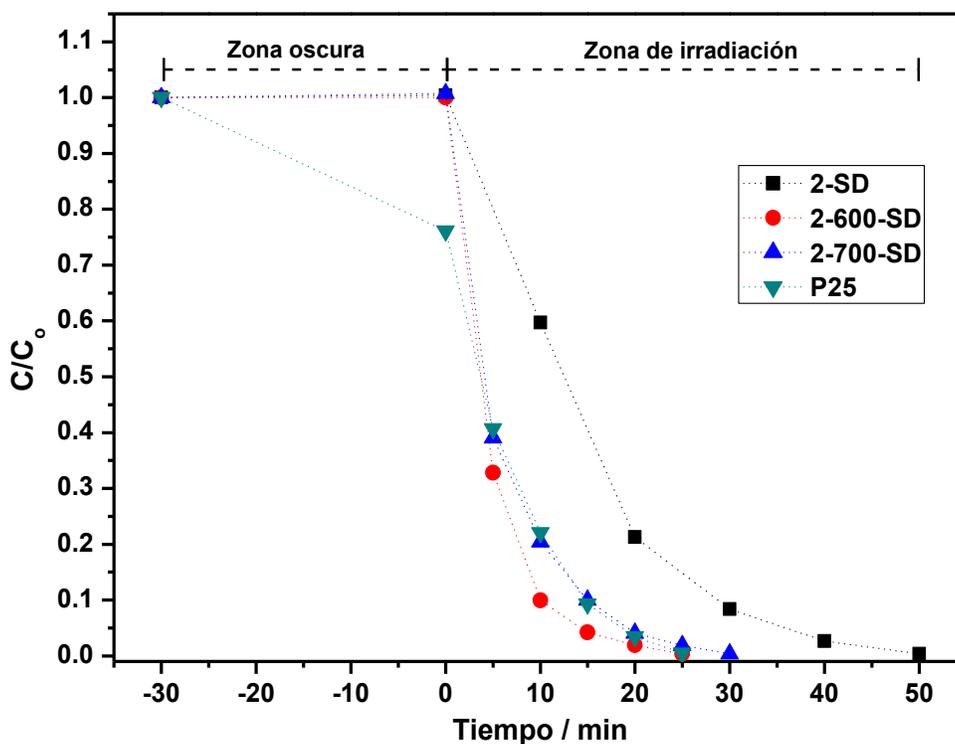


Figura 21. Perfiles de fotodegradación del colorante AA9 con los fotocatalizadores de la serie 2-x-SD vs Degussa P25.

Los perfiles de degradación del colorante AA9 obtenidos con los fotocatalizadores de la serie 3-x-SD se presentan en la Figura 22. Los resultados de adsorción obtenidos

(zona oscura) muestran que no existe interacción del colorante con los catalizadores de esta serie, misma situación que se presentó con los materiales de las series 1-x-SD y 2-x-SD. Por otro lado, en la zona de irradiación se observa que los catalizadores 3-SD, 3-600-SD y 3-700-SD consiguen degradar el 100% del colorante en 22.5 min, 17.5 min, y 20 min respectivamente. Al comparar estos tiempos de remoción con el del P25, se observa que los catalizadores de esta serie 3-SD, 3-600-SD y 3-700-SD logran disminuir en 2.5 min, 5 min, y 7.5 min el tiempo de degradación del colorante respecto del catalizador comercial de referencia. De igual forma, se aprecia que el catalizador 3-600-SD (calcinado a 600° C) es el que presenta mayor actividad en la decoloración, en esta serie.

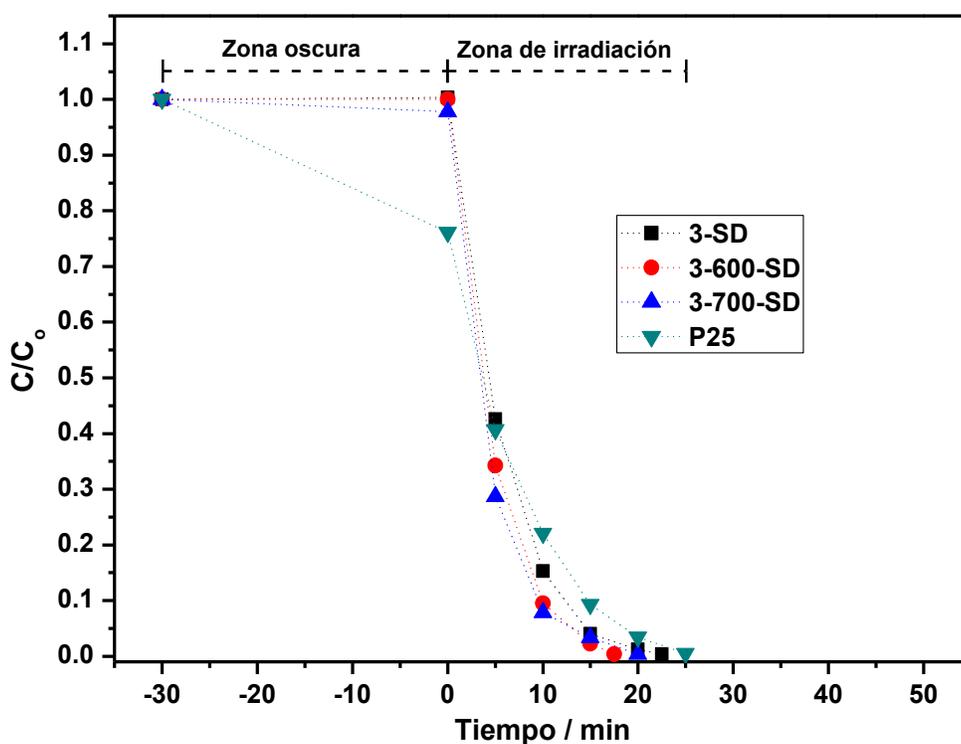


Figura 22. Perfiles de fotodegradación del colorante AA9 con los fotocatalizadores de la serie 3-x-SD vs Degussa P25.

En la Figura 23 se reportan las constantes cinéticas ( $k$ ) de degradación del colorante con los fotocatalizadores de las distintas series, suponiendo que los perfiles de degradación presentan un mejor ajuste (todas las  $R^2 > 0.985$ ) al modelo de pseudo primer orden. Al comparar los valores de la  $k$  entre los materiales sin calcar, los calcinados a 600° C y los tratados térmicamente a 700° C de las diferentes series, se observa que el incremento en la temperatura de síntesis (120° C, 160° C y 200° C)

permite obtener catalizadores con mejor actividad fotocatalítica. Comparando los valores de las  $k$  para los diferentes materiales y agrupándolos en función de la calcinación, se observa que: sin calcinar (1-SD, 2-SD y 3-SD) van de  $4 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ , pasando por  $0.093 \text{ min}^{-1}$  a  $0.236 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente; el de los materiales calcinados a  $600^\circ \text{ C}$  1-600-SD, 2-600-SD y 3-600-SD es  $0.149$ ,  $0.214$  y  $0.274 \text{ min}^{-1}$  respectivamente y para los calcinados a  $700^\circ \text{ C}$  1-700-SD, 2-700-SD y 3-700-SD es de  $0.114 \text{ min}^{-1}$ ,  $0.167 \text{ min}^{-1}$ , y  $0.259 \text{ min}^{-1}$ . El aumento de la actividad en los materiales sin calcinar puede atribuirse a la diferencia en la cristalinidad causada por la temperatura de síntesis, de estos tres, el material que presentó mayor actividad fue el más cristalino (3-SD), seguido del 2-SD y el que presentó menor actividad fue el material 1-SD (amorfo). El aumento de la actividad de los materiales tratados a  $600^\circ \text{ C}$  y  $700^\circ \text{ C}$  es similar, los sintetizados a  $120^\circ \text{ C}$  (1-600-SD y 1-700-SD) presentan menor actividad que sus similares sintetizados a  $160^\circ \text{ C}$  (2-600-SD y 2-700-SD), y estos a su vez presentan menor actividad que los sintetizados a  $200^\circ \text{ C}$  (3-600-SD y 3-700-SD), en estos casos, esta modificación en la actividad fotocatalítica es atribuida al aumento de la temperatura de síntesis y a la disminución del tamaño de partícula primario (ver Tabla 5). A excepción de los fotocatalizadores 3-600-SD y 3-700-SD, los demás materiales calcinados a  $600^\circ \text{ C}$  y  $700^\circ \text{ C}$  presentan tamaños de partícula primario de anatasa superiores a los 20 nm, este último se interpreta como el tamaño límite en el que los efectos nanométrico del  $\text{TiO}_2$  comienzan a volverse insignificantes, lo que conlleva a que los catalizadores sintetizados a  $200^\circ \text{ C}$  (3-600-SD y 3-700-SD) exhiban mayor actividad que sus respectivos sintetizados a  $120^\circ \text{ C}$  y  $160^\circ \text{ C}$ .

Al hacer un comparativo de la actividad fotocatalítica entre los materiales de la misma serie, el material que presenta la mayor actividad fotocatalítica es el calcinado a  $600^\circ \text{ C}$ , seguido del material que contiene ambas fases anatasa-rutilo (calcinado a  $700^\circ \text{ C}$ ), y material sin calcinar es el que exhibe menor actividad. Aún y cuando se comprobó con el análisis de fotoluminiscencia que el efecto de recombinación es menor en los materiales que presentan ambas fases, anatasa-rutilo (1-700-SD, 2-700-SD y 3-700-SD), ésta no provoca un incremento de la fotoactividad comparado con sus respectivos que tienen fase cristalina anatasa únicamente (1-600-SD, 2-600-SD y 3-600-SD). Lo que indicaría que la fotodegradación del AA9 depende principalmente del número de sitios activos (en otras palabras, del área superficial de los sólidos), en lugar de la capacidad de manejo de cargas por parte de los sólidos. Esto se contrapone a reportes hechos para otros contaminantes como el fenol o el

tolueno, que se degradan con mayor eficacia utilizando materiales de Titania (anatasa) con menos defectos y, en particular materiales que presentan ambas fases anatasa-rutilo [162, 163].

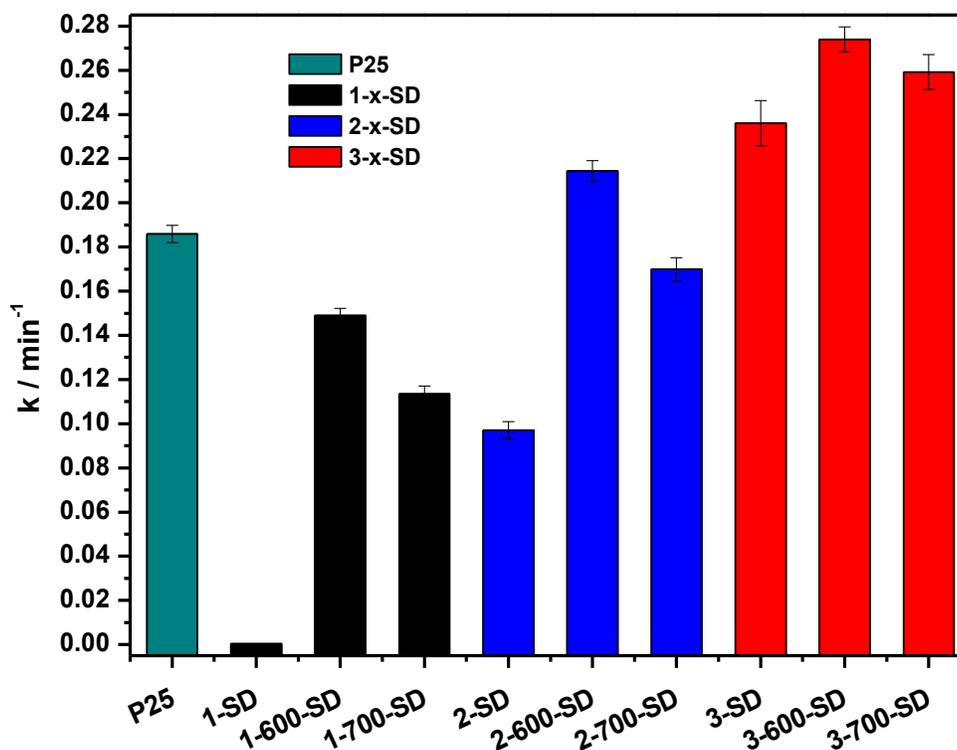


Figura 23. Constante cinética ( $k$ ) de pseudo primer orden de la degradación fotocatalítica del colorante AA9.

Por otra parte, el catalizador Degussa P25 presentó una  $k$  de  $0.185 \text{ min}^{-1}$ ; los materiales más activos sintetizados en esta investigación, 3-SD, 3-600-SD y 3-700-SD, exhiben constantes de reacción 1.3, 1.5, y 1.4 veces mayores al P25, respectivamente. Al comparar el resultado del material que presentó mayor actividad (3-600-SD) con algunos de los reportes que se encuentran en la literatura para la degradación del AA9 con fotocatalisis heterogénea, se observa que este material presenta una constante cinética 2.2 veces mayor que la reportada por Daneshvar y col. [107] utilizando P25 y luz UV-C. De igual manera, este material comparado con una Titania preparada vía microondas a la cual se le adiciono nanotubos de carbono y que se probó en el mismo sistema de reacción, muestra una  $k$  más grande (2.6 veces) que la reportada por Caudillo-Flores y col. [164]. Adicionalmente en la comparación de la  $k$  del material con la obtenida con la Titania comercial Degussa P25 irradiada con luz UV-A es mayor 2.8 veces [54].

#### 4.2.2. Conversión de carbón orgánico total

En la Figura 24 se muestran los valores de conversión de carbón orgánico total (COT) obtenidos al finalizar el experimento de fotoactividad con los materiales 3-SD, 3-600-SD, 3-700-SD y Degussa P25; se observa que el catalizador de referencia Degussa P25 presentó 84% de conversión del COT. En el caso de los materiales obtenidos mediante el acoplamiento del método de síntesis asistido por microondas y el proceso de secado por aspersion, se aprecia que el valor más bajo de conversión es el que mostró el 3-SD (70%), seguido del 3-700-SD que presentó 79% de degradación del colorante AA9, mientras que el mayor porcentaje de conversión se obtuvo con el 3-600-SD (84%) el cual se encuentra en el mismo orden de magnitud que el presentado por el Degussa P25. La diferencia en la conversión de COT entre las muestras sintetizadas en este trabajo con respecto al Degussa P25, se puede explicar en el sentido en el que se tiene una sobreestimación debido a la adsorción del colorante en la superficie del Degussa P25, fenómeno que no se presenta en el material 3-600-SD, tal como se demostró en la Figura 22.

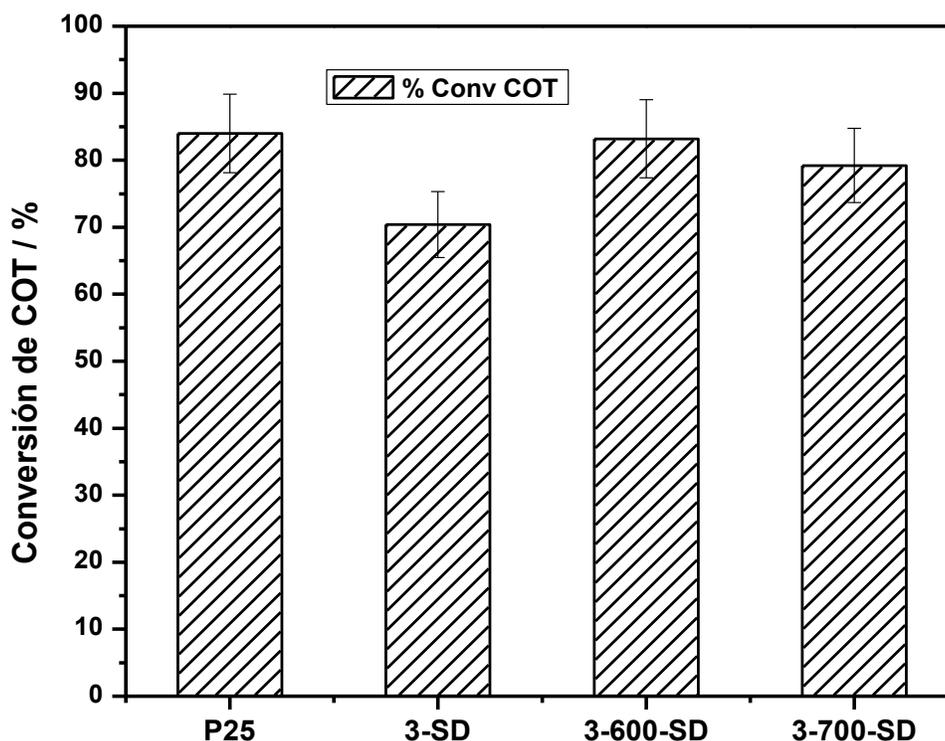


Figura 24. COT (%) al final de la fotodegradación del colorante AA9 obtenido con los fotocatalizadores de la serie 3-x-SD y el de referencia P25.

Al comparar estos resultados de conversión de COT con los reportados en la literatura donde utilizan otros procesos de oxidación avanzada (no se encontraron estudios de COT para el AA9 con fotocatalisis heterogénea), se aprecia que son competitivos. Por ejemplo, Silva y col. [165], utilizando el método fotofenton, lograron 50% de mineralización en 50 min de tratamiento. Otros métodos como ozonización conducen a menor rendimiento de mineralización (18% en 120 minutos) [166].

#### 4.2.3. Reúso

En la Figura 25 se muestran los resultados de estabilidad que presentaron los fotocatalizadores 3-SD, 3-600-SD, 3-700-SD y Degussa P25 con base en el experimento de reúso descrito en la sección 3.2.3, en donde se observa que todos los fotocatalizadores de la serie 3-x-SD mejoran la actividad del material de referencia, ya que en los seis ciclos del experimento tardan menos tiempo en llevar a cabo la degradación del colorante AA9. Así mismo, los materiales sintetizados en esta investigación mostraron menor pérdida de fotoactividad con respecto al Degussa P25, la cual tiende a estabilizarse después del cuarto reúso.

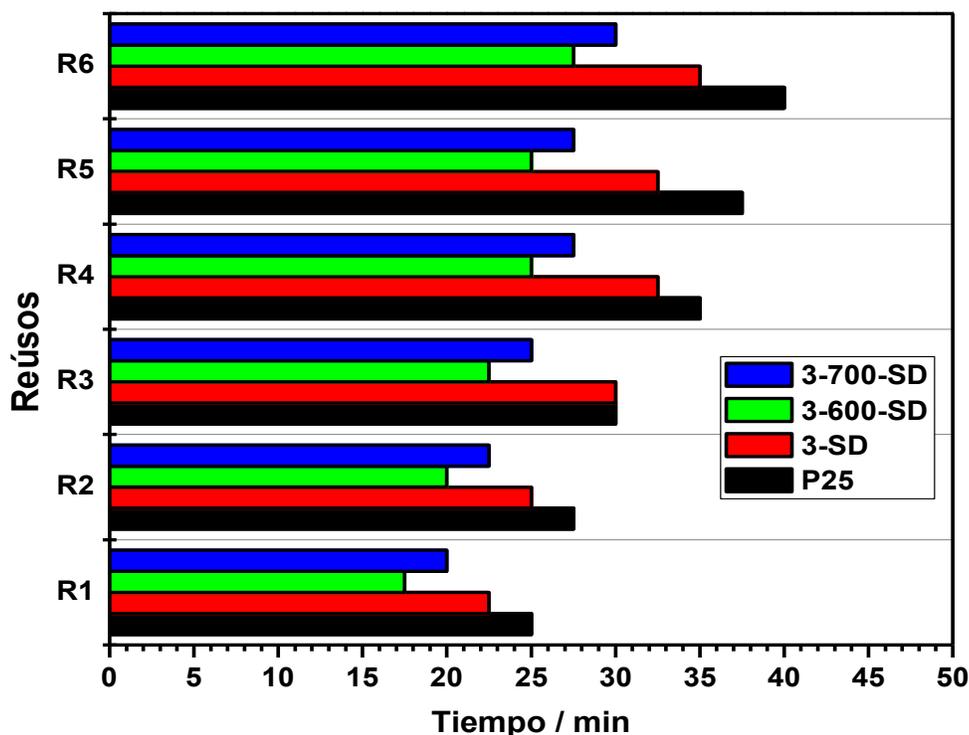


Figura 25. Tiempo de fotodegradación (completa) del colorante AA9 para los fotocatalizadores de la serie 3-x-SD y el material de referencia Degussa P25 en el experimento de reúso (R1 a R6).

La disminución de la actividad que se presenta en todos los fotocatalizadores puede ser atribuida a dos factores principalmente; uno de ellos, es el envenenamiento de la superficie de dióxido de titanio provocada por los compuestos intermediarios que no logran ser degradados completamente (como lo muestran los resultados de COT), los cuales podrían depositarse en el fotocatalizador disminuyendo la cantidad de sitios activos para llevar a cabo la generación del par electrón-hueco, otro factor, se encuentra asociado con los mismos compuestos intermediarios que pueden estar compitiendo con el  $\text{TiO}_2$  por la absorción de energía radiante, ya que la mayoría de estos absorben en el rango del UV. O un efecto combinado de ambos factores.

Al correlacionar los resultados de COT con los de reúso de la serie 3-x-SD, se aprecia que el catalizador que más grado de mineralización alcanza es el 3-600-SD, con un 84% de conversión y a su vez es el que presenta mayor estabilidad, ya que 27.5 minutos en degradar en el sexto reúso (R6); seguido del 3-700-SD que presenta una conversión de COT de 79% y un tiempo de degradación en el mismo reúso de 30 minutos; por último el 3-SD quien presentó el menor grado de mineralización de 70% y un tiempo de degradación en el sexto reúso de 35 minutos.

#### **4.2.4. Sedimentación del $\text{TiO}_2$**

Las Figura 26 y 27 muestran el tiempo de sedimentación y el proceso de sedimentación, respectivamente, de los catalizadores de la serie 3-x-SD y el Degussa P25 después de los ciclos 1 (R1) y 6 (R6) del experimento de reúsos.

El material de referencia presenta sedimentación más lenta (como ha sido reportado previamente [43, 44]), ya que el tiempo que tarda en sedimentar completamente después de R1 y R6 es 20 y 14 h, respectivamente. En el caso de los catalizadores de la serie 3-x-SD, el material 3-SD requiere de 8 h en R1 y 7 h en R6 para sedimentar completamente, el 3-600-SD requiere de 3 h en R1 y 2.75 h en R6, y para sedimentar completamente el 3-700-SD necesita de 2.5 h y 2.25 h para R1 y R6, respectivamente.

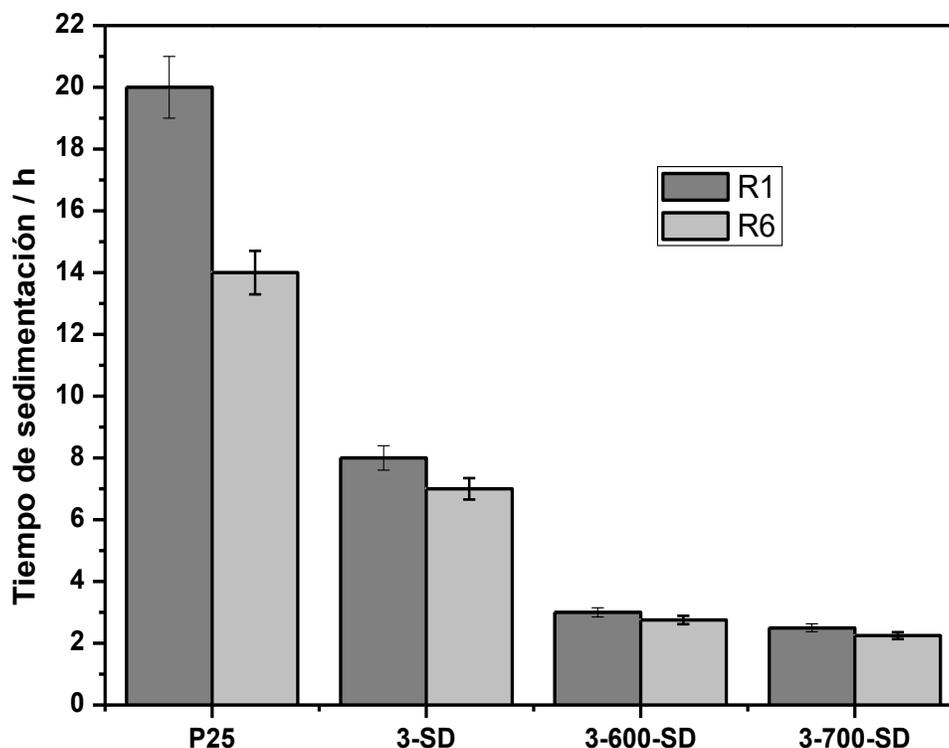


Figura 26. Tiempo de sedimentación para los fotocatalizadores de la serie 3-x-SD vs Degussa P25 al final de las fotodegradaciones en las pruebas de reúsos inicial (R1) y final (R6).

Correlacionando estos resultados con los de densidad real (Tabla 6) se observa que cuanto mayor sea la densidad del material menor será el tiempo que tarde en sedimentar; no obstante, esta consideración no aplica para el Degussa P25, ya que este material presenta la mayor densidad de todos ( $4.21 \text{ gr cm}^{-3}$ ) y es el que tarda más tiempo en sedimentar, esto se atribuye a las propiedades coloidales del material en suspensión. Lo que indicaría que los cambios físicos (tamaño y volumen de poro) en el tamaño de partícula secundario de los materiales sintetizados son los que incrementan su sedimentabilidad; en especial los materiales tratados térmicamente presentan tiempos de sedimentación en el orden de 6 a 8 veces menores que los del Degussa P25, tiempos que presentan un comportamiento similar tanto en R1 y R6, lo cual indica que la variación en la superficie es mínima.

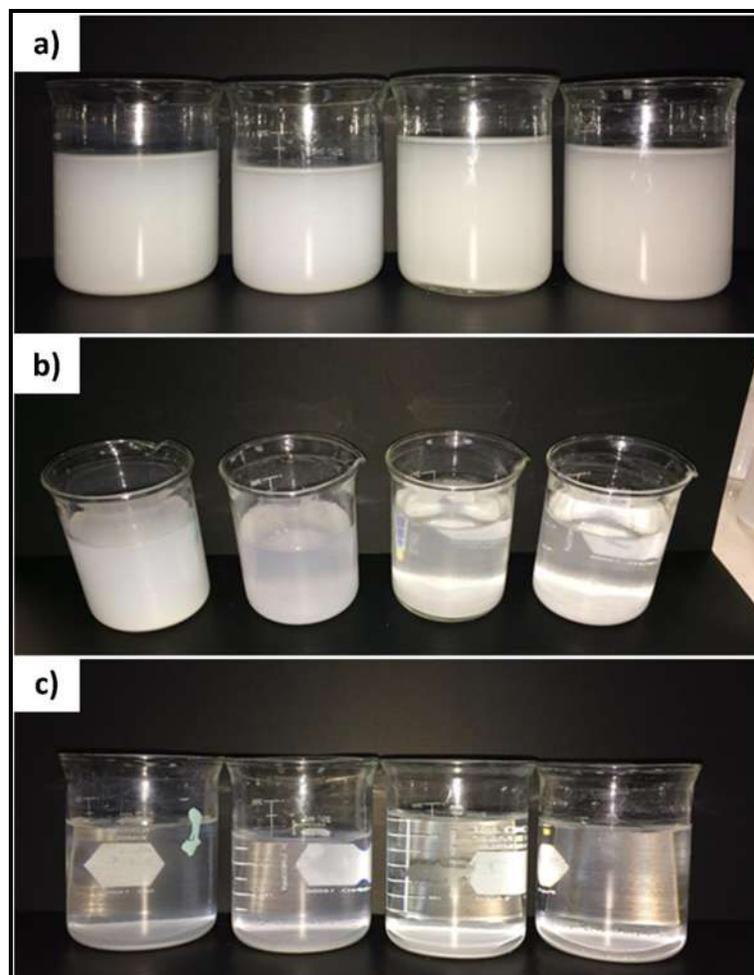


Figura 27. Fotografías de la sedimentación por gravedad una vez finalizado el R6 a las a) 0 horas, b) 2 horas y c) 6 horas. De izquierda a derecha; P25, 3-SD, 3-600-SD y 3-700-SD.

#### 4.2.5. Eficiencia cuántica en fase líquida

En esta sección se analizan los resultados de la eficiencia cuántica verdadera,  $\eta_q$ , y la eficiencia cuántica aparente,  $\eta_{ap}$ , que presentaron los fotocatalizadores 3-SD, 3-600-SD, 3-700-SD y P25. Para ello, el valor de la velocidad local volumétrica de absorción de fotones ( $e^{a,v}$ ) de cada material, fue proporcionada por el grupo de investigación de “Catálisis Heterogénea” que pertenece al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC que se encuentra en Madrid, España. El valor de la  $e^{a,v}$  es  $5.70 \text{ e}^{-8}$ ,  $1.14 \text{ e}^{-7}$ ,  $1.83 \text{ e}^{-7}$  y  $1.71 \text{ e}^{-7} \text{ Einstein m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , para los materiales 3-SD, 3-600-SD, 3-700-SD y P25, respectivamente.

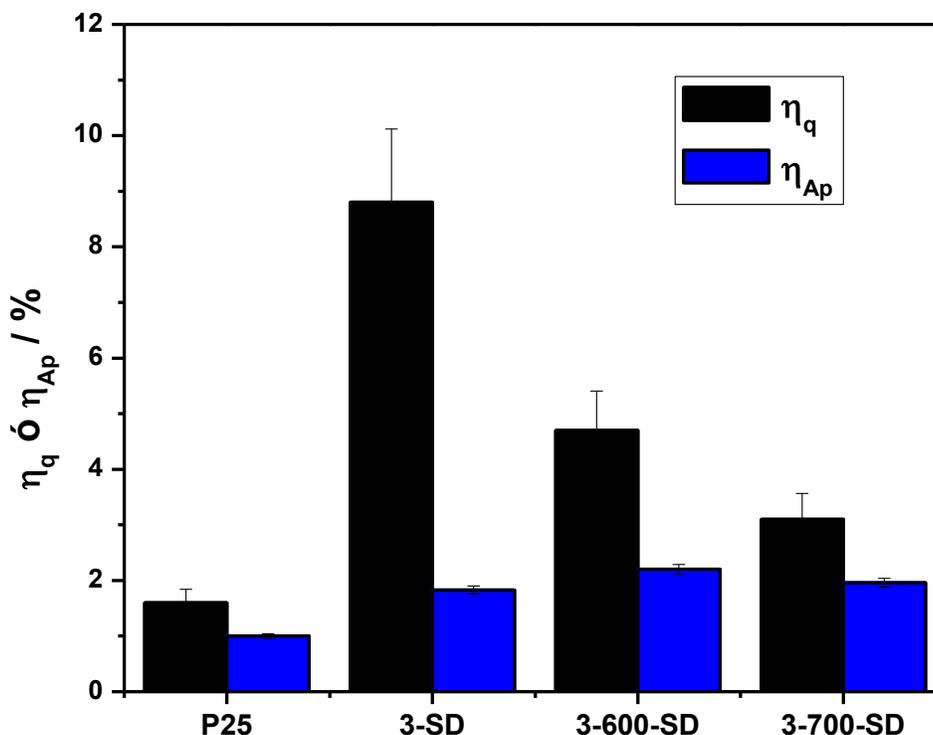


Figura 28. Eficiencia cuántica ( $\eta_q$ ) y eficiencia fotónica o aparente ( $\eta_{Ap}$ ) para las muestras 3-SD, 3-600-SD, 3-700-SD y P25.

En la Figura 28 se muestran los resultados del cálculo de las denominadas eficiencia cuántica verdadera y eficiencia cuántica aparente para los fotocatalizadores antes mencionados, utilizando los valores de  $e^{a,v}$ . La eficiencia cuántica aparente más elevada la presenta el material 3-600-SD (2.2%), seguida del 3-700-SD con 2.0% y el más bajo lo exhibe el 3-SD (1.8%), estos tres resultados son mayores que el obtenido para el catalizador de referencia Degussa P25 (1.0%), mostrando el mismo comportamiento que se presenta en la velocidad de reacción, tal como se ha reportado en otros trabajos [60, 62, 101], situación que no se presenta cuando se utiliza la eficiencia cuántica verdadera, ya que el catalizador sin calcinar 3-SD tiene un valor de 8.8%, seguido del material 3-600-SD con 4.7% y la eficiencia más baja de 3.1%, la presenta el polvo calcinado a mayor temperatura (3-700-SD). La tendencia en las muestras indica que el aumento en la temperatura de tratamiento térmico es perjudicial para la eficiencia cuántica real, condición que no se observa en la velocidad de reacción y en la eficiencia cuántica aparente y que es atribuida a las diferencias en la velocidad de absorción de fotones por parte de cada material. En cualquier caso, el material de referencia Degussa P25 presentó una  $\eta_q$  de 1.6% la cual es más baja que la mostrada por los materiales de la serie 3-x-SD sintetizados.

Contrario a los resultados de la velocidad de reacción y  $\eta_{ap}$ , en la eficiencia cuántica real, el óptimo se presenta con un fotocatalizador de baja cristalinidad de anatasa y con elevada área superficial, en lugar de ser obtenida con las muestras que tienen elevada cristalinidad de la fase anatasa o con los materiales binarios anatasa-rutilo. Como ya se mencionó, esto se encuentra asociado directamente con las propiedades ópticas ( $e^{a,v}$ ) y no con otras propiedades fisicoquímicas de los catalizadores (adsorción, área superficial, porosidad, entre otras), las cuales se consideran relevantes en varios trabajos en la literatura, para interpretar el rendimiento fotocatalítico [60-62].

Por otra parte, no se encontraron reportes de eficiencia cuántica real o aparente en sistemas que degradan el AA9 u otros colorantes, para hacer una comparativo con los resultados obtenidos en esta investigación; sin embargo, los valores de  $\eta_q$  evaluados, son mayores (al menos un orden de magnitud) en comparación con la degradación de otros compuestos orgánicos tales como tolueno o isopropanol llevados a cabo con las mismas muestras [162, 167].

### **4.3. Actividad fotocatalítica y eficiencia cuántica en fase gas**

#### ***4.3.1. Actividad fotocatalítica en fase gas***

Los resultados de la velocidad de reacción normalizados por unidad de área superficial de la fotodegradación del tolueno obtenidos con los materiales sintetizados a 120° C y el Degussa P25 bajo irradiación UV-A, se muestran en la Figura 29. En los materiales de la serie 1-x-SD se muestra un claro incremento en la actividad fotocatalítica, conforme aumenta la temperatura de calcinación, obteniendo la mayor velocidad de reacción el fotocatalizador 1-700-SD ( $2.4 \times 10^{-9}$  mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>), seguido del catalizador 1-600-SD (calcinado a 600° C,  $9.03 \times 10^{-10}$  mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) y la menor fotoactividad obtenida fue de  $1.34 \times 10^{-10}$  mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> con el material que no recibió tratamiento térmico (1-SD). Al contrastar estas velocidades con la obtenida para el polvo de referencia Degussa P25 ( $1.5 \times 10^{-10}$  mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>), se observa que la actividad del material 1-SD se encuentra en el mismo orden de magnitud, mientras que los materiales 1-600-SD y 1-700-SD presentan mayor actividad que el comercial.

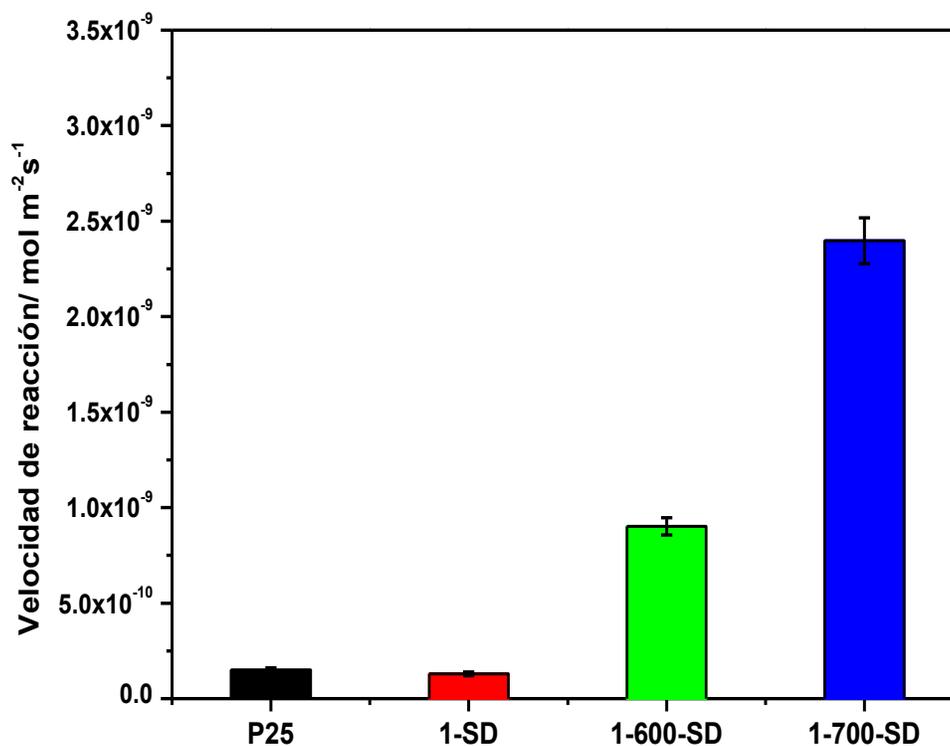


Figura 29. Velocidad de reacción de la fotodegradación del tolueno con los polvos de la serie 1-x-SD y el de referencia P25.

En la Figura 30 se presentan los resultados de velocidad de reacción obtenidos con los materiales 2-SD, 2-600-SD y 2-700-SD para la fotodegradación del tolueno. Al comparar los resultados de velocidad de reacción los materiales de la serie 2-x-SD con el Degussa P25, se observa que los tres fotocatalizadores presentan mayor rendimiento que el material de referencia,  $1.73 \times 10^{-10}$ ,  $7.52 \times 10^{-10}$ ,  $3.0 \times 10^{-9}$  y  $1.5 \times 10^{-10}$  mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> para el 2-SD, 2-600-SD, 2-700-SD y Degussa P25 respectivamente, presentándose una tendencia similar a la que presentaron las muestras de la serie 1-x-SD.

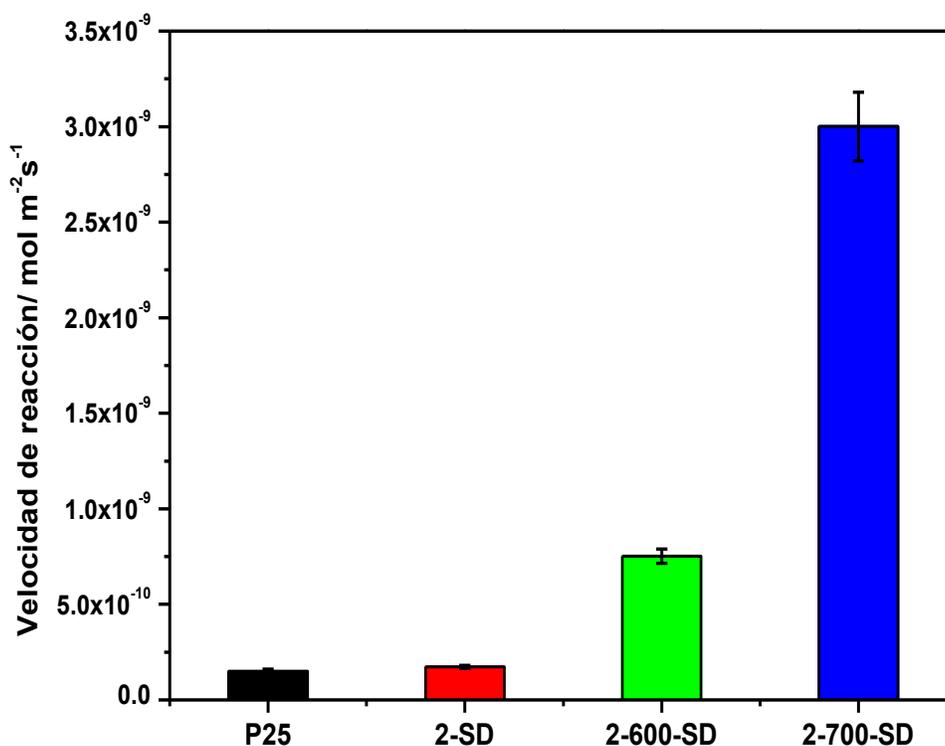


Figura 30. Velocidad de reacción de la fotodegradación del tolueno con los polvos de la serie 2-x-SD y el de referencia P25.

La Figura 31 muestra las velocidades de reacción obtenidas con los materiales de la serie 3-x-SD y Degussa P25 para la fotodegradación del tolueno bajo irradiación de luz UV-A. Los resultados indican que los fotocatalizadores sintetizados a 200° C en el reactor de microondas, presentan la misma tendencia de mejora de actividad que la mostrada por los materiales sintetizados a 120° C (serie 1-x-SD) y 160° C (serie 2-x-SD), ya que el valor de las velocidades de reacción obtenidos con los materiales 3-SD, 3-600-SD y 3-700-SD son  $2.5 \times 10^{-10}$ ,  $6.5 \times 10^{-10}$  y  $1.3 \times 10^{-9}$  mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> respectivamente. Además, se observa que estas velocidades son mayores a la presentada por el Degussa P25 a las mismas condiciones.

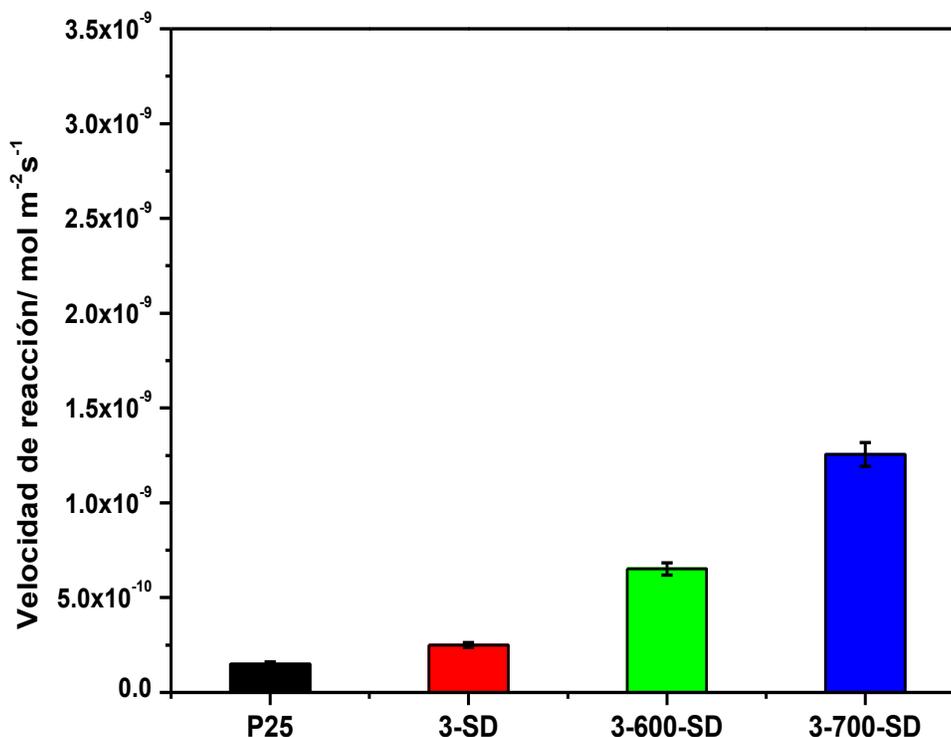


Figura 31. Velocidad de reacción de la fotodegradación del tolueno con los polvos de la serie 3-x-SD y el de referencia P25.

De manera general se observa que el aumento en la temperatura de calcinación proporciona materiales más fotoactivos en la reacción de degradación de tolueno, dicha tendencia ha sido reportada previamente en diversos trabajos para el mismo contaminante [168-170]. Los polvos que contiene fase anatasa pura del dióxido de titanio (tratados térmicamente a 600° C), presentan una mejora de velocidad de reacción (entre 2 y 3 veces) con respecto a los materiales no calcinados; mientras que los materiales calcinados a 700° C (donde la fase rutilo está presente) exhiben un incremento a un mayor que los calcinado a 600° C (5 y 19 veces); esta mejora es significativamente mayor en la serie 2-x-SD, que en las series 1-x-SD y 3-x-SD, lo que indica que las diferencias en el contacto anatasa-rutilo son de importancia para maximizar la actividad de los fotocatalizadores. Correlacionando estos resultados de velocidad de reacción con el análisis de fotoluminiscencia, se puede establecer que las diferencias en las velocidades de reacción se encuentran dominadas por el proceso de recombinación; por tal motivo, los materiales que presentan menor luminiscencia (anatasa-rutilo respecto a titania pura de la misma serie), son quienes presentan mayor actividad fotocatalítica, demostrando que la fotodegradación del tolueno se encuentra sujeta a los procesos de recombinación del par electrón-hueco.

Finalmente, en la Figura 32 se exhibe la selectividad obtenida de los materiales sintetizados y del Degussa P25 en la degradación del tolueno. Los resultados muestran que los materiales sintetizados en este trabajo y el Degussa P25 generan solamente benzaldehído y CO<sub>2</sub> como productos de reacción, lo cual es acorde con estudios reportados previamente [151, 156, 170, 171].

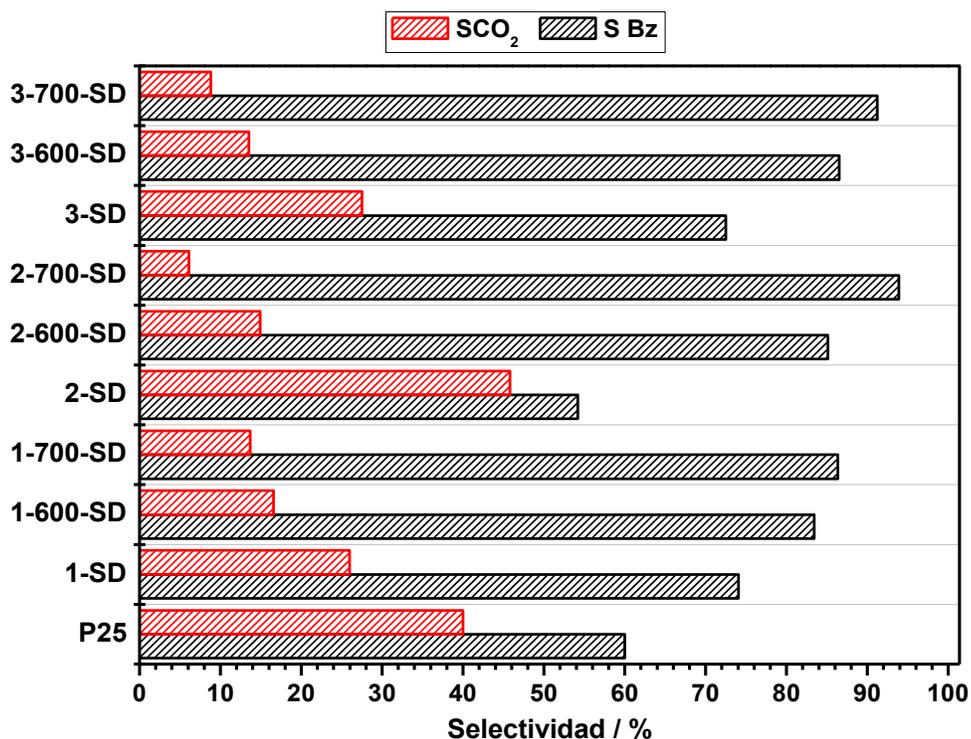


Figura 32. Selectividad en la fotodegradación del tolueno para los materiales de las diferentes series.

Así mismo, se aprecia que el producto principal obtenido con los diferentes materiales sintetizados y el Degussa P25 es benzaldehído. En el caso de los fotocatalizadores de las series 1-x-SD, 2-x-SD y 3-x-SD, la formación de benzaldehído es proporcional a la temperatura de calcinación en todos los casos. Por ejemplo, en los polvos 2-SD, 2-600-SD y 2-700-SD el porcentaje de selectividad hacia benzaldehído es 54%, 85% y 93%, respectivamente, lo que indica que la temperatura de calcinación domina el comportamiento de la selectividad en las muestras. Por lo tanto, se concluye que la mejora en la velocidad de reacción se encuentra directamente relacionada con el incremento en la producción del benzaldehído.

### **4.3.2. Eficiencia cuántica en fase gas**

Como se mencionó previamente, en el análisis cuantitativo de actividad fotocatalítica debe considerarse la determinación de parámetros de eficiencia. De hecho, la mayoría de los reportes que se encuentran en la literatura no utilizan la definición de eficiencia cuántica aparente de la IUPAC y en lugar de trabajar con la intensidad de luz en la superficie del catalizador, simplemente utilizan la intensidad de la lámpara [62, 97, 101, 148-153, 172, 173]. Por tal motivo, en esta sección se presentan los resultados de eficiencia cuántica verdadera y eficiencia cuántica aparente obtenidos de la fotodegradación del tolueno, con los catalizadores sintetizados y el material de referencia Degussa P25, aunado a ello se analiza la influencia que genera el factor de selectividad en ambos casos.

En la Tabla 7 se aprecian los valores obtenidos del factor de selectividad ( $S$ ), de  $\eta_q$  y  $\eta_{ap}$  de los fotocatalizadores usados en este trabajo. El factor de selectividad en cada una de las series incrementa su valor conforme aumenta la temperatura de calcinación. Por otro lado, la  $\eta_{ap}$  sin considerar y considerando el factor  $S$ , se incrementa conforme aumenta el tratamiento térmico, además se aprecia que los valores de  $\eta_{ap}$  donde se considera el factor  $S$  para el cálculo, es mayor que su respectivo donde no se considera, dado que es un factor que en la expresión matemática se encuentra en el denominador ya que considera el número de portadores de carga que se necesitan para la formación de cada producto. Todos los fotocatalizadores sintetizados a excepción del material 1-SD, presentan mayor eficiencia cuántica aparente que el Degussa P25. En el caso de los resultados de la velocidad local superficial de absorción de fotones ( $e^{a,s}$ ), en todas las series se observa disminución de este parámetro conforme se incrementa la temperatura de calcinación. Por otra parte, los resultados de la  $\eta_q$  se incrementan conforme aumenta la temperatura de calcinación, obteniendo mayores valores donde se considera el factor de selectividad para el cálculo de la misma.

Tabla 7. Valores del actor de selectividad, flux de radiación, velocidad local volumétrica de absorción de fotones, eficiencia cuántica aparente y eficiencia cuántica real (influencia del factor de selectividad).

Material	Factor de Selectividad (S)	Eficiencia cuántica aparente ( $\eta_{ap}$ / %)			Eficiencia cuántica ( $\eta_q$ / %)	
		sin S	con S	$e^{a,s}$	sin S	con S
<b>P25</b>	0.16	1.14E-04	7.06E-04	1.00E-08	1.50E-04	9.31E-04
<b>1-SD</b>	0.19	1.05E-04	5.46E-04	8.87E-09	1.46E-04	7.60E-04
<b>1-600-SD</b>	0.21	7.86E-04	3.69E-03	7.85E-09	1.15E-03	5.40E-03
<b>1-700-SD</b>	0.22	2.11E-03	9.62E-03	7.79E-09	3.08E-03	1.40E-02
<b>2-SD</b>	0.15	1.43E-04	9.66E-04	8.96E-09	1.93E-04	1.30E-03
<b>2-600-SD</b>	0.22	6.49E-04	2.99E-03	8.61E-09	8.74E-04	4.03E-03
<b>2-700-SD</b>	0.24	2.64E-03	1.12E-02	6.66E-09	4.50E-03	1.90E-02
<b>3-SD</b>	0.19	2.10E-04	1.11E-03	8.96E-09	2.79E-04	1.48E-03
<b>3-600-SD</b>	0.22	5.48E-04	2.49E-03	8.53E-09	7.64E-04	3.47E-03
<b>3-700-SD</b>	0.23	1.07E-03	4.66E-03	5.53E-09	2.27E-03	9.84E-03

Nota: Los datos de  $e^{a,s}$  fueron proporcionados por el grupo de "Catálisis Heterogénea" que pertenece al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC.

A fin de aclarar los resultados mostrados en la Tabla 7, en la Figura 33 se exhiben los resultados de la serie 2-x-SD en donde se observa la influencia que presentan los parámetros fisicoquímicos ( $e^{a,s}$  y S) en la determinación de la eficiencia cuántica.

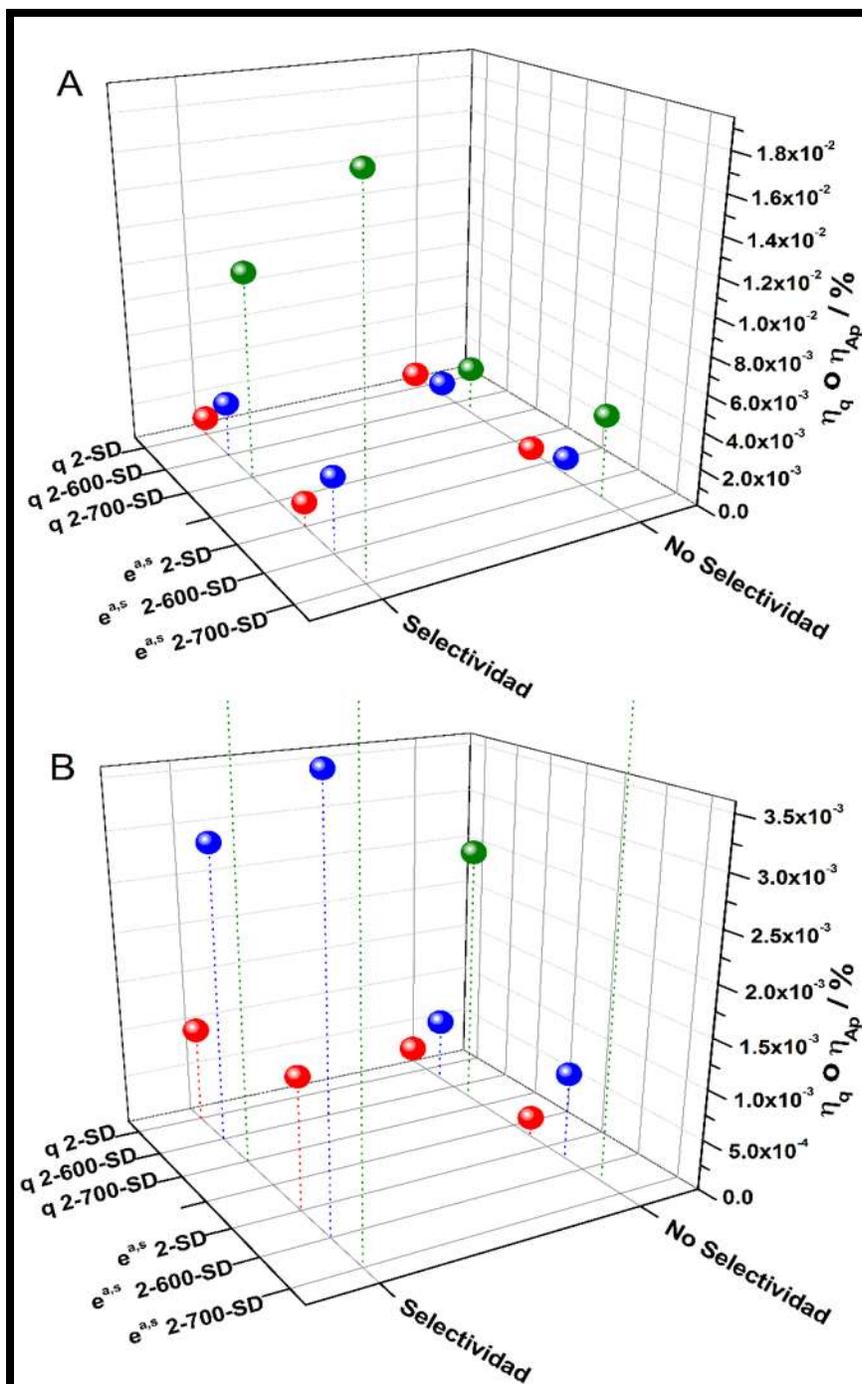


Figura 33. Valores de eficiencia cuántica real o aparente obtenidos bajo iluminación con luz UV-A de los materiales de la serie 2-x-SD. Los valores se encuentran en función del uso o no de la selectividad. A) vista completa y B) zoom en los valores más pequeños.

Este gráfico proporciona evidencia de que  $S$  es un factor numérico significativo en el cálculo de las eficiencias, ya que se obtienen relaciones entre 4.2 y 6.8 con o sin tener en cuenta el factor de selectividad. Así mismo, al contrastar los valores de eficiencia cuántica aparente con los de eficiencia cuántica real, se aprecia que el considerar la velocidad local superficial de absorción de fotones para el cálculo, permite obtener resultados entre 1.3 y 1.7 veces mayores respecto a donde se considera solamente la cantidad de fotones que llega a la superficie del catalizador. A partir de la comparación, se puede inferir que el efecto cuantitativo de la selectividad puede ser en promedio, mayor que la medida correcta de la capacidad de absorción de fotones por parte de la muestra.

En la Figura 34 se muestran los valores de eficiencia cuántica real obtenida para los fotocatalizadores de las series 1-x-SD, 2-x-SD, 3-x-SD contrastando con la del referencia Degussa P25.

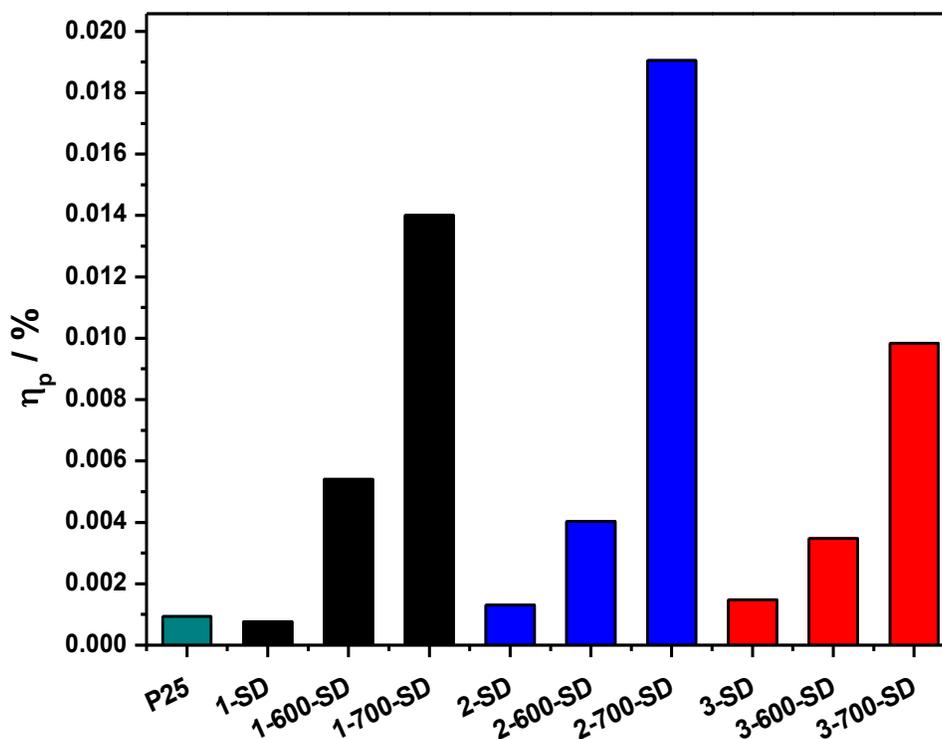


Figura 34. Eficiencia cuántica real de la fotodegradación del tolueno con los materiales de las series 1-x-SD, 2-x-SD y 3-x-SD.

Al comparar los resultados entre los materiales sin calcinar, se observa que el sintetizado a 200° C (3-SD) es el que presenta mayor eficiencia, seguido del 2-SD y

el 1-SD es el de menor rendimiento, lo cual puede ser explicado con la cristalinidad del material, ya que ésta se incrementa conforme aumenta la temperatura de síntesis. La misma situación se presenta en los polvos calcinados a 600° C, ya que el material con mayor tamaño de partícula primaria de anatasa (1-600-SD) es el más eficiente, seguido del 2-600-SD que tiene menor tamaño de cristal y el menos eficaz es el 3-600-SD. En el caso de los polvos 1-700-SD, 2-700-SD y 3-700-SD, en la  $\eta_q$  no se aprecia una tendencia de incremento respecto a las propiedades cristalinas del material, en este caso, la eficiencia se encuentra condicionada por la interacción de la interfase formada, obteniéndose la mayor  $\eta_q$  con el material 2-700-SD quien exhibe el menor número de recombinaciones (ver Figura 19).

De manera general se observa que la  $\eta_q$  presenta una tendencia de crecimiento similar a la velocidad de reacción en cada una de las series, esto es que los materiales sin calcinar exhiben el rendimiento más bajo, seguido de los calcinados a 600° C, mientras que los fotocatalizadores tratados térmicamente a 700° C que presentan relación de fases anatasa-rutilo, son los obtienen los valores más altos de eficiencia cuántica real. Al estimar cuantitativamente el incremento de la eficiencia por el contacto anatasa-rutilo respecto a la anatasa pura se obtienen factores de mejora de 2.6, 4.7 y 2.8 para las series 1-x-SD, 2-x-SD y 3-x-SD respectivamente. Dichos factores demuestran la influencia de la interfase generada en los materiales 1-700-SD, 2-700-SD y 3-700-SD en la reacción de fotodegradación del tolueno.

---

---

## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Se logró obtener materiales con mayor actividad fotocatalítica y mejores propiedades de sedimentación que el dióxido de titanio comercial Degussa P25 mediante acoplamiento del método de síntesis vía microondas con el proceso de secado por aspersión.

El fotocatalizador sintetizado que presentó mayor actividad fotocatalítica considerando la degradación del colorante y grado de mineralización, además de estabilidad en fase líquida, es el material obtenido a 200° C, tratado térmicamente a 600° C (3-600-SD) el cual presenta fase anatasa.

El fotocatalizador sintetizado con mayor sedimentabilidad es el material obtenido a 200° C en el reactor de microondas y tratado térmicamente a 700° C (3-700-SD).

El fotocatalizador sintetizado a 200° C, sin tratamiento térmico (3-SD) es el que presenta mayor eficiencia cuántica en fase líquida; sin embargo, presenta una menor actividad fotocatalítica comparado con los materiales de la misma serie tratados térmicamente.

El fotocatalizador sintetizado con mayor actividad fotocatalítica y eficiencia cuántica en fase gas, es el material obtenido a 160° C y tratado térmicamente a 700° C (2-700-SD) el cual presentó un 89% de fase anatasa y un 11% de fase rutilo.

---

## CAPÍTULO 6. RECOMENDACIONES

1. Evaluar el costo de obtención del dióxido de titanio mediante el proceso acoplado de síntesis por microondas y secado por aspersión.
2. Desarrollar un reactor fotocatalítico de escala piloto que permita obtener los parámetros de diseño para el escalamiento industrial.
3. Realizar un estudio más detallado en reactores de fase gas de la aplicación del dióxido de titanio con fases anatasa-rutilo.
4. Aplicar estos materiales a otro tipo de colorantes o contaminantes.
5. Probar estos materiales como base en el proceso de producción de hidrogeno.

---

---

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Mirzaei, S.G. Leonardi, G. Neri, *Ceramics International* 42 (2016) 15119-15141.
- [2] O. Carp, *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33-177.
- [3] M.S. Kamal, S.A. Razzak, M.M. Hossain, *Atmospheric Environment* 140 (2016) 117-134.
- [4] H. Zangeneh, A.A.L. Zinatizadeh, M. Habibi, M. Akia, M. Hasnain Isa, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 26 (2015) 1-36.
- [5] H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P. Vats, U.C. Banerjee, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 35 (2005) 219-238.
- [6] A.A. N. Daneshvar, A.R. Khataee, 59 (2005).
- [7] H. Zollinger, *Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 2nd revised ed., VCH, 1991.
- [8] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 (2008) 1-12.
- [9] S. Ahmed, M.G. Rasul, W.N. Martens, R. Brown, M.A. Hashib, *Water, Air, & Soil Pollution* 215 (2010) 3-29.
- [10] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, *Chemical reviews* 114 (2014) 9919-9986.
- [11] X. Chen, A. Selloni, *Chemical reviews* 114 (2014) 9281-9282.
- [12] M. Cargnello, T.R. Gordon, C.B. Murray, *Chemical reviews* 114 (2014) 9319-9345.
- [13] J.-G. Li, T. Ishigaki, X. Sun, *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 4969-4976.
- [14] L. Sang, Y. Zhao, C. Burda, *Chemical reviews* 114 (2014) 9283-9318.
- [15] L. Deng, S. Wang, D. Liu, B. Zhu, W. Huang, S. Wu, S. Zhang, *Catalysis Letters* 129 (2009) 513-518.
- [16] Z. Xu, J. Yu, *Nanoscale* 3 (2011) 3138-3144.
- [17] W. Ren, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan, Z. Zou, *Applied Catalysis B: Environmental* 69 (2007) 138-144.
- [18] J. Yu, Q. Xiang, M. Zhou, *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (2009) 595-602.
- [19] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, N. Liu, N. Lun, Y. Qi, *ACS applied materials & interfaces* 2 (2010) 3373-3377.
- [20] L. Ge, M. Xu, *Materials Science and Engineering: B* 131 (2006) 222-229.
- [21] N. Chandrasekharan, P.V. Kamat, *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 10851-10857.
- [22] L. Ge, M. Xu, H. Fang, *Journal of sol-gel science and technology* 40 (2006) 65-73.
- [23] N. Venkatachalam, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 273 (2007) 177-185.
- [24] L.-C. Chen, C.-M. Huang, F.-R. Tsai, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 265 (2007) 133-140.
- [25] Y. Wu, G. Lu, S. Li, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 9950-9955.
- [26] D. Dolat, S. Mozia, R. Wróbel, D. Moszyński, B. Ohtani, N. Guskos, A. Morawski, *Applied Catalysis B: Environmental* 162 (2015) 310-318.

- 
- 
- [27] Y. Ma, J.-W. Fu, X. Tao, X. Li, J.-F. Chen, *Applied Surface Science* 257 (2011) 5046-5051.
- [28] N.S. Begum, H.F. Ahmed, O. Hussain, *Bulletin of Materials Science* 31 (2008) 741-745.
- [29] H. Xu, Z. Zheng, L. Zhang, H. Zhang, F. Deng, *Journal of Solid State Chemistry* 181 (2008) 2516-2522.
- [30] L. de la Garza, Z.V. Saponjic, N.M. Dimitrijevic, M.C. Thurnauer, T. Rajh, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 680-686.
- [31] X. Zhang, X. Li, Q. Zhang, J. Yang, N. Deng, *Catalysis Communications* 16 (2011) 7-10.
- [32] R. Libanori, T.R. Giraldi, E. Longo, E.R. Leite, C. Ribeiro, *Journal of sol-gel science and technology* 49 (2009) 95.
- [33] X. Li, G. Wang, X. Li, D. Lu, *Applied Surface Science* 229 (2004) 395-401.
- [34] S. Xu, L. Gu, K. Wu, H. Yang, Y. Song, L. Jiang, Y. Dan, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 96 (2012) 286-291.
- [35] X. Lu, D. Zheng, T. Zhai, Z. Liu, Y. Huang, S. Xie, Y. Tong, *Energy & Environmental Science* 4 (2011) 2915-2921.
- [36] G. Dai, J. Yu, G. Liu, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 7339-7346.
- [37] K.P. Acharya, T.R. Alabi, N. Schmall, N.N. Hewa-Kasakarage, M. Kirsanova, A. Nemchinov, E. Khon, M. Zamkov, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 19531-19535.
- [38] P. Wang, L. Wang, B. Ma, B. Li, Y. Qiu, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 14406-14409.
- [39] Q. Zhou, M.-L. Fu, B.-L. Yuan, H.-J. Cui, J.-W. Shi, *Journal of Nanoparticle Research* 13 (2011) 6661-6672.
- [40] M. Mehrjouei, S. Müller, D. Möller, *Journal of environmental management* 120 (2013) 68-74.
- [41] W.-M. Hou, Y. Ku, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 374 (2013) 7-11.
- [42] K. Singh, S. Arora, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 41 (2011) 807-878.
- [43] E. Pulido Melián, O. González Díaz, J.M. Doña Rodríguez, G. Colón, J.A. Navío, J. Pérez Peña, *Applied Catalysis A: General* 411-412 (2012) 153-159.
- [44] P. Jiang, D. Ren, D. He, W. Fu, J. Wang, M. Gu, *Separation and Purification Technology* 122 (2014) 128-132.
- [45] X.-d. Xue, J.-f. Fu, W.-f. Zhu, X.-c. Guo, *Desalination* 225 (2008) 29-40.
- [46] D. Suryaman, K. Hasegawa, *Journal of hazardous materials* 183 (2010) 490-496.
- [47] O.J. Hao, H. Kim, P.-C. Chiang, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 30 (2000) 449-505.
- [48] A.A. Assadi, A. Bouzaza, D. Wolbert, *Chemical Engineering Research and Design* 106 (2016) 308-314.
- [49] L. Lin, Y. Chai, B. Zhao, W. Wei, D. He, B. He, Q. Tang, *Open Journal of Inorganic Chemistry* 03 (2013) 14-25.
- [50] M.A. Oturan, J.-J. Aaron, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 44 (2014) 2577-2641.
- [51] J.L. Wang, L.J. Xu, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 42 (2012) 251-325.

- 
- 
- [52] S. Ahmed, M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib, *Journal of environmental management* 92 (2011) 311-330.
- [53] M. Cheng, G. Zeng, D. Huang, C. Lai, P. Xu, C. Zhang, Y. Liu, *Chemical Engineering Journal* 284 (2016) 582-598.
- [54] A.R. Khataee, V. Vatanpour, A.R. Amani Ghadim, *Journal of hazardous materials* 161 (2009) 1225-1233.
- [55] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2004) 1-14.
- [56] K. Rajeshwar, M.E. Osugi, W. Chanmanee, C.R. Chenthamarakshan, M.V.B. Zanoni, P. Kajitvichyanukul, R. Krishnan-Ayer, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 (2008) 171-192.
- [57] C. Guillard, J. Disdier, J.-M. Herrmann, C. Lehaut, T. Chopin, S. Malato, J. Blanco, *Catalysis Today* 54 (1999) 217-228.
- [58] H. Chen, C.E. Nanayakkara, V.H. Grassian, *Chemical reviews* 112 (2012) 5919-5948.
- [59] M.L.C. W.C. Oh, *Materials Science-Poland* 29 (2011) 112-120.
- [60] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chemical reviews* 95 (1995) 69-96.
- [61] Z. Wang, Y. Liu, B. Huang, Y. Dai, Z. Lou, G. Wang, X. Zhang, X. Qin, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014) 2758-2774.
- [62] A. Kubacka, M. Fernandez-Garcia, G. Colon, *Chemical reviews* 112 (2012) 1555-1614.
- [63] A. Fujishima, X. Zhang, D. Tryk, *Surface Science Reports* 63 (2008) 515-582.
- [64] D. Reyes-Coronado, G. Rodriguez-Gattorno, M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, G. Oskam, *Nanotechnology* 19 (2008) 145605.
- [65] R. Dagherir, P. Drogui, D. Robert, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (2013) 3581-3599.
- [66] A. Scalfani, J. Herrmann, *The Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 13655-13661.
- [67] K.I. Hadjiivanov, D.G. Klissurski, *Chemical Society Reviews* 25 (1996) 61-69.
- [68] E. Setiawati, K. Kawano, *Journal of Alloys and Compounds* 451 (2008) 293-296.
- [69] T. Sumita, T. Yamaki, S. Yamamoto, A. Miyashita, *Applied Surface Science* 200 (2002) 21-26.
- [70] D.A.H. Hanaor, G. Triani, C.C. Sorrell, *Surface and Coatings Technology* 205 (2011) 3658-3664.
- [71] T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida, M. Matsumura, *Applied Catalysis A: General* 244 (2003) 383-391.
- [72] R. Bacsa, J. Kiwi, *Applied Catalysis B: Environmental* 16 (1998) 19-29.
- [73] Z. Ding, G. Lu, P. Greenfield, *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 4815-4820.
- [74] B. Sun, P.G. Smirniotis, *Catalysis Today* 88 (2003) 49-59.
- [75] M. Batzill, E.H. Morales, U. Diebold, *Physical review letters* 96 (2006) 026103.
- [76] D.C. Hurum, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 977-980.
- [77] E. Adamek, W. Baran, J. Ziemiańska, A. Sobczak, *Applied Catalysis B: Environmental* 126 (2012) 29-38.
- [78] S. Garcia-Segura, S. Dosta, J.M. Guilemany, E. Brillas, *Applied Catalysis B: Environmental* 132 (2013) 142-150.
- 
-

- 
- 
- [79] M. Ortega-Liévana, E. Sánchez-López, J. Hidalgo-Carrillo, A. Marinas, J. Marinas, F. Urbano, *Applied Catalysis B: Environmental* 127 (2012) 316-322.
- [80] L. Lagunas-Allué, M.-T. Martínez-Soria, J. Sanz-Asensio, A. Salvador, C. Ferronato, J.M. Chovelon, *Applied Catalysis B: Environmental* 115 (2012) 285-293.
- [81] E. Grabowska, J. Reszczyńska, A. Zaleska, *Water research* 46 (2012) 5453-5471.
- [82] R. Candal, S.A. Bilmes, M.A. Blesa, en *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. M. Blesa, Ed. La Plata (Argentina): CYTED (2001) 79-101.
- [83] K.N. A. Fujishima, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13 (2012) 169-189.
- [84] G.P. N. E. Quaranta, *Congreso SAM/CONAMET* (2007) 681-668.
- [85] J.K.S. R.C. Xie, *Journal of Materials Science* 42 (2007) 65-83.
- [86] C. Kappe, *Angewandte chemie International Edition* 43 (2004) 6250-6284.
- [87] A. Loupy, *Microwaves in Organic Synthesis.*, Weinheim, 2002.
- [88] A.D. A. de la Hoz, A. Moreno, *Chemical Society Reviews* 34 (2005) 164-178.
- [89] C.O. Kappe, *Chemical Society Reviews* 37 (2008) 1127-1139.
- [90] R.S. Ramalho, D.J. Beltrán, F. de Lora, *Tratamiento de aguas residuales*, Reverté, 1990.
- [91] M. Barbeni, M. Morello, E. Pramauro, E. Pelizzetti, M. Vincenti, E. Borgarello, N. Serpone, *Chemosphere* 16 (1987) 1165-1179.
- [92] G. Al-Sayyed, J.-C. D'Oliveira, P. Pichat, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 58 (1991) 99-114.
- [93] J. Marugán, D. Hufschmidt, M.-J. López-Muñoz, V. Selzer, D. Bahnemann, *Applied catalysis B: environmental* 62 (2006) 201-207.
- [94] C. Martínez, S. Vilariño, M. Fernández, J. Faria, J. Santaballa, *Applied Catalysis B: Environmental* 142 (2013) 633-646.
- [95] M.J. Muñoz-Batista, M. de los Milagros Ballari, A. Kubacka, A.E. Cassano, O.M. Alfano, M. Fernández-García, *Chemical Engineering Journal* 255 (2014) 297-306.
- [96] M.B. Marcó, A. del Luján Quiberoni, A.C. Negro, J.A. Reinheimer, O.M. Alfano, *Chemical engineering journal* 172 (2011) 987-993.
- [97] N. Serpone, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 104 (1997) 1-12.
- [98] N. Serpone, A. Salinaro, *Pure and applied chemistry* 71 (1999) 303-320.
- [99] A. Salinaro, A.V. Emeline, J. Zhao, H. Hidaka, V.K. Ryabchuk, N. Serpone, *Pure and applied chemistry* 71 (1999) 321-335.
- [100] B. Ohtani, *Chemistry letters* 37 (2008) 216-229.
- [101] S.E. Braslavsky, A.M. Braun, A.E. Cassano, A.V. Emeline, M.I. Litter, L. Palmisano, V.N. Parmon, N. Serpone, *Pure and Applied Chemistry* 83 (2011) 931-1014.
- [102] H. Kisch, *Angewandte Chemie International Edition* 49 (2010) 9588-9589.
- [103] G.E. Imoberdorf, A.E. Cassano, H.A. Irazoqui, O.M. Alfano, *Chemical engineering science* 62 (2007) 1138-1154.
- [104] G.E. Imoberdorf, A.E. Cassano, O.M. Alfano, H.A. Irazoqui, *AIChE journal* 52 (2006) 1814-1823.
- [105] G.E. Imoberdorf, F. Taghipour, M. Mohseni, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 198 (2008) 169-178.
- [106] G.L. Chiarello, L. Forni, E. Selli, *Catalysis Today* 144 (2009) 69-74.
- 
-

- 
- [107] N. Daneshvar, D. Salari, A. Niaei, A.R. Khataee, *Journal of environmental science and health. Part. B, Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes* 41 (2006) 1273-1290.
- [108] A.R. Khataee, H. Aleboyeh, A. Aleboyeh, *Journal of Experimental Nanoscience* 4 (2009) 121-137.
- [109] J. Wang, H. Wang, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 5548-5550.
- [110] A.R. Khataee, H.R. Khataee, *Journal of environmental science and health. Part. B, Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes* 43 (2008) 562-568.
- [111] R. Jain, S. Sikarwar, *International Journal of Physical Sciences* 3 (2008) 299-305.
- [112] K. Kawamura, M. Ishiyama, N. Nagatani, T. Hashiba, E. Tamiya, *Measurement* 39 (2006) 490-496.
- [113] P. Patnaik, *A comprehensive guide to the hazardous properties of chemical substances*, John Wiley & Sons, 2007.
- [114] R.C. J.N. Harta, Y. Chenga, G.P. Simona, L. Spicciab, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 84 (2004) 135-143.
- [115] Y.Y. C. Huang, R. Doong, *Microporous and Mesoporous Materials* 142 (2011) 473-480.
- [116] K.N.H. L. Cui, K.S. Hui, S.K. Lee, W. Zhou, Z.P. Wan, Chi-Nhan Ha Thuc, *Materials Letters* 75 (2012) 175-178.
- [117] M.B. M. Addamo, D. Carriazo, A. Di Paola, S. Milioto, L. Palmisano, V. Rives., *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 742-748.
- [118] S.Y. P. Zhang, T. Sato, *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 118-122.
- [119] M.N. V. M. Menéndez, T. Kida, Z. Jin, N. Murakami, T. Ohno, *Applied Catalysis A: General* 406 (2011) 119-123.
- [120] F. Dufour, S. Cassaignon, O. Durupthy, C. Colbeau-Justin, C. Chanéac, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2012 (2012) 2707-2715.
- [121] M. Vicent, E. Sánchez, I. Santacruz, R. Moreno, *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 1413-1419.
- [122] B. Faure, J. Sæderup Lindeløv, M. Wahlberg, N. Adkins, P. Jackson, L. Bergström, *Powder Technology* 203 (2010) 384-388.
- [123] C. Lv, T. Hu, K. Shu, D. Chen, G. Tian, *Microscopy research and technique* 77 (2014) 170-175.
- [124] X. Zhang, J.H. Pan, A.J. Du, J. Ng, D.D. Sun, J.O. Leckie, *Materials Research Bulletin* 44 (2009) 1070-1076.
- [125] S. Pal, A.M. Laera, A. Licciulli, M. Catalano, A. Taurino, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014) 7931-7938.
- [126] M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, J. Hanson, J. Rodriguez, *Chemical reviews* 104 (2004) 4063-4104.
- [127] M. Fernández-García, X. Wang, C. Belver, J.C. Hanson, J.A. Rodriguez, *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 674-682.
- [128] C.C. Silva, T.A. Restivo, *Journal of the Serbian Chemical Society* 70 (2005) 675-679.
- [129] H.-I. Hsiang, S.-C. Lin, *Ceramics International* 34 (2008) 557-561.
- [130] S. Bakardjieva, J. Šubrt, V. Štengl, M.J. Dianez, M.J. Sayagues, *Applied Catalysis B: Environmental* 58 (2005) 193-202.
- [131] K. Lv, J. Yu, L. Cui, S. Chen, M. Li, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 4557-4562.
-

- 
- [132] B. Cullity, S. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed. London: Addison-Wesley Publishing Company (1978) 350-368.
- [133] C. Suryanarayana, M.G. Norton, *X-ray diffraction: a practical approach*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [134] J. Als-Nielsen, D. McMorrow, *Elements of modern X-ray physics*, John Wiley & Sons, 2011.
- [135] R.A. Spurr, H. Myers, *Anal. Chem* 29 (1957) 760-762.
- [136] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2002.
- [137] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys* 12 (1931).
- [138] J.A. Rodríguez, M. Fernández-García, *Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials*, John Wiley & Sons, 2007.
- [139] B. Clark, T. Frost, M. Russell, *UV Spectroscopy: Techniques, instrumentation and data handling*, Springer Science & Business Media, 1993.
- [140] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 16646-16654.
- [141] H. Yamashita, M. Anpo, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 7 (2003) 471-481.
- [142] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc* 60 (1938) 309-319.
- [143] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, H. Salzberg, *Journal of The Electrochemical Society* 114 (1967) 279C-279C.
- [144] J. Goldstein, *Practical scanning electron microscopy: electron and ion microprobe analysis*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [145] L. Reimer, *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*, IOP Publishing, 2000.
- [146] J. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, A.D. Romig Jr, C.E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [147] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission electron microscopy*, Springer, 1996, pp. 3-17.
- [148] O. Alfano, D. Bahnemann, A. Cassano, R. Dillert, R. Goslich, *Catalysis Today* 58 (2000) 199-230.
- [149] R.J. Brandi, M.A. Citroni, O.M. Alfano, A.E. Cassano, *Chemical Engineering Science* 58 (2003) 979-985.
- [150] G. Li Puma, A. Brucato, *Catalysis Today* 122 (2007) 78-90.
- [151] M.J. Muñoz-Batista, A. Kubacka, A.B. Hungría, M. Fernández-García, *Journal of Catalysis* 330 (2015) 154-166.
- [152] B. Ohtani, *Chemistry letters* 37 (2008) 216-229.
- [153] L. Palmisano, V. Augugliaro, R. Camprotrini, M. Schiavello, *Journal of Catalysis* 143 (1993) 149-154.
- [154] J.M. Buriak, P.V. Kamat, K.S. Schanze, *ACS Applied Materials & Interfaces* 6 (2014) 11815-11816.
- [155] V. Augugliaro, S. Coluccia, V. Loddo, L. Marchese, G. Martra, L. Palmisano, M. Schiavello, *Applied Catalysis B: Environmental* 20 (1999) 15-27.
- [156] A. Kubacka, B. Bachiller-Baeza, G. Colón, M. Fernández-García, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 8553-8555.
-

- 
- 
- [157] J. Zhang, Q. Xu, Z. Feng, M. Li, C. Li, *Angewandte Chemie International Edition* 47 (2008) 1766-1769.
- [158] W.-K. Wang, J.-J. Chen, X. Zhang, Y.-X. Huang, W.-W. Li, H.-Q. Yu, *Scientific reports* 6 (2016).
- [159] M. Vicent, E. Sánchez, T. Molina, M.I. Nieto, R. Moreno, *Journal of the European Ceramic Society* 32 (2012) 1019-1028.
- [160] M.J. Muñoz-Batista, A. Kubacka, M. Fernández-García, *ACS Catalysis* 4 (2014) 4277-4288.
- [161] M.J. Muñoz-Batista, M.N. Gómez-Cerezo, A. Kubacka, D. Tudela, M. Fernández-García, *ACS Catalysis* 4 (2013) 63-72.
- [162] U. Caudillo-Flores, M.J. Muñoz-Batista, F. Ung-Medina, G. Alonso-Núñez, A. Kubacka, J.A. Cortés, M. Fernández-García, *Chemical Engineering Journal* 299 (2016) 393-402.
- [163] G. Colón, M. Hidalgo, J. Navío, A. Kubacka, M. Fernández-García, *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (2009) 633-641.
- [164] U. Caudillo-Flores, J. Lara-Romero, J. Zárate-Medina, M. Muñoz-Batista, R. Huirache-Acuña, E. Rivera-Muñoz, J. Cortés, *Catalysis Today* 266 (2016) 102-109.
- [165] M. Qiu, C. Huang, *Desalination and Water Treatment* 24 (2012) 273-277.
- [166] J.C.C. Silva, G.L. Bispo, S.P. Pavanelli, C.F. Afonso, R. José, R. Augusti, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 26 (2012) 1305-1310.
- [167] M.J. Muñoz-Batista, U. Caudillo-Flores, F. Ung-Medina, M. del Carmen Chávez-Parga, J.A. Cortés, A. Kubacka, M. Fernández-García, *Applied Catalysis B: Environmental* 201 (2017) 400-410.
- [168] M. Inagaki, R. Nonaka, B. Tryba, A.W. Morawski, *Chemosphere* 64 (2006) 437-445.
- [169] R. Khan, S.-W. Kim, T.-J. Kim, H.-S. Lee, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 28 (2007) 1951-1957.
- [170] A. Kubacka, G. Colón, M. Fernández-García, *Applied Catalysis B: Environmental* 95 (2010) 238-244.
- [171] M.J. Muñoz-Batista, A. Kubacka, M.N. Gómez-Cerezo, D. Tudela, M. Fernández-García, *Applied Catalysis B: Environmental* 140 (2013) 626-635.
- [172] L. Jing, W. Zhou, G. Tian, H. Fu, *Chemical Society reviews* 42 (2013) 9509-9549.
- [173] Z. Wang, Y. Liu, B. Huang, Y. Dai, Z. Lou, G. Wang, X. Zhang, X. Qin, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 16 (2014) 2758-2774.

---

# **APÉNDICE A. ARTÍCULOS PUBLICADOS DURANTE EL DOCTORADO**

# A1. EFFECT ENHANCED PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF MWCNT/TiO<sub>2</sub> HETEROJUNCTION PHOTOCATALYSTS OBTAINED BY MICROWAVE ASSISTED SYNTHESIS

Catalysis Today 266 (2016) 102–109



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

Journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cattod](http://www.elsevier.com/locate/cattod)



## Enhanced photocatalytic activity of MWCNT/TiO<sub>2</sub> heterojunction photocatalysts obtained by microwave assisted synthesis



U. Caudillo-Flores<sup>a</sup>, J. Lara-Romero<sup>a</sup>, J. Zárate-Medina<sup>b</sup>, M.J. Muñoz-Batista<sup>c</sup>, R. Huirache-Acuña<sup>d</sup>, E.M. Rivera-Muñoz<sup>d</sup>, J.A. Cortés<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 58030 Morelia, Michoacán, Mexico

<sup>b</sup> Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 58030 Morelia, Michoacán, Mexico

<sup>c</sup> Instituto de Catálisis y Petroquímica, CSIC, Marie Curie 2, 28049 Madrid, Spain

<sup>d</sup> Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 1-1010, 76000 Querétaro, Mexico

### ARTICLE INFO

**Article history:**  
Received 20 April 2015  
Received in revised form  
12 December 2015  
Accepted 16 December 2015  
Available online 12 January 2016

**Keywords:**  
Titanium dioxide  
Carbon nanotubes  
Heterojunction  
Microwave assisted synthesis  
Photocatalytic activity  
Dye degradation

### ABSTRACT

Herein reported are the synthesis and the photocatalytic activity of MWCNT/TiO<sub>2</sub> heterojunction photocatalysts obtained by microwave-assisted method using titanium butoxide as precursor. The obtained materials were characterized by XRD, Raman, SEM, TEM, UV–vis, FTIR, surface area (BET) and photoluminescence. The characterization results showed that the addition of MWCNT did not provide structural changes on TiO<sub>2</sub>. The photocatalytic activities of the synthesized materials were investigated using acid blue 9 dye as a model molecule. The results indicate an enhancement on photocatalytic activity by the addition of low amount of MWCNT (1 and 3 wt%). The improvement is attained to the synergic effect between TiO<sub>2</sub> and MWCNT which reduces the electron–hole pair recombination according with the photoluminescence study. In this way, a proposed scheme for the enhanced photoactivity of the MWCNT/TiO<sub>2</sub> heterojunction photocatalyst is discussed.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Toxic, recalcitrant, and/or dyed organic compounds can be eliminated by various advanced oxidation processes. They are based on reactive oxygen species (ROS) production as hydroxyl radicals (OH•), which are effective for organic contaminants degradation [1]. The production of ROS in heterogeneous photocatalysis is based on the irradiation of semiconductors. The preferred semiconductor used in photocatalysis is titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) [2–4], due to its chemical stability, superhydrophilicity, long durability, non-toxicity and low cost [5]. Unfortunately, the rapid recombination of photogenerated electron–hole pairs in the bulk semiconductor decreases the efficiency of photocatalytic reactions [6,7]. Several attempts have been made to increase the photocatalytic activity of semiconductors such as: controlling the morphology and

crystal phase; doping with transition metals or nonmetal elements; or coupling with secondary semiconductors/conductors [6,8–10]. Unfortunately, these methods involve compounds that are either thermally unstable, difficult to modify or even toxic. Another possible approach is by coupling TiO<sub>2</sub> with multiwall carbon nanotubes (MWCNTs), which provide a synergistic and cooperative effect that leads to enhancement of the overall photocatalytic performance [6,7,9,11]. In this regard, the improvement is attributed to the enlarged absorption region of TiO<sub>2</sub>, the increment of surface area and the enhancement of electronic transfer; therefore, a reduction of electron in the TiO<sub>2</sub> bulk is achieved [12–15]. Different synthesis methods have been used to obtain the TiO<sub>2</sub>–MWCNT materials (composites, hybrids, heterojunctions) [3,7,9,16–19]. Nevertheless, most of these methods require long preparation times (several hours or a day), involve multiple steps and have high thermal costs, which often result in structural damage in the MWCNT [14,15]. Moreover, microwave assisted synthesis is a novel technique that offers several advantages, such as simple and fast synthesis procedures, reduces the reaction time, offers faster kinetics, higher yield, uniform heating and minimal structural damage [20,21]. This method has been widely used to obtain pure TiO<sub>2</sub>; nevertheless, there are few reports where microwave

\* Corresponding author.  
E-mail addresses: [ucaudillo@gmail.com](mailto:ucaudillo@gmail.com) (U. Caudillo-Flores), [jlara\\_romero@hotmail.com](mailto:jlara_romero@hotmail.com) (J. Lara-Romero), [jarate@umich.mx](mailto:jarate@umich.mx) (J. Zárate-Medina), [mario.munoz@icic.es](mailto:mario.munoz@icic.es) (M.J. Muñoz-Batista), [rafael.huirache@yahoo.it](mailto:rafael.huirache@yahoo.it) (R. Huirache-Acuña), [erickrivera@hotmail.com](mailto:erickrivera@hotmail.com) (E.M. Rivera-Muñoz), [apodito@gmail.com](mailto:apodito@gmail.com) (J.A. Cortés).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.12.005>  
0920-5861/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## A2. EFFECT OF ANATASE-RUTILE CONTACT IN GAS PHASE TOLUENE PHOTODEGRADATION QUANTUM EFFICIENCY

Chemical Engineering Journal 299 (2016) 393–402



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Journal

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cej](http://www.elsevier.com/locate/cej)

Chemical  
Engineering  
Journal

### Effect of the anatase–rutile contact in gas phase toluene photodegradation quantum efficiency



Uriel Caudillo-Flores<sup>a</sup>, Mario J. Muñoz-Batista<sup>b</sup>, Francisco Ung-Medina<sup>a</sup>, Gabriel Alonso-Núñez<sup>c</sup>,  
Anna Kubacka<sup>b</sup>, José A. Cortés<sup>a,\*</sup>, Marcos Fernández-García<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Av. Francisco J. Mújica s/n 58030, Morelia, Michoacán, México

<sup>b</sup> Instituto de Ciencia y Tecnología, CSIC, C/ María Curie, 2, 28049 Madrid, Spain

<sup>c</sup> Centro de Nanociencia y Nanotecnología, CONAM, Km. 107 carretera Tijuana-Estremada 22000 Ensenada, Baja California, México

#### HIGHLIGHTS

- Microwave, calcined titania samples were tested under UV/Sunlight.
- Focus on the catalytic role of the anatase–rutile interface.
- Analysis of activity by means of the quantum efficiency parameter.
- Quantitative assessment of all physical variables of the efficiency parameter.
- Optimum enhancement; synergistic interplay between light–matter and chemical variables.

#### GRAPHICAL ABSTRACT



#### ARTICLE INFO

Article history:  
Received 26 February 2016  
Received in revised form 14 April 2016  
Accepted 15 April 2016  
Available online 22 April 2016

Keywords:  
Anatase, Rutile  
Titania, Degradation  
Quantum efficiency and yield  
UV  
Sunlight

#### ABSTRACT

A series of TiO<sub>2</sub> samples prepared by a microwave assisted method followed by spray drying and calcination were tested in gas-phase photodegradation of toluene under UV and Sunlight-type illumination conditions. Samples were characterized using X-ray diffraction, photometry, UV–visible and photoluminescence spectroscopies as well as transmission and scanning microscopies. Their photochemical behavior was analyzed through their reaction rate and efficiency parameters, the later measured as both the apparent and true quantum efficiency. To interpret photocatalytic properties we carried out a study of the main physico-chemical variables affecting photoactivity and particularly its measurement through the efficiency parameter. In particular we focus on quantifying the catalytic effect of the anatase–rutile interface with respect to a parent anatase material prepared at different calcination temperature and in interpreting quantitatively such enhancement using the above mentioned physico-chemical analysis of the efficiency parameter. The study shows that there are some counteracting physical effects in the toluene photodegradation true quantum efficiency presented by anatase–rutile samples with respect to parent anatase counterparts.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

#### 1. Introduction

Since the early days in the photocatalytic field, it was clear that the titania semiconductor displayed the best general performance due to its versatility in photo-degradation and photo-production reactions concerning the elimination or transformation of both

\* Corresponding author.  
E-mail addresses: [ucf@ceiqa.unam.mx](mailto:ucf@ceiqa.unam.mx) (J.A. Cortés), [mj@ipn.mx](mailto:mj@ipn.mx) (M. Fernández-García).

# A3. GAS PHASE 2-PROPANOL DEGRADATION USING TITANIA PHOTOCATALYSTS: STUDY OF THE QUANTUM EFFICIENCY

Applied Catalysis B: Environmental 201 (2017) 400–410



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Catalysis B: Environmental

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/apcatb](http://www.elsevier.com/locate/apcatb)



## Gas phase 2-propanol degradation using titania photocatalysts: Study of the quantum efficiency



Mario J. Muñoz-Batista<sup>a</sup>, Uriel Caudillo-Flores<sup>b</sup>, Francisco Ung-Medina<sup>b</sup>,  
Ma. del Carmen Chávez-Parga<sup>b</sup>, José A. Cortés<sup>b,\*</sup>, Anna Kubacka<sup>a,4</sup>,  
Marcos Fernández-García<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Catálisis y Petroquímica, CSIC, C/Marie Curie, 2, 28049 Madrid, Spain

<sup>b</sup> Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Av. Francisco J. Mújica SN, 58030 Morelia, Michoacán, Mexico

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 1 June 2016

Received in revised form 29 July 2016

Accepted 3 August 2016

Available online 3 August 2016

#### Keywords:

Anatase

Rutile

Titania

Degradation

Quantum efficiency and yield

UV

Sunlight

### ABSTRACT

A series of TiO<sub>2</sub> samples, prepared by a microwave assisted method followed by spray drying and subjected to further calcination, were tested in gas-phase photodegradation of 2-propanol under UV and Sunlight-type illumination conditions. Samples were characterized using X-ray diffraction, porosimetry, UV–vis and Photoluminescence spectroscopies. This physico-chemical characterization was completed with the in-situ analysis of the sample behavior under illumination conditions using infrared spectroscopy. The photochemical behavior of the samples was analyzed through their reaction rate and particularly efficiency parameters, the later measured as both the apparent and true quantum efficiency. To calculate the efficiency in quantitative basis we carried out a complete analysis of the light-matter interaction in the reaction system as well as the chemical response of the catalysts measuring reaction activity and selectivity. The study measures the differences observed among the most common (including the apparent and true quantum efficiency) approximations used to calculate the efficiency parameter providing evidence that they can differ in a factor of 2–4 and shows that optimum performance in our titania-based catalysts is obtained in presence of anatase-rutile interface contact. However, the analysis of the true quantum efficiency demonstrates that this is not exclusively based in the well-known effect of such interface in charge recombination but also depends critically on the variation of the optical properties of the catalytic solids through the series.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The environmental degradation as well as specific human health problems related to or encountered in the industrial era have forced to the implementation of technologies aiming at limiting the generation of pollutants and/or mitigating the noxious effects derived from their presence at the environment [1]. Advanced oxidation processes and particularly heterogeneous photocatalysis have evolved as powerful technologies to facilitate the control and elimination of pollutants [2,3]. Heterogeneous photocatalysis uses solid semiconductors to transform light into chemical energy. Titania is the semiconductor material considered as a universal photocatalyst due to its high activity in almost all degradation reactions concerning gas and liquid phase chemical pollutants. Titania

photocatalysts also found utility in other applications related to organic synthesis or microorganism elimination. Moreover, Titania is a material of relatively low cost and wide availability, further justifying the use of the semiconductor as the primary material in almost all applications within the photocatalytic field [2–5].

In this work we attempt to analyze the elimination of gas-phase 2-propanol using highly active titania based materials [6]. 2-propanol is a typical volatile organic pollutant present at urban atmospheres and particularly at indoor environments. Among the most typical sources of this pollutant, we can enumerate construction materials, household products, waxes, varnishes and many others [7–10]. The elimination of 2-propanol is thus of direct concern both to protect the environment as well as human health. Moreover, its elimination using photocatalysis has been frequently analyzed as a benchmark for titania materials [11–13]. The degradation of this alcohol produces a series of intermediates concomitantly observed with the total mineralization product, being

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [apodillo@gmail.com](mailto:apodillo@gmail.com) (J.A. Cortés), [ak@cpssc.es](mailto:ak@cpssc.es), [a.kubacka@cpssc.es](mailto:a.kubacka@cpssc.es) (A. Kubacka).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.014>

0926-3373/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

# A4. USE OF ANNULAR NON-SLEEVE PHOTOREACTOR FOR PHOTOCATALYTIC DYE DEGRADATION: STUDY OF TEMPERATURE AND LIGHT INTENSITY EFFECTS

AIChE

## Use of an Annular Non-Sleeve Photoreactor for Photocatalytic Dye Degradation: Study of Temperature and Light Intensity Effects

F. Ung-Medina, U. Coudillo-Flores, J.C. Correa-González, R. Moya-Yescas, Mo. del C. Chávez-Parga, and J.A. Cortés

División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Av. Francisco J. Mujica S/N, Felicitas del Río, CP 58030, Morelia, Michoacán, México; apudito@gmail.com (for correspondence)

Published online 00 Month 2017 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com). DOI: 10.1002/ep.12576

*In this article an annular non sleeve photoreactor (ANSP) is used to assess the  $TK_{10}/UV$  A advanced oxidation process, using the dye Acid Blue 9 (AB9) as model molecule. Within this particular configuration, the borosilicate glass or quartz sleeve that isolates lamp is removed. This fact allows the use of fluorescent BB lamp to be in direct contact with suspension, which implies a variation of light intensity as a function of suspension temperature, surrounding the lamp. The variation of light intensity was evaluated in the range from 10 to 40°C, and the rates of dye degradation and chemical oxygen demand were also evaluated in the same interval of temperatures. Results showed that light intensity exhibits a proportional increment with temperature until a maximum at 40°C is achieved, then a slight decrease is observed. The degradation profiles of AB9 followed a pseudo first order kinetic model, whereas chemical oxygen demand was defined by a pseudo zero order kinetic model. All kinetic constants exhibit a higher correlation with light intensity rather than temperature. The figure of merit electrical energy per order ( $E_{EO}$ ) was used to assess the electrical efficiency of the ANSP, and suggest an optimal operation temperature at 40°C. The sleeve removal is a practical application that could change the paradigm on photocatalytic reactor design, since wastewater treatment can be readily performed in a wide range of temperatures. © 2017 American Institute of Chemical Engineers Environ Prog. 00: 000–000, 2017*

*Keywords:* photocatalysis, color removal, *Titania*, wastewater treatment, photoreactor design

### INTRODUCTION

Heterogeneous photocatalysis (HP) is an advanced oxidation process which has been successfully used for dye degradation [1–4]. This technology uses an irradiated semiconductor to generate reactive oxygen species (e.g., hydroxyl radical), which degrade the organic pollutants [5]. The feasibility of HP at larger scales is restricted by photoreactor design; in some cases, the use of UV transparent materials are imperative, consequently their scale up is impractical [6,7]. Nonetheless, among all photoreactor designs, the ones that use the catalyst

on slurry or suspended mode, exhibit high mass transfer between catalyst and pollutant [7,8]; moreover, if the device is internal illuminated, the local volumetric rate of energy absorption (LVREA) is increased and high values of photonic efficiencies are obtained [9–11]. Photoreactors with slurry annular configuration, incorporate both aforementioned arguments; nonetheless, the kind of lamp used will require a "borosilicate glass or quartz sleeve" to isolate (or insulate) the light source from suspension [12]. The use of a "lamp sleeve" allows a stable light intensity into the reactor, and the changes on temperature does not affect the lamp emission. The "lamp sleeve" (being the only UV transparent component of photoreactor), can be removed if fluorescent lamps are used in the design. This condition is advantageous for photoreactor design since no sleeve per lamp is needed; however, implies that lamp will be in direct contact with suspended media, consequently the light intensity will vary as a function of suspension temperature. From the process point of view, the temperature does not affect (substantially) the photoexcitation of catalyst, leading to HP a wide range to be applied (10–80°C) [5,13,14]; nonetheless, the use of an annular non-sleeve photoreactor (ANSP) implies changes on light intensity, which affects (fundamentally) the photoexcitation of catalyst. In this regard, the present study attempts to elucidate the effects of temperature (and light intensity) in the photocatalytic degradation and chemical oxygen demand of acid blue 9 (AB9) dye, using the ANSP. The analysis is extended in terms of the direct photocatalytic wastewater treatment and the consequences of "lamp sleeve" removal from photoreactor design. The figure of merit electrical energy per order ( $E_{EO}$ ) is also included into the analysis.

### MATERIALS AND METHODS

#### Materials

$TK_{10}$  brand Degussa P25 with 97% purity, 20–30 nm particle size, 50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> specific surface area and 80:20 anatase to rutile phases ratio, was used as catalyst. Acid Blue 9 (AB9) dye with color index number 42090, molar mass of 792.8 g mol<sup>-1</sup> and formula C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> was used as a model molecule (Figure A 1). Suspensions of 1000 ppm of catalyst, and 40 ppm of colorant were prepared using deionized

© 2017 American Institute of Chemical Engineers

Environmental Progress & Sustainable Energy (Vol.00, No.00) DOI: 10.1002/ep

Month 2017 | 1