



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NÍCOLAS DE HIDALGO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA
QUÍMICA**



**“SÍNTESIS DE PARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO POR
EL MÉTODO DE SOL-GEL SECADO POR PULVERIZACIÓN
Y SU APLICACIÓN EN FOTO-OXIDACIÓN.”**

TESIS.

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

TANIA ELIZABETH SOTO GUZMÁN.

ASESOR DE TESIS:

DRA. MARICELA VILICAÑA MÉNDEZ

ASESOR DE TESIS EXTERNO:

DR. JUAN ZARATE MEDINA.

MORELIA MICHOACÁN, MARZO DEL 2011.

- *C*uando empieces tu camino, encontrarás

*una puerta con una frase escrita en
ella -dice el maestro-. Vuelve y dime qué dice
en esa frase.*

*El discípulo se entrega en cuerpo y alma
a la búsqueda.*

Un día ve la puerta y vuelve junto al maestro.

-Estaba escrito al comienzo del camino:

- "Esto no es posible" - dice.

*- ¿Dónde estaba eso escrito, en un muro o en
una puerta? - pregunta el maestro.*

- En una puerta- responde el discípulo.

- Pues pon la mano en la manecilla y abre.

*El discípulo obedece. Como la frase está pintada
en la puerta, se va moviendo con ella. Con la
puerta totalmente abierta, ya no puede leer la
frase, y sigue adelante.*

Paulo Coelho, Maktub.

AGRADECIMIENTOS.

Primamente agradezco a Dios por haberme dado la oportunidad de llegar hasta este momento y concluir una de las etapas más importantes de mi vida.

A mis padres, Margarita Guzmán y Armando Soto, por su apoyo incondicional en cada paso que he dado en mi existencia; sin ellos, todo lo que soy no hubiera sido posible. Gracias a la sabiduría que han empleado a sus consejos me he formado, por su confianza y amor hoy veo realizado uno de mis más grandes sueños y por su entereza en los momentos difíciles he salido adelante. Los amo con todo mi ser.

Gracias a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, a mis profesores y a mis asesores, Dra. Maricela Villicaña y Dr. Juan Zarate, por su participación en mi desarrollo profesional.

Gracias al Dr. Apolinar Cortés, que más que profesor, se convirtió en un gran amigo. Sus consejos, paciencia y opiniones, lograron que me sienta satisfecha con mi participación en este trabajo de investigación.

RESUMEN

A través de muchos años de investigación, se descubrió que el dióxido de titanio (TiO_2) es un semiconductor y fotocatalizador efectivo para degradar compuestos químicos contaminantes mediante procesos de oxidación [1], lo que lo hace apto para el tratamiento de aguas residuales. Uno de los procesos ampliamente utilizado para la síntesis del TiO_2 es el sol-gel.

Con la finalidad de reducir el tiempo de procesamiento y modificar la morfología del catalizador de dióxido de titanio, se ha empleado el secado por pulverización. Se sintetizó a partir de butóxido de titanio como precursor, ácido nítrico como catalizador, etanol como solvente y agua destilada como agente hidrolizante, utilizando el método de obtención sol-gel, para después secarlo por pulverización y por último darle tratamiento térmico, hasta llegar a la fase anatasa. El tratamiento térmico se llevó a cabo a una temperatura de 400°C en un tiempo de 30 minutos. El fotocatalizador fue caracterizado utilizando 4 técnicas: microscopía electrónica de barrido, espectroscopía infrarroja, área superficial específica BET y difracción de rayos X. Finalmente se estudió la degradación que presentaba el colorante azul ácido nueve en presencia del fotocatalizador de dióxido de titanio, utilizando una fuente de energía de luz ultravioleta con longitud de onda de 365 nm.

Los resultados obtenidos de la caracterización del catalizador, muestran que la morfología del dióxido de titanio cambió de polígonos de caras planas (morfología del dióxido de titanio secado en estufa) a aglomerados de partículas de dióxido de titanio con estructura esférica, como se muestra en las fotografías obtenidas del microscopio electrónico de barrido. Respecto al área superficial específica aumentó de manera significativa, de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ (área superficial específica del dióxido de titanio comercial) hasta $120.075 \text{ m}^2/\text{g}$ y por difracción de rayos X se observa que las muestras del catalizador obtenido se encuentran en fase anatasa. Lo cual se corroboró con las bandas de radiación infrarroja del compuesto dióxido de titanio.

En la parte de degradación, el tiempo dentro del reactor fotocatalítico para que el color azul ácido nueve desapareciera del agua fue de 90 min. Después de la degradación del colorante azul ácido nueve con el catalizador de TiO_2 en presencia de luz ultravioleta, se evaluó la cinética de reacción que resultó de pseudo primer orden.

INDICE GENERAL

<i>Agradecimientos</i>	3
<i>Resumen</i>	4
<i>Introducción</i>	11
<i>Definición del problema</i>	13
<i>Objetivos</i>	13
<i>Hipótesis</i>	14

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

<i>1.1. Características generales</i>	16
<i>1.2. Dióxido de titanio como fotocatalizador</i>	16
<i>1.3. Dióxido de titanio como material cerámico</i>	21
<i>1.4. Método de sol-gel</i>	22
<i>1.5. Pulverización</i>	23
<i>1.6. Reactor fotocatalítico</i>	25
<i>1.7. Métodos de caracterización</i>	26
<i>1.7.1. Microscopía electrónica de barrido</i>	26
<i>1.7.2. Difracción de rayos X</i>	27
<i>1.7.3. Espectroscopía infrarroja</i>	28
<i>1.7.4. Área superficial específica BET</i>	29
<i>1.8. Trabajos preliminares</i>	30

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

<i>2.1. Reactivos</i>	32
<i>2.2. Procedimiento de síntesis de dióxido de titanio</i>	32

2.3. Composición y tiempo de reacción.....	34
2.4. Tratamiento térmico.....	35

CAPÍTULO III

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. Preparación de las soluciones para obtener dióxido de titanio.....	38
3.2. Resultados de la caracterización de la muestra #1 sin tratamiento térmico (amorfa), sintetizada con ácido nítrico concentrado.....	39
3.2.1. Microscopía electrónica de barrido.....	39
3.2.2. Difracción de rayos X.....	40
3.2.3. Espectroscopía infrarroja.....	41
3.2.4. Área superficial específica BET.....	41
3.3. Resultados de la caracterización de los polvos sintetizados con ácido nítrico concentrado (muestras #2, #6, y #7)	42
3.3.1. Microscopía electrónica de barrido.....	42
3.3.2. Difracción de rayos X.....	45
3.3.3. Espectroscopía infrarroja.....	47
3.3.4. Área superficial específica BET.....	48
3.4. Resultados de la caracterización de la muestra #3 sintetizada con una concentración de ácido nítrico de 5% y secada en estufa.....	49
3.4.1. Microscopía electrónica de barrido.....	49
3.4.2. Difracción de rayos X.....	50
3.4.3. Espectroscopía infrarroja.....	51
3.4.4. Área superficial específica BET.....	51
3.5.- Resultados de la caracterización de los polvos sintetizados con una concentración de ácido nítrico de 5% y 10% y secado por pulverización (muestras # 4 y #5).....	52
3.5.1. Microscopía electrónica de barrido.....	52

3.5.2. Difracción de rayos X.....	54
3.5.3. Espectroscopía infrarroja.....	55
3.5.4. Área superficial específica BET.....	56
3.6. Diferencias más importantes entre los 4 tipos de polvos que se sintetizaron.....	57
3.7. Resultados de la degradación del colorante azul ácido nueve.....	58
Discusión general de resultados.....	61
Conclusiones.....	64
Artículos publicados del tema de tesis presentado	65
Bibliografía.....	66

INDICE DE TABLAS

<i>1.1.1. Características generales del dióxido de titanio.....</i>	<i>16</i>
<i>2.3.1. Explicación detallada de las concentraciones de los reactivos y el tiempo de formación del sol-gel.....</i>	<i>34</i>
<i>2.4.1. Explicación detallada del tiempo que cada muestra se dejó dentro del horno para llegar a la fase anatasa del dióxido de titanio.....</i>	<i>35</i>
<i>3.3.4.1. Áreas superficiales específicas BET de muestras con ácido nítrico concentrado.....</i>	<i>48</i>
<i>3.5.4.1. Valores de áreas superficiales específicas de las muestras sintetizadas con ácido nítrico con 5 y 10% de dilución diluido.....</i>	<i>56</i>
<i>3.6.1. Comparación de las muestras con diferentes concentraciones.....</i>	<i>57</i>
<i>I. Tiempo de tratamiento térmico, Tiempo de reacción y Área superficial específica BET para muestras sintetizadas con ácido nítrico concentrado.....</i>	<i>62</i>
<i>II. Tiempo de tratamiento térmico, Tiempo de reacción y Área superficial específica BET para muestras sintetizadas con ácido nítrico diluido.....</i>	<i>63</i>

INDICE DE FIGURAS

1.2.1. Procesos que ocurren en la interfaz del semiconductor bajo iluminación.....	19
1.2.2. Estructuras cristalinas de las fases rutilo y anatasa del dióxido de titanio.....	20
1.2.3. Esquema del proceso fotocatalítico.....	21
1.5.1. Diagrama del pulverizador utilizado en el proyecto.....	24
1.5.2. Fotografía del pulverizador que se utilizó en el proyecto.....	24
1.6.1. Fotografía del reactor fotocatalítico utilizado en el proyecto.....	25
1.7.1.1. Fotografía del microscopio electrónico de barrido que se utilizó en el proyecto.....	26
1.7.2.1. Fotografía del equipo de rayos X que se utilizó en el proyecto.....	27
1.7.3.1. Fotografía del equipo que se utilizó para obtener los espectros de radiación infrarroja....	28
1.7.4.1. Fotografía del equipo que se utilizó para medir el área superficial específica BET.....	29
2.1. Diagrama de flujo para la obtención de las muestras hasta la caracterización de las mismas.....	33
2.4.1. Hornos utilizados para el tratamiento térmico de las muestras.....	35
3.1.1. Preparación de las soluciones para obtener dióxido de titanio.....	38
3.2.1.1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la muestra #1 la cual es amorfa.....	39
3.2.1.2. Espectro del análisis elemental obtenido del MEB para la muestra sin tratamiento térmico.....	40
3.2.2.1. Difractograma de la muestra #1.....	40
3.2.3.1. Espectro obtenido del equipo de radiación infrarroja para la muestra #1.....	41
3.2.4.1. Área superficial específica BET para la muestra #1.....	41
3.3.1.1. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra #2 de los polvos de dióxido de titanio.....	42

3.3.1.2. Espectro obtenido del análisis elemental del microscopio electrónico de barrido para la muestra #2	43
3.3.1.3. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras #6 y #7 de los polvos de dióxido de titanio	44
3.3.1.4. Espectro obtenido del análisis elemental del microscopio electrónico de barrido para la muestra #6	44
3.3.1.5. Espectro obtenido del análisis elemental del microscopio electrónico de barrido para la muestra # 7	45
3.3.2.1. Difractogramas de las muestras sintetizadas con ácido nítrico concentrado (#2, #6, y #7 representados por los incisos a, b y c respectivamente)	46
3.3.3.1. Espectros a, b y c obtenidos con los datos reportados del equipo de radiación infrarroja para muestras #2, #6 y #7 respectivamente sintetizadas con ácido nítrico concentrado	48
3.4.1.1. Imagen obtenida del MEB de la muestra que se secó en estufa	49
3.4.1.2. Espectro del análisis elemental obtenido del MEB para la muestra secada en estufa	50
3.4.2.1. Difractograma de la muestra #3	50
3.4.3.1. Espectro obtenido del equipo de Radiación Infrarroja	51
3.5.1.1. Imágenes obtenidas de microscopía electrónica de barrido para muestras sintetizadas con ácido nítrico diluido a diferentes aumentos	53
3.5.1.2.- Espectro del análisis elemental obtenido del MEB para la muestra #4	53
3.5.1.3.- Espectro elemental obtenido del MEB para la muestra #5	54
3.5.2.1. Difractogramas representativos obtenidos del equipo de difracción de Rayos X para muestras con ácido nítrico al 5 y 10% en volumen	55
3.5.3.1. Espectro a) muestra #4 y b) muestra #5 obtenidos del equipo de radiación infrarroja para las muestras con ácido nítrico al 5 y 10% en volumen	56
3.7.1. Fotografías de las soluciones dentro del reactor fotocatalítico	58
3.7.2. Monitoreo de la reacción de degradación fotocatalítica con una concentración inicial de azul ácido nueve de 20 ppm	59
3.7.3. Obtención del orden de reacción de la reacción de degradación	60

INTRODUCCIÓN

La necesidad de preservar el ambiente, ha llevado a la búsqueda de métodos eficientes para eliminar compuestos químicos contaminantes generados por diferentes actividades del hombre. La contaminación del agua reviste gran importancia, pues los compuestos químicos pueden acumularse y ser transportados en arroyos, ríos, lagos, presas y depósitos subterráneos, afectando la vida acuática y silvestre así como la salud del hombre. Las fuentes más importantes de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas son; las aguas residuales domésticas e industriales [2]. Los procesos industriales en donde se generan compuestos que son considerados como altamente tóxicos, persistentes y/o coloreados son difíciles de tratar por los métodos biológicos convencionales, por lo que las tecnologías fotocatalíticas son consideradas como prometedoras para ser aplicadas en la solución de este tipo de problemas.

El proceso fotocatalítico se inicia cuando un fotón de energía suficiente (del orden 3.2 eV) incide sobre la superficie del semiconductor (catalizador), el cual puede generar un par electrón-hueco por el desplazamiento de un electrón de la banda de valencia, a la banda de conducción. En la región del hueco se lleva a cabo el desdoblamiento del agua, generando el radical hidroxilo (-OH) el cual tiene un alto poder oxidante (2.8 eV).

Uno de los materiales más empleados como catalizadores, es el dióxido de titanio (TiO_2), debido a que es un material abundante en la naturaleza, estable, no tóxico y relativamente barato [3].

Existen varios métodos para obtener dióxido de titanio, entre ellos: síntesis química en fase vapor, hidrotérmica, precipitación controlada y sol-gel, entre otros. En general el proceso sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material lleno de solvente (gel). Los precursores usados en la preparación del “sol” son sales metálicas inorgánicas y compuestos metal-orgánicos (alcóxidos), además de un agente hidrolizante, solvente y como catalizador se utiliza un ácido o una base.

En un proceso típico sol-gel, el precursor experimenta una serie de reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una suspensión coloidal [4].

Una vez que se han llevado a cabo las reacciones de hidrólisis (reacción 1), condensación y polimerización (reacción 2), es necesario retirar el exceso de solvente y agua, lo que se realiza a través del proceso de secado; después del secado se le da el tratamiento térmico hasta obtener la fase anatasa (reacción 3), que es la que se considera más activa fotocatalíticamente [5].



(3)

En este trabajo se sintetizó dióxido de titanio, utilizando el método de sol-gel catalizado en fase ácida; utilizando el secado por pulverización como una variante del proceso convencional. Al catalizador obtenido se le realizaron pruebas de caracterización consistentes en microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja, área superficial específica BET y de capacidad de degradación catalítica.

DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

La contaminación del agua constituye uno de los principales problemas ambientales. Una gran cantidad de sustancias originadas por la actividad humana son vertidas a los ríos, arroyos y lagos. Todos ellos tienen un enorme impacto en la salud y ambiente, dado que el agua es un recurso limitado; es por ello que en la actualidad existe la preocupación por preservar este recurso con niveles de calidad apropiados para sus diferentes usos. Debido a esto, día a día se renuevan los métodos de tratamiento, en especial para las aguas residuales que contienen compuestos altamente tóxicos, recalcitrantes y/o coloreados, las cuales no son adecuadamente tratadas por métodos biológicos. Es así que se hace necesaria la aplicación de los denominados procesos de oxidación avanzada para la descomposición de dichos compuestos.

En el proceso de síntesis del dióxido de titanio por el método sol-gel convencional, la etapa limitante, es el secado, el cual se realiza en lapsos de tiempo muy grandes (al menos 24 horas), lo cual provoca que el tiempo total de la síntesis sea largo.

OBJETIVOS GENERALES:

- ❖ Obtener y sintetizar polvos de dióxido de titanio a partir de butóxido de titanio, ácido nítrico, agua destilada y etanol, utilizando el proceso sol - gel convencional y variando la etapa de secado de estufa a pulverización, para analizar el efecto que dicho proceso de secado produce en las partículas de TiO_2 .

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- ❖ Evaluar la modificación en el tiempo cuando se utiliza el secado por estufa y por pulverización.
- ❖ Evaluar las características físicas, morfológicas y degradativas del dióxido de titanio obtenido, a través de los siguientes métodos:
 - Área superficial específica BET.
 - Difracción de Rayos X.
 - Espectroscopía Infrarroja.
 - Microscopía electrónica de barrido.
- ❖ Evaluar la velocidad de degradación del colorante azul ácido 9 como compuesto de seguimiento.

HIPÓTESIS

El utilizar el proceso de secado por pulverización permitirá la disminución del tiempo total de síntesis de dióxido de titanio, además de la modificación en la morfología del catalizador de TiO_2 .

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se realiza una revisión de los temas más importantes relacionados con el dióxido de titanio, síntesis de polvos, así como métodos de obtención y otros temas relacionados.

1.1.- CARACTERÍSTICAS GENERALES:

El dióxido de titanio es un compuesto que se encuentra en la naturaleza, en tres fases diferentes rutilo, anatasa y broquita, siendo la fase rutilo la de mayor porcentaje y se presenta de color negro o castaño. Es la principal fuente comercial del titanio, aproximadamente el 95% que se consume lo hace en forma de dióxido de titanio, debido a las múltiples aplicaciones industriales que tiene [5]. Sus características generales son las siguientes:

Tabla no. 1.1.1. Características generales del dióxido de titanio.

Propiedades Físicas

Densidad (g cm^{-3})	4,05
Porosidad Aparente (%)	0

Propiedades Mecánicas

Dureza - Vickers (kgf mm^{-2})	980
Módulo de Tracción (GPa)	250-300
Resistencia a la Compresión (MPa)	800-1000

Propiedades Térmicas

Coeficiente de Expansión Térmica a 20-1000C ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	8-10
Conductividad Térmica @20C ($\text{W m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	2,5-5,0
Punto de Fusión ($^\circ\text{C}$)	1850

Resistencia Química

Ácidos - concentrados	Aceptable
Ácidos - diluidos	Buena
Álcalis	Mala
Metales	Mala

1.2.- DIÓXIDO DE TITANIO COMO FOTOCATALIZADOR

El dióxido de titanio es una de las sustancias químicas más blancas que existen: refleja prácticamente toda la radiación visible que le llega y la que no refleja la absorbe, manteniendo así su color de forma permanente [5]. Su índice de refracción es muy alto, incluso pulverizado o mezclado con otros elementos, y por la misma razón, es muy opaco. Es un fotocatalizador muy eficaz y se puede modelar como un semiconductor de transición indirecta con una banda de valencia (BV) completamente llena de electrones y una banda de conducción (BC) con niveles energéticos que se encuentran vacíos. El salto energético entre ambas bandas está relacionado con la radiación ultravioleta ya que es la que posee la suficiente energía como para excitar el catalizador, provocando la generación de pares electrón/hueco: electrones que se ubican en la banda de conducción y huecos

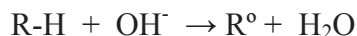
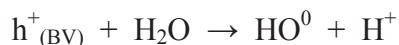
en la banda de valencia. Estas especies cargadas eléctricamente migran a la superficie donde son atrapadas y promueven una enérgica reacción de oxido-reducción (redox) con los contaminantes orgánicos degradándolos a CO₂, agua e iones inorgánicos. El par electrón/hueco activo puede: (a) reaccionar con el agua formando radicales OH[•], muy reactivos, que posteriormente reaccionarían con los compuestos orgánicos presentes en el agua y (b) oxidar directamente los compuestos orgánicos degradándolos [6].

La fotocatálisis implica la combinación de la luz y un catalizador. Ambos, son necesarios para alcanzar una reacción química. El dióxido de titanio tiene mucha actividad fotocatalítica, no es tóxico y es estable en soluciones acuosas.

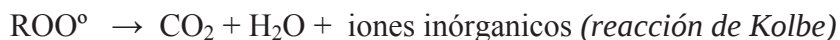
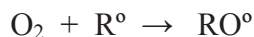
Al irradiar una longitud de onda inferior a 400nm al dióxido de titanio en su forma anatasa [7], se genera un exceso de electrones en la banda de conducción y huecos positivos en la banda de valencia.



En la superficie del dióxido de titanio, los huecos reaccionan tanto con el agua como con grupos OH⁻ para formar radicales hidroxilo;



Los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales peróxido:



Para comprender más a fondo la fenomenología del proceso de la fotocatálisis con dióxido de titanio, se describen algunas definiciones necesarias, entre ellas [8]:

Banda de conducción es el nivel de energía donde la atracción del núcleo del átomo sobre los electrones es más débil. Ese nivel corresponde a la última órbita del átomo, la que puede compartir así sus electrones entre el resto de los átomos de un cuerpo, permitiendo que se desplacen por el mismo, en forma de nube electrónica. Cuando un átomo es excitado empleando corriente eléctrica, luz, calor, etc., alguno de sus electrones pueden absorber energía, saltar a la banda de conducción y desplazarse de una molécula a otra dentro de un cuerpo. Cada átomo posee un número determinado

de electrones girando a su alrededor en diferentes órbitas formando una nube electrónica; sin embargo, es sólo la última órbita la que determina el número de valencia o propiedades de conducción que posee cada elemento químico. En cualquier átomo esa última órbita admite solamente un máximo de ocho electrones para completar su estructura atómica y la tendencia de todos es llegar a completarla. Un átomo con siete electrones en su última órbita (valencia -1, por ejemplo) tiende a atraer el electrón que le falta captándolo de otro átomo que posea uno sólo en su última órbita (valencia +1, por ejemplo). A su vez el átomo que posee entre uno y tres electrones en la última órbita tiende a cederlos a otros átomos que lo requieran para que pueda completar los ocho. Ese mecanismo denominado "regla del octeto" da lugar a la creación de diferentes combinaciones químicas, a la conducción del calor y a la conducción de la corriente eléctrica, de acuerdo con la forma en que sean excitados los átomos.

La conductividad es la propiedad de los átomos de los metales que permite a los electrones que giran en su última órbita o banda de conducción, desplazarse por su estructura molecular conduciendo calor o electricidad. De acuerdo con la mayor o menor conductividad que tenga un cuerpo, se clasifican en tres grupos:

- Conductores
- Aislantes o dieléctricos
- Semiconductores

Semiconductores como su nombre indica, estos materiales no son exactamente buenos conductores de la electricidad, pero cuando se les excita sus electrones pueden pasar a la banda de conducción y facilitar el flujo electrónico, aunque siempre en un solo sentido. De ahí su nombre de "semiconductores", recuérdese que el dióxido de titanio es un semiconductor.

La catálisis consiste en la alteración de la velocidad de una reacción química, producida por la presencia de una sustancia adicional, llamada catalizador, que no resulta químicamente alterada en el transcurso de la reacción. La catálisis ha sido catalogada como una tecnología importante en el desarrollo de nuevos procesos químicos benignos con el medio ambiente, puesto que mediante el uso de catalizadores, se puede dar lugar a reacciones más eficientes y selectivas, que permiten eliminar subproductos y otros compuestos de desecho de las reacciones convencionales, y que pueden ser recuperados del medio de reacción para ser reutilizados. A lo anterior se le suma el hecho de que disminuye el consumo energético del proceso donde se aplique. El campo de aplicación de la catálisis abarca tanto la prevención de la contaminación, mediante la elaboración de nuevas rutas catalíticas más limpias, como su eliminación, mediante diversos métodos de oxidación que pueden utilizar el catalizador en estado sólido con este fin. La fotocatalisis heterogénea, y otros procesos avanzados de oxidación, son buenos ejemplos de la aplicación de la catálisis como tratamiento para la destrucción de contaminantes. En general, existe cierta tendencia a generalizar los catalizadores homogéneos. Se trata de combinar las ventajas de la catálisis homogénea (elevada

velocidad y selectividad) con la facilidad de recuperación y de reciclado de los catalizadores heterogéneos.

La fotocatalisis heterogénea permite la degradación, e incluso mineralización, de contaminantes orgánicos recalcitrantes presentes en el agua, básicamente mediante el uso de un semiconductor, una fuente de irradiación y la presencia de oxígeno en el medio de reacción. Cuando se habla de fotocatalisis se hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador. La etapa inicial del proceso consiste en la generación de pares electrón – hueco en las partículas de semiconductor. Cuando un fotón con una energía $h\nu$ que iguala o supera la energía del salto de banda del semiconductor, E_g , incide sobre éste, se promueve un electrón, e^- , de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generándose un hueco, h^+ , en esta última banda [8].

Generación del Par Electrón Hueco. Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor. Así mismo, también se desplazan a los lugares vacíos (los huecos) que han quedado en la banda de valencia. El mecanismo se presenta en el siguiente esquema:

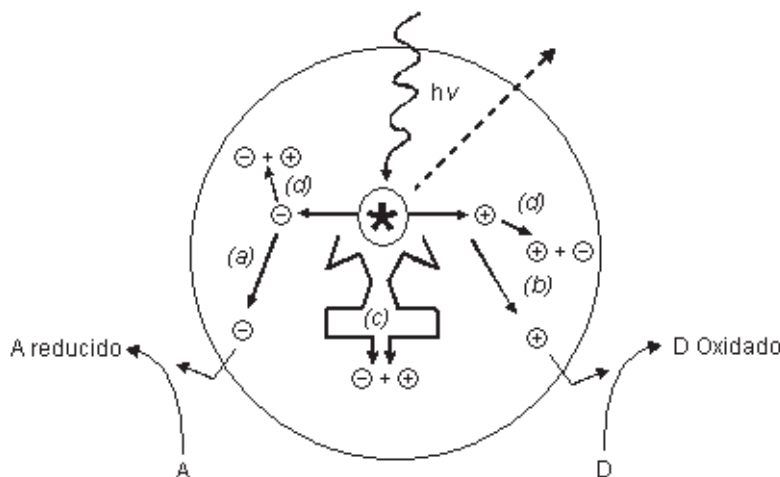


Figura no. 1.2.1. Procesos que ocurren en la interfaz del semiconductor bajo iluminación

Algunos semiconductores son usados como catalizadores como en el caso del dióxido de titanio, dado que es biológica y químicamente inerte, además de económico y resistente a la corrosión química y la fotocorrosión, oxidando generalmente tanto los compuestos tóxicos iniciales como los intermediarios generados en las reacciones de oxidación y no agota su fotoactividad tras una única utilización (por lo que, idealmente, también puede ser reutilizado durante un largo periodo de tiempo).

Respecto a la respuesta espectral del TiO_2 , cabe mencionar que este material sólo es activo en la región ultravioleta cercana (UVA) debido a que su salto de banda (transición indirecta) se encuentra entre 3,02 – 3,23 eV, según si su estructura cristalina es, respectivamente, rutilo o anatasa. Por este motivo, el dióxido de titanio sólo puede aprovechar alrededor de un 5% de la intensidad del espectro de la luz solar, que es la parte que corresponde a la región ultravioleta que se encuentra por debajo de $\lambda = 400 \text{ nm}$. La estructura cristalina del TiO_2 más estable termodinámicamente es la estructura de rutilo [9]. Sin embargo, la estructura que presenta mayor actividad fotocatalítica es la anatasa, que es utilizada de manera habitual para aplicaciones de contaminación ambiental. La siguiente figura muestra las estructuras cristalinas mencionadas.

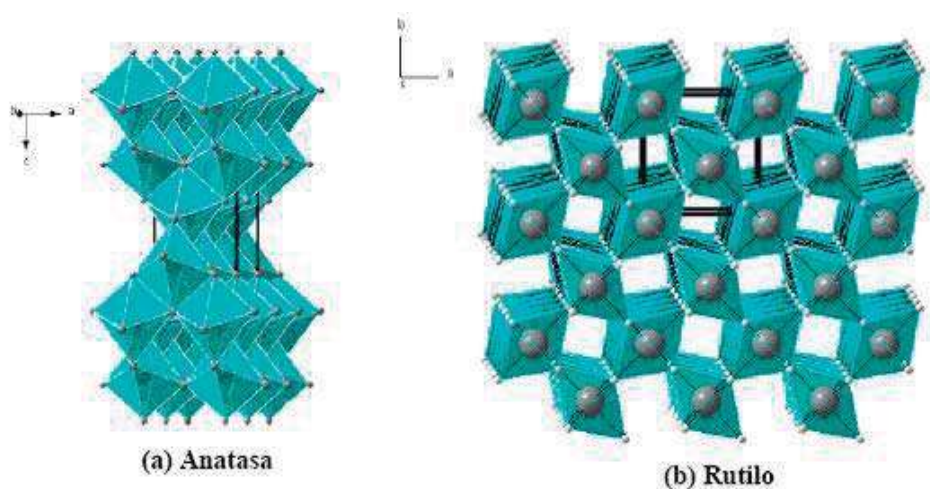


Figura no. 1.2.2. Estructuras cristalinas de las fases rutilo y anatasa del TiO_2 .

Ahora se desarrolla el proceso de fotocátalisis heterogénea con dióxido de titanio, que es una tecnología avanzada de oxidación, los cuales tienen en común la generación de radicales libres y otras especies químicas altamente oxidantes capaces de destruir la materia orgánica. El dióxido de titanio tiene una estructura electrónica que le permite absorber la componente UV y transferir con ello un electrón desde su nivel normal (la banda de valencia) a un nivel de mayor energía (la banda de conducción). Se genera así un hueco en la estructura electrónica de la banda de valencia, y un electrón de alta energía en la banda de conducción. Ambas especies son capaces de difundir hacia la superficie de la partícula y, en contacto con el agua, se generan los radicales libres oxidantes altamente reactivos que promueven la transformación química de contaminantes.

En la figura 1.2.3 se muestra un esquema del proceso fotocatalítico. El electrón reduce a los aceptores de electrones A y el hueco oxida a los donadores de electrones D. Este último proceso es el principal responsable de la oxidación de la materia orgánica, a la que también contribuyen los radicales formados por la reacción del electrón con el oxígeno disuelto (en especial, $\text{HO}\cdot$).

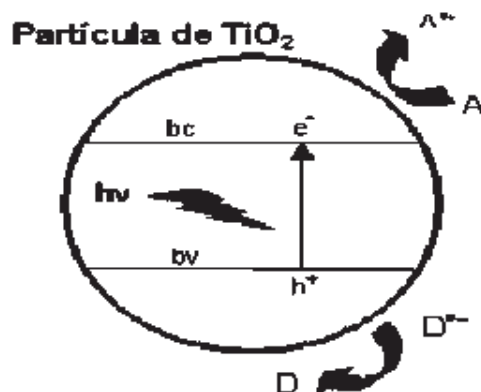


Figura no. 1.2.3. Esquema del proceso fotocatalítico.

1.3.- DIÓXIDO DE TITANIO COMO MATERIAL CERÁMICO

Por definición se trata, de materiales de microestructura controlada, de finísimos granos cristalinos obtenidos por purificación de materias primas naturales o sintéticas, es necesario lograr prioridades superficiales que permitan obtener funciones muy específicas, realizadas por técnicas muy elaboradas con exhaustivo control de la composición y de la microestructura. Los materiales cerámicos están fabricados por productos inorgánicos y tienen un alto punto de fusión. Todos los materiales cerámicos tienen una resistencia excepcional al calor, a los cambios de temperatura y a la humedad. No son atacados por los álcalis ni por los ácidos, aún en fuerte concentración, excepción hecha del ácido fluorhídrico [9].

El dióxido de titanio como material cerámico dentro del grupo del titanio es el más usado y se emplea como material básico y se conoce con los nombres comerciales de Condensa, Kerafar, etc.

1.4.- MÉTODO DE SOL-GEL

El método de sol-gel se descubrió a finales del siglo XIX pero se estudió a fondo a fines de los años 30. Y en los años 70 se sintetizaron geles de sales inorgánicas que fueron transformados en vidrios sin necesidad de altas temperaturas, ni de fusión. Con ello se conseguía un óxido inorgánico con las propiedades deseadas de dureza, transparencia óptica, estabilidad química, porosidad y buena resistencia térmica a baja temperatura comparada con los métodos tradicionales, más enérgicos. Posteriormente el método de sol-gel permitió desarrollar rápidamente la fabricación de películas, fibras y polvo con un tamaño de partícula nanométrico [10].

El método de sol-gel es empleado para obtener nanopartículas de óxidos metálicos, el cual es un método económico y relativamente fácil. Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en una fase líquida, donde las partículas dispersas son lo suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por el movimiento Browniano. Y un gel es una red de material sólido conteniendo un componente líquido, ambos componentes se encuentran en un estado altamente disperso.

La mayoría de los procesos de sol-gel se pueden categorizar en tres métodos diferentes [11]:

- Un sol coloidal es preparado y las partículas coloidales (polvo) son precipitadas del sol (usualmente por un cambio de pH). Los polvos resultantes se secan y se procesan usando técnicas de procesamiento cerámico tradicionales.
- Se prepara un sol, al igual que en el primer método, las partículas se enlazan para formar un gel (en lugar de precipitarse), posteriormente, el gel se seca para formar una cerámica porosa y se calcina para cristalizar o densificar el material.
- En este método, el gel se forma por la polimerización de unidades oligoméricas (en lugar de partículas coloidales).

Tanto en el segundo como en el tercer método, las soluciones coloidales pueden ser lanzadas, rociadas o sumergidas encima de los sustratos antes de la gelación. El segundo método se conoce como el proceso de sol-gel dip-coating. Una vez que se formó el sol, el sustrato es sumergido en la solución coloidal y se retira de manera uniforme en un ambiente específico.

1.5.- PULVERIZACIÓN

El secado mediante pulverización es una técnica para eliminar solvente, ya sea de una suspensión o una solución. El equipo en el cual se lleva a cabo el proceso es llamado *Spray Dryer* es un equipo de laboratorio que nos permite un eficiente y seguro secado por pulverización de soluciones acuosas y orgánicas, así como la obtención de extractos naturales, aislamiento de principios activos farmacéuticos o microencapsulación de aromas [10]. Las características de secado por pulverización o bien un equipo llamado *spray dryer* son las siguientes:

- Consigues excelentes resultados en aquellos ensayos donde se requiere la elaboración de un fluido en polvo partiendo de soluciones acuosas, emulsiones, suspensiones y coloides.
- El atomizado resultante del spray forma glóbulos huecos de aproximadamente 10 - 20 μm de $\varnothing$, en los cuales el producto es encapsulado.
- Este método se usa principalmente en aquellas muestras sensibles a la humedad, al ambiente, al contacto con otros elementos, a la evaporación u oxidación.
- Elimina los problemas de tiempo y secado que están asociados con el uso de evaporadores rotativos, estufas, liofilizadores, etc.

El proceso del *Spray Dryer* consiste en 4 etapas distintas:

- Atomización del elemento (pulverización).
- Pulverizar / contacto con el aire.
- Secado del producto a través de aire caliente.

El equipo que se utilizó consta de una cámara, donde es alimentada la solución o suspensión adecuadamente preparadas. Al mismo tiempo, se inyecta un flujo de algún gas, por lo general se trata de aire a presión. La forma en que la alimentación como el aire son inyectados puede tener dos diferentes arreglos, en paralelo o en contracorriente. La eliminación del solvente toma fracciones de segundo, produciendo aglomerados suaves [11].

El equipo que se utilizó para secar las muestras por pulverización consta de una bomba peristáltica que absorbe el líquido de la muestra y lo dirige a la cámara principal a través de un inyector de pequeño diámetro. Al mismo tiempo el aire comprimido se dirige al punto de salida del inyector, el cual hace que el líquido emerja provocando la atomización de la muestra dentro de la cámara principal, a la vez que en la cámara se produce una corriente de aire caliente que arrastra por evaporación el líquido, dejando depositadas las partículas sólidas en el recipiente colector. El flujo de aire restante se expulsará libremente al exterior o a un sistema de extracción de vapores existente.

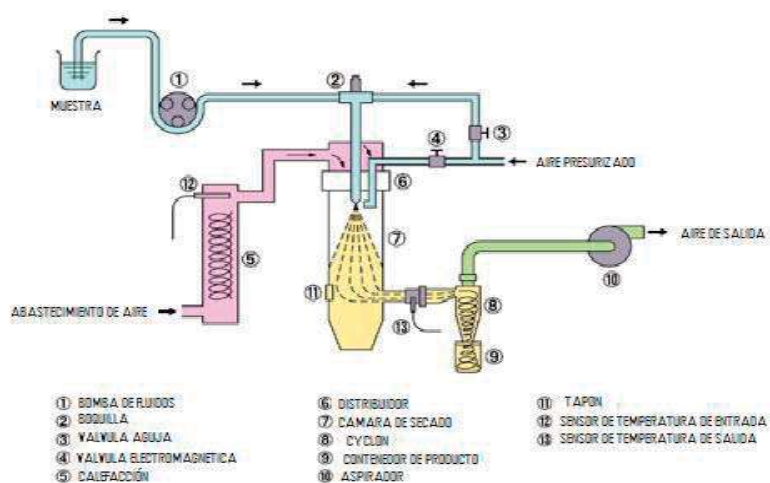


Figura no. 1.5.1. Diagrama del pulverizador utilizado en este proyecto.



Figura no. 1.5.2. Fotografía del pulverizador o spray dryer que se utilizó para secar las muestras. El equipo es marca YAMATO y modelo ADL31 MINISPRAY DRYER.

1.6.- REACTOR FOTOCATALÍTICO

El equipo experimental usado para la evaluación fotocatalítica consiste principalmente de un reactor, una parrilla para controlar la temperatura y las revoluciones del agitador magnético, una lámpara de luz ultravioleta en la cual, el pico principal de su espectro es 250 nm de longitud de onda [12], tal pico es cercano al rango de absorción para el tipo de fase anatasa del dióxido de titanio utilizado en este estudio. El experimento fue llevado a cabo a una temperatura ambiente (25°C) con un burbujeo de aire. Para el experimento se pesaron 250 mg de catalizador y se mezclaron con azul ácido 9 diluido 1 parte de azul por 10 de agua. Pequeñas alícuotas de solución fueron tomadas cada media hora, durante dos horas de reacción.



Figura no. 1.6.1. Fotografía del Reactor fotocatalítico utilizado en el proyecto para la parte de degradación del colorante azul ácido 9, el cual es marca ESEVE y modelo FOTO Q 200 REACTOR DE FOTOQUÍMICA.

1.7.- MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

1.7.1.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

El Microscopio electrónico de barrido, es aquel que usa electrones en lugar de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de MEB sólo requieren que estas sean conductoras [13]. En el microscopio electrónico de barrido la muestra es recubierta con una capa de metal delgado, y es barrida con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectado en una imagen de TV. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio. Inventado en 1931 por Ernst Ruska, permite una aproximación profunda al mundo atómico. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie. Los electrones secundarios se asocian a una señal de TV [14].



Figura no. 1.7.1.1. Fotografía del Microscopio Electrónico de Barrido que se utilizó en el proyecto para obtener imágenes del catalizador desde 2500 hasta 10000 aumentos. La marca de equipo es JEDL modelo JSM-6400 SCANNING MICROSCOPE.

1.7.2.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los rayos X son producto de la desaceleración rápida de electrones muy energéticos (del orden 1000 eV) al chocar con un blanco metálico. Según la mecánica clásica, una carga acelerada emite radiación electromagnética, de este modo, el choque produce un espectro continuo de rayos X (a partir de cierta longitud de onda mínima). Sin embargo experimentalmente, además de este espectro continuo, se encuentran líneas características para cada material. La producción de rayos X se da en un tubo que puede variar dependiendo de la fuente de electrones y puede ser de dos clases: tubos con filamento o tubos con gas. El tubo con filamento es un tubo de vidrio al vacío en el cual se encuentran dos electrodos en sus extremos. El cátodo es un filamento caliente de tungsteno y el ánodo es un bloque de cobre en el cual está inmerso el blanco. El ánodo es refrigerado continuamente mediante la circulación de agua, pues la energía de los electrones al ser golpeados con el blanco, es transformada en energía térmica en un gran porcentaje. Los electrones generados en el cátodo son enfocados hacia un punto en el blanco (que por lo general posee una inclinación de 45°) y producto de la colisión los rayos X son generados. Finalmente el tubo de rayos X posee una ventana la cual es transparente a este tipo de radiación elaborada en berilio, aluminio o mica. Para el caso del tubo con gas, este se encuentra a una presión de aproximadamente 0.01 mm Hg y es controlada mediante una válvula; posee un cátodo de aluminio cóncavo, el cual permite enfocar los electrones y un ánodo. Las partículas ionizadas de nitrógeno y oxígeno, presentes en el tubo, son atraídas hacia el cátodo y ánodo. Los iones positivos son atraídos hacia el cátodo e inyectan electrones a este. Posteriormente los electrones son acelerados hacia el ánodo (que contiene al blanco) a altas energías para luego producir rayos X. El mecanismo de refrigeración y la ventana son los mismos que se encuentran en el tubo con filamento. Los sistemas de detección más usuales son las películas fotográficas y los dispositivos de ionización. La emulsión de las películas fotográficas varía dependiendo de la longitud de onda a la cual se quiera exponer. La sensibilidad de la película es determinada por el coeficiente de absorción másico y es restringida a un rango de líneas espectrales. La desventaja que presentan estas películas es, por su naturaleza granizada, la imposibilidad de un análisis detallado pues no permite una resolución grande [15].



Figura no. 1.7.2.1. Fotografía del equipo que se utilizó para Difracción de Rayos X, el cual es marca SIEMENS modelo D5000 XRAY DIFFRACTOMETER.

1.7.3.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La radiación infrarroja, radiación térmica o radiación IR es un tipo de radiación electromagnética de mayor longitud de onda que la luz visible, pero menor que la de las microondas. Consecuentemente, tiene menor frecuencia que la luz visible y mayor que las microondas. Su rango de longitudes de onda va desde unos 700 nanómetros hasta 1 milímetro. La radiación infrarroja es emitida por cualquier cuerpo cuya temperatura sea mayor que 0 Kelvin, es decir, $-273,15$ grados Celsius (cero absoluto).

El nombre de infrarrojo significa por debajo del rojo, pues su comienzo se encuentra adyacente al color rojo del espectro visible. Generalmente, cuando se habla de equipos emisores de infrarrojo, se distinguen cuatro tipos en función de la longitud de onda que utilicen:

- Emisores de infrarrojo de onda corta.
- Emisores de infrarrojo de onda media rápida
- Emisores de infrarrojo de onda media
- Emisores de infrarrojo de onda larga

De cara a la aplicación de una u otra longitud de onda dentro de la radiación infrarroja, la elección se debe básicamente al espesor del material que se vaya a irradiar. Si se trata de un material con un espesor de pocos milímetros, lo más aconsejable es utilizar emisores de infrarrojo de onda corta, mientras que si el material presenta un espesor mayor la mejor opción es pasar a los emisores de infrarrojo de onda media o incluso larga. Otro aspecto que se tiene en cuenta a la hora de usar emisores de infrarrojo es la inercia térmica. Los emisores de onda corta prácticamente no tienen inercia térmica, es decir, en el momento en que se conectan a la corriente eléctrica ya están en sus condiciones óptimas de trabajo. Por otro lado, los emisores de onda media y sobre todo los de onda larga tienen mucha inercia térmica y pueden llegar a tardar hasta 4 minutos para poder ser usados de forma eficaz [16, 17].



Figura no. 1.7.3.1. Fotografía del equipo que se utilizó para obtener los espectros de Radiación Infrarrojo, el cual es marca BRUKER modelo TENSOR 27.

1.7.4.- ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA BET

El método más común para la medición de áreas superficiales se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8°C) en un intervalo de presiones inferior a 1 atm. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie. Para poder determinar el área superficial es necesario identificar la cantidad adsorbida, que corresponde a una capa monomolecular. Emmett ha explicado claramente las etapas históricas del desarrollo del método **Brunauer-Emmett-Teller**. Puede existir una incertidumbre con relación a si los valores obtenidos con el método corresponde con exactitud al área superficial. Sin embargo, esto tiene poca importancia relativa, pues el proceso está normalizado y los resultados son reproducibles. Cabe mencionar que el área superficial medida de esta manera puede no ser la efectiva para la catálisis. Por ejemplo, solo algunas partes de la superficie, lo que significa que los centros activos, pueden ser efectivos para una quimisorción de un reactante, mientras que el nitrógeno puede ser físicamente adsorbido en una extensión superficial mucho mayor. Además cuando el catalizador está dispersado en un portador de área considerable, es posible que solo una parte del área del portador esté recubierta con átomos catalíticamente activos y esta área puede ser de varios átomos de profundidad. Por tanto, los átomos activos pueden estar juntos en grupos de modo que la superficie catalítica sea menor que si los átomos estuvieran completamente dispersos o separados. En el método clásico para determinar áreas superficiales se usa un aparato en su totalidad construido de vidrio para medir el volumen del gas adsorbido en una muestra del material sólido. El aparato opera a presiones bajas que pueden variarse desde casi cero hasta una atmósfera. La temperatura de operación es del orden de magnitud del punto de ebullición normal. Los datos obtenidos son volúmenes observados se corrigen a centímetros cúbicos [18].



Figura no. 1.7.4.1. Fotografía del equipo que se utilizó para medir el área superficial del catalizador. El equipo es marca QUANTASORB y el modelo es QUANTASORB JR.

1.8.- TRABAJOS PRELIMINARES:

Los ejemplos citados a continuación son trabajos hechos que se relacionan con esta investigación y sirvieron como antecedentes.

❖ **Efectos de foto degradación propiciados por recubrimientos de TiO_2 y $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ obtenidos por Sol – Gel.**

La purificación de aguas residuales es de vital importancia para sobrevivencia del ser humano, es por ello que nos hemos dedicado en trabajo arduo a realizar investigaciones. En este trabajo se conformaron recubrimientos de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, por el método Sol-Gel, y se estudio la degradación que experimentaba una solución de azul de metileno al introducirle estos recubrimientos e iluminarlos con una radiación de $\lambda=365\text{nm}$ para activar su propiedad fotocatalítica. Los recubrimientos fueron caracterizados microestructuralmente utilizando Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) y Espectroscopía de Fotoelectrones de rayos X. Los resultados obtenidos de los ensayos de foto degradación indican que los recubrimientos con una cantidad pequeña de silicio presentan un mayor efecto de fotodegradación indicando que el silicio puede generar puntos de anclaje que facilitan las reacciones de fotocatálisis. Por otro lado, la formación de centros activos, constituidos principalmente por carbono, también contribuyó al desarrollo de estas reacciones [19].

❖ **Degradación fotocatalítica de naftaleno con dióxido de titanio (TiO_2) en presencia de un surfactante.**

Se determinaron las constantes de velocidad de reacción para la degradación fotocatalítica del naftaleno en presencia del surfactante (Tritón X-100) y la constante de velocidad de degradación de este último, usando TiO_2 en suspensión como catalizador y un simulador solar como fuente de radiación UV (visible). Para una concentración fija de TiO_2 (100 ppm) y naftaleno (25 ppm) se realizaron ensayos a distintas concentraciones de surfactante: 25, 35, 45, 60 y 80ppm respectivamente. Se utilizó como solvente una solución buffer de $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-KOH}$ a pH 7,0. Se obtuvieron los valores de las constantes de velocidad k observadas (k_{obs}) a partir de las gráficas de $\ln(\text{Absorbancia tiempo } i - \text{Absorbancia tiempo } \infty)$ vs. tiempo para cada concentración de surfactante. Se observó que se establecen tres (3) etapas de equilibrio para el naftaleno durante su degradación y que, al aumentar la concentración de surfactante, tanto la velocidad de degradación del surfactante como la del naftaleno disminuyen. La degradación fotocatalítica del Naftaleno y Triton X-100 se adaptó al modelo cinético de Langmuir de pseudo primer orden. La importancia de este trabajo radica en el descubrimiento de las tres etapas de degradación fotocatalítica del naftaleno con TiO_2 en presencia de un surfactante. Para trabajos futuros se recomienda incrementar la data experimental para la segunda y tercera fase de degradación del naftaleno para precisarlos valores de la constante de velocidad de reacción observada [20].

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Este capítulo trata del procedimiento de preparación del sol-gel; secado y pulverización de las soluciones para obtención de los polvos de dióxido de titanio (TiO_2); tratamiento térmico de cada una de las muestras sintetizadas; caracterización estructural, morfológica y de actividad fotocatalítica.

2.1.- REACTIVOS:

Los reactivos que se utilizaron para el procedimiento de la síntesis de TiO_2 fueron:

- Butóxido de Titanio grado reactivo marca Sigma Aldrich.
- Etanol industrial al 96%.
- Ácido nítrico con una concentración del 65.2% de pureza (J.T. Baker, México)
- Agua destilada

2.2.- PROCEDIMIENTO DE SINTESIS DEL DIÓXIDO DE TITANIO

La metodología general para la preparación del TiO_2 se aprecia representada en la figura 2.1. En ésta se observa que en el primer nivel se encuentra la dosificación de los reactivos, en la cual, de forma general es importante realizarla de acuerdo al siguiente orden. Primero se debe colocar el etanol que es el solvente común para el butóxido de titanio y el agua, después se adiciona el butóxido de titanio que es el precursor del TiO_2 manteniendo agitada la mezcla constantemente (500 rpm), con el fin de acelerar la reacción de formación del sol-gel se adiciona el ácido nítrico y como reactivo hidrolizante finalmente se adiciona agua; el tiempo en el cual se permitió que se llevara a cabo la formación del sol-gel fue de 30 minutos. Posterior a la formación del sol-gel, la suspensión se seca en un equipo de pulverización o a través de una estufa. Las condiciones de operación del equipo fueron: una presión de 4 Kg/cm^2 , un flujo de alimentación de 7 en la escala de la bomba de alimentación del equipo [22], la temperatura del aire de entrada fue de 160°C y la temperatura de salida fue de 80°C . Para la muestra secada en estufa el tiempo fue de 72 horas y la temperatura fue 100°C . Luego de obtener los polvos secos, se les aplica el tratamiento térmico a las condiciones que permitieron llegar a la formación de la fase anatasa. Finalmente los polvos se caracterizan por técnicas de: Microscopía Electrónica de Barrido, Difracción de Rayos X, Espectroscopía Infrarroja, Área superficial específica BET y actividad fotocatalítica.

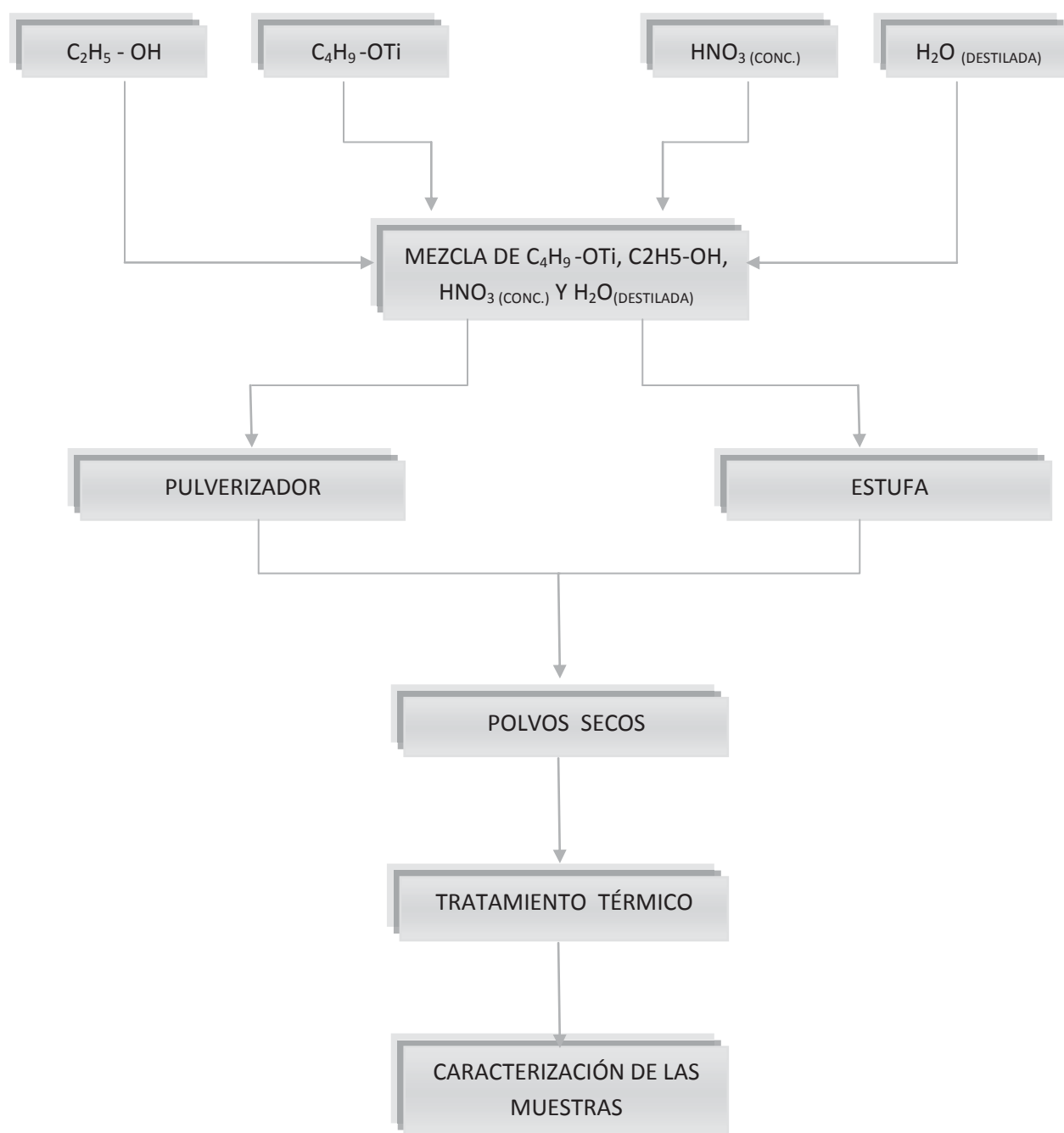


Figura no. 2.1 Diagrama de flujo para la obtención de las muestras hasta la caracterización de las mismas.

2.3.- COMPOSICIÓN Y TIEMPO DE REACCIÓN

Además del proceso general de obtención del TiO_2 , se realizaron variantes en la dosificación de los reactivos, con el fin de verificar si existía algún efecto sobre la producción del catalizador. Estas modificaciones en la forma de preparación del sol-gel se muestran en la tabla 2.3.1. La primer variante que se realizó fue observar el efecto del tiempo de formación del sol-gel, por lo que el tiempo de reacción de la muestra #2 fue mayor en 15 minutos con respecto a la muestra #1; En la muestra #3 se redujo de manera proporcional el volumen de mezcla, además de que en éste caso la dosificación del ácido nítrico (HNO_3) y el agua se realizó en forma de mezcla con una concentración de 5% en volumen; la muestra #4 se sintetizó con las mismas cantidades de reactivos que en la muestra #3 y la mezcla de ácido nítrico y agua tuvo una concentración de 10% en volumen; el tiempo de formación del sol-gel para esta muestra fue de 24 horas. La muestra #5 se sintetizó con una dilución de ácido nítrico de 5%; y con fines comparativos el tiempo de formación del sol-gel fue de 30 minutos. La muestra #6 se obtuvo con las mismas características de la muestra #2 con el objetivo de mostrar la reproducibilidad de la síntesis. Por último se sintetizó la muestra #7, en ella se aumentaron las cantidades de reactivos pero se mantuvo el mismo tiempo de formación de sol-gel, lo que significa que la síntesis se puede escalar y es reproducible.

Tabla no. 2.3.1. Explicación detallada de las concentraciones de los reactivos y el tiempo de formación del sol-gel.

CONCENTRACIONES Y TIEMPOS DE REACCIÓN DE CADA MUESTRA					
No. DE MUESTRA	ETANOL ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$)	BUTÓXIDO DE TITANIO ($\text{C}_4\text{H}_9\text{-OTi}$)	ÁCIDO NITRICO (HNO_3)	AGUA DESTILADA	TIEMPO DE REACCIÓN
MUESTRA #1	87 ml	4.5 ml	13.5 ml (Concentrado)	80 ml	30 min.
MUESTRA #2	87 ml	4.5 ml	13.5 ml (Concentrado)	80 ml	45 min.
MUESTRA #3	45 ml	2.3 ml	19.5 ml (al 5%)	-----	25 hrs.
MUESTRA #4	45 ml	2.3 ml	21 ml (al 10%)	-----	24 hrs.
MUESTRA #5	20 ml	2.3 ml	27 ml (al 5%)	-----	30 min.
MUESTRA #6	87 ml	4.5 ml	13.5 ml (Concentrado)	80 ml	30 min.
MUESTRA #7	350 ml	18 ml	54 ml (Concentrado)	320 ml	30 min.

2.4.- TRATAMIENTO TÉRMICO

Para el tratamiento térmico de las muestras secas, se utilizaron los hornos marca VULCAN modelo 3-130 y THERMOLYNE modelo FURNACE 47900, figuras 2.4.1 a y 2.5.1 b, respectivamente.

a)



b)



Figura no. 2.4.1. Hornos utilizados para el tratamiento térmico de las muestras.

Las variaciones en el proceso de secado y del correspondiente tratamiento térmico, para obtener la fase anatasa, se observan en la tabla no. 2.4.1.

Tabla no. 2.4.1 Explicación detallada del tiempo que cada muestra se dejó dentro del horno para llegar a la fase anatasa del dióxido de titanio.

TRATAMIENTO TÉRMICO Y SISTEMA DE SECADO				
No. DE MUESTRA	SISTEMA DE SECADO	TIEMPO DENTRO DEL HORNO	TEMPERATURA DEL HORNO	OBSERVACIONES (PARTICULARIDADES DE LA MUESTRA)
MUESTRA #1	PULVERIZACIÓN	-----	-----	-----
MUESTRA #2	PULVERIZACIÓN	30 min	400 °C	La corrida se llevó a cabo en buenas condiciones.
MUESTRA #3	HORNO	30 min	400°C	La corrida se llevó a cabo en buenas condiciones.
MUESTRA #4	PULVERIZACIÓN	30 min	400°C	La corrida se llevó a cabo en buenas condiciones.
MUESTRA #5	PULVERIZACIÓN	30 min	400°C	La corrida se llevó a cabo en buenas condiciones.
MUESTRA #6	PULVERIZACIÓN	30 min	400°C	La corrida se llevó a cabo en buenas condiciones.
MUESTRA #7	PULVERIZACIÓN	30 min	400°C	La corrida se llevo a cabo en buenas condiciones.

A la muestra #1 secada en el sistema pulverización no se le aplicó tratamiento térmico, con el fin de obtener un material amorfo y así poder realizar un análisis comparativo de las variaciones en la morfología entre las muestras que se sintetizaron con las mismas condiciones y con tratamiento térmico. El tratamiento térmico que se aplicó a las muestras posteriores a la muestra #1, consistió en calentamiento del material durante 30 minutos a 400°C con una rampa de calentamiento de 10°C por minuto. A la muestra #2 se le aplicó el proceso de secado por pulverización y el tratamiento térmico anteriormente descrito. La muestra #3 se secó a través de un horno, durante 72 horas a 100°C, posterior al proceso de secado, se procedió al tratamiento térmico. Para las demás muestras (#4, #5, #6 y #7), el proceso de secado por pulverización, se realizó de forma similar que la muestra #2; sin embargo es importante puntualizar que la preparación del sol-gel fue diferente para cada una de ellas (tabla no. 2.3.1).

CAPÍTULO III

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se dan a conocer los resultados obtenidos del desarrollo experimental y de las técnicas de caracterización, en donde se hace una interpretación y discusión de los mismos.

3.1.- PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES PARA OBTENER DIÓXIDO DE TITANIO

Durante la síntesis del TiO_2 base sol-gel se observaron los detalles que se muestran en la figura 3.1.1. En los apartados a y b, se observa la mezcla del etanol y butóxido de Titanio, la cual tiene una coloración blanquecina; la adición del ácido nítrico a ésta mezcla provoca que ésta coloración desaparezca paulatinamente (apartados c, d y e); en el apartado f se observa el resultado de la adición del agua, la cual de forma visual al parecer no presenta ningún cambio, en ésta parte se le dio un tiempo de 30 minutos para que se llevara a cabo la formación del sol-gel.

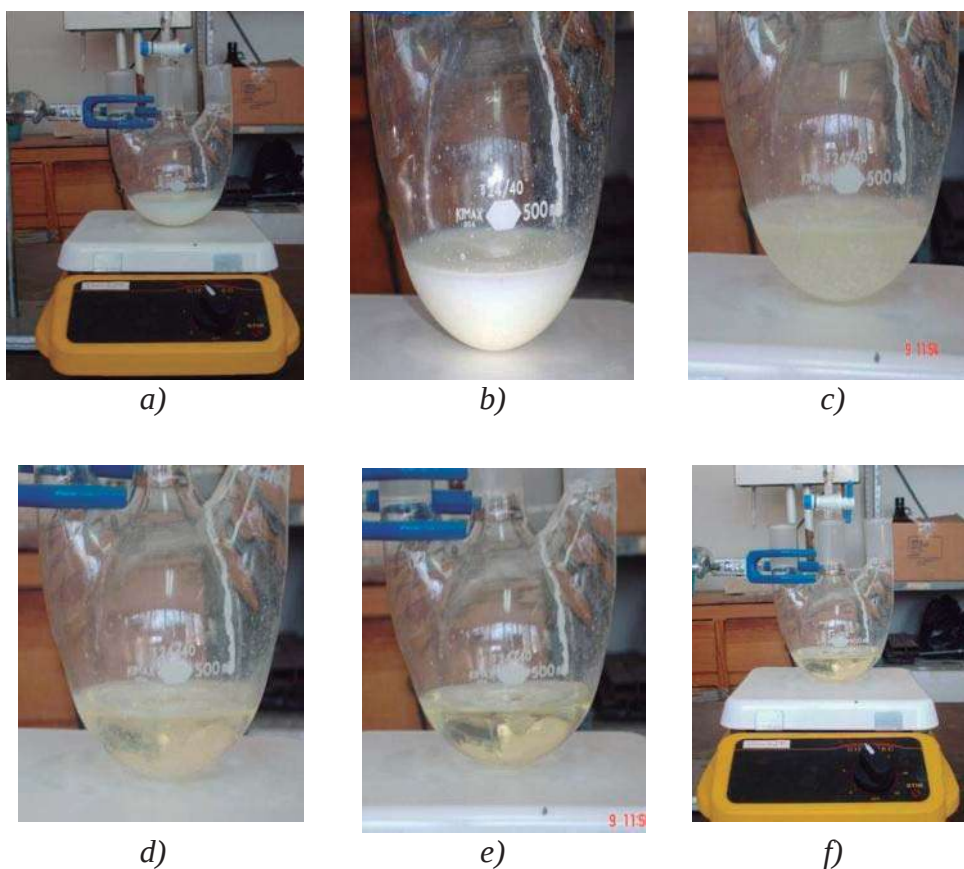
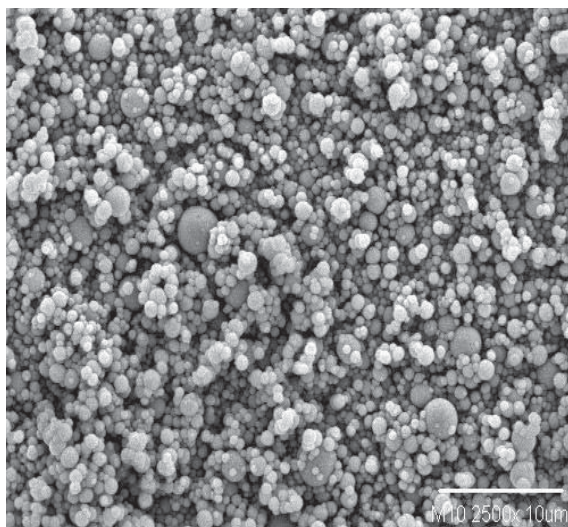


Figura no. 3.1.1. Preparación de las soluciones para obtener dióxido de titanio.

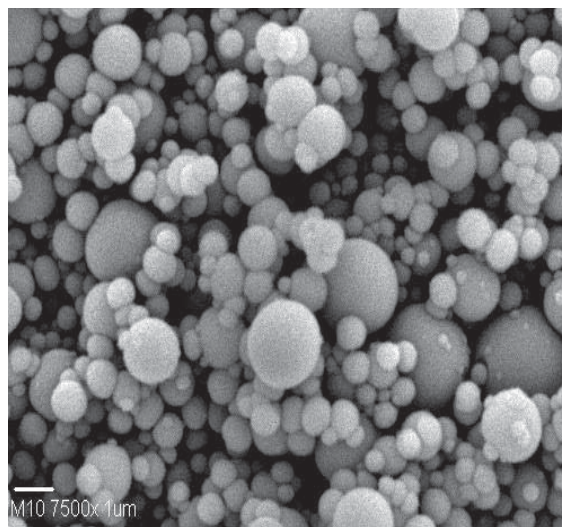
3.2.- RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA #1 SIN TRATAMIENTO TÉRMICO (AMORFA), SINTETIZADA CON ÁCIDO NÍTRICO CONCENTRADO

3.2.1.- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El proceso de secado para la muestra #1 se realizó a través de un pulverizador. Dicho proceso se llevó a cabo en un tiempo de 30 minutos para un volumen de solución de 185 ml. En ésta muestra se observa que la morfología de los aglomerados de partículas de dióxido de titanio es esférica, los cuales se generan por el proceso de pulverización; el rango de tamaño de los aglomerados es del orden de 2 micras para los de mayor tamaño, mientras que los de menor tamaño se encuentran en el orden de 0.2 micras (figura 3.2.1.1). Con respecto al análisis elemental que se realizó con el EDS de la muestra se observa la presencia de los elementos Titanio (Ti) y oxígeno (O); cabe hacer mención que la detección de carbono y cobre es debido a la preparación que se hace de la muestra (figura 3.2.1.2). La relación titanio – oxígeno para esta muestra es de 33.3% y 66.7% respectivamente.



a) Muestra #1 a 2500X



b) Muestra #1 a 7500X

Figura no. 3.2.1.1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la muestra #1 la cual es amorfa.

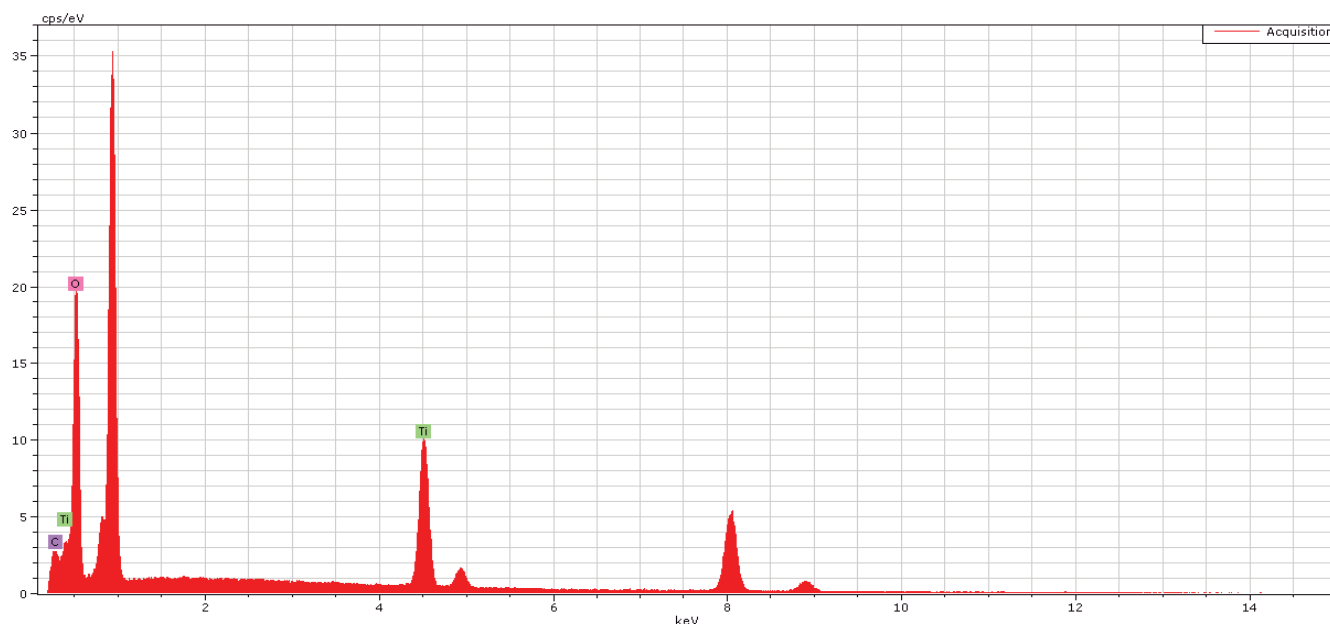


Figura no. 3.2.1.2. Espectro del análisis elemental obtenido del MEB para la muestra sin tratamiento térmico.

3.2.2.- Difracción de Rayos X

En el difractograma obtenido de la muestra #1 no se observa ningún pico característico de alguna especie cristalina, lo cual corrobora que aún y cuando se tiene el compuesto de TiO_2 , su estructura es amorfa (figura 3.2.1.3).

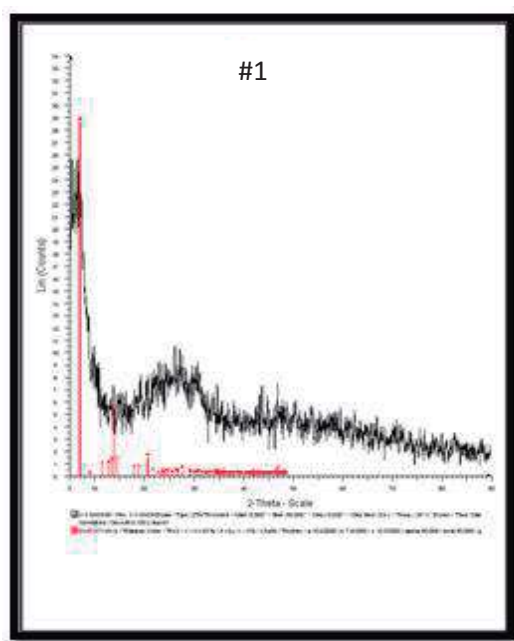


Figura no. 3.2.2.1. Difractograma de la muestra #1.

3.2.3.- Espectroscopía Infrarroja

El espectro de radiación infrarroja para la muestra #1 tiene un pico principal entre 3200 y 3400 cm^{-1} característico del dióxido de titanio, lo cual hace constatar la presencia del compuesto [40].

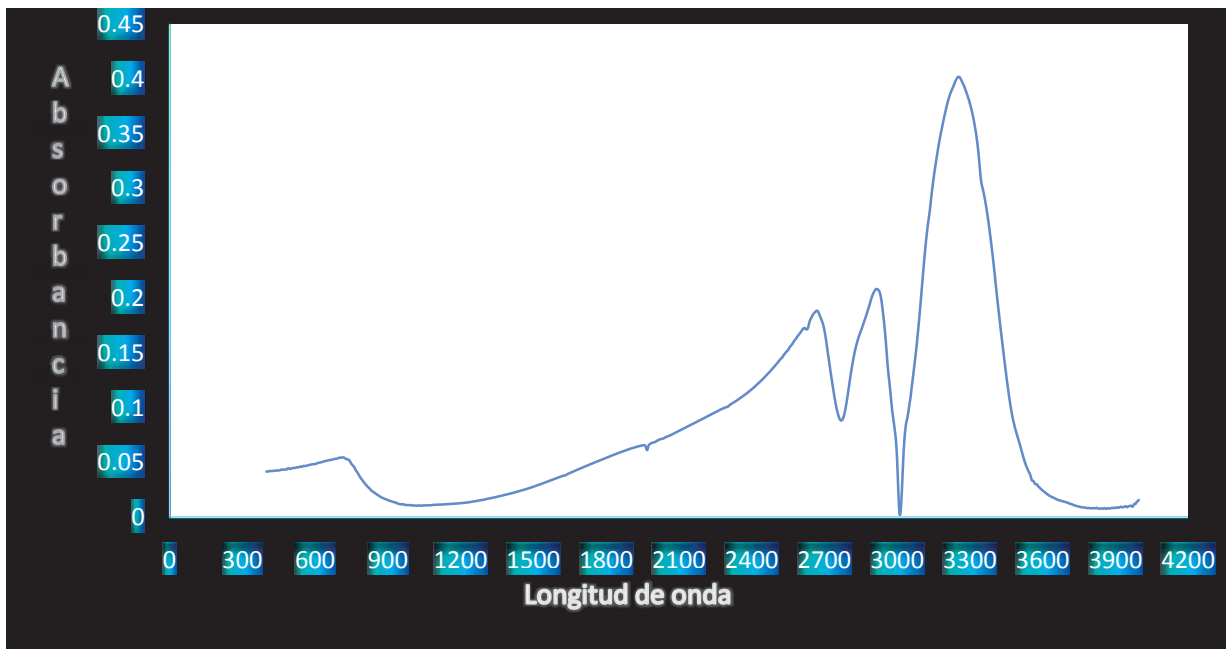


Figura no. 3.2.3.1. Espectro obtenido del equipo de radiación infrarroja para la muestra #1.

3.2.4.- Área superficial específica BET

El área superficial específica BET para la muestra #1 tiene un valor de 10.858 m^2/g , la cual es baja considerando el valor de 50 m^2/g de un catalizador de TiO_2 comercial (Degussa P-25), valor que es bajo en comparación con las áreas obtenidas para la muestras a las que si se les dio tratamiento térmico presentadas en la siguiente sección.

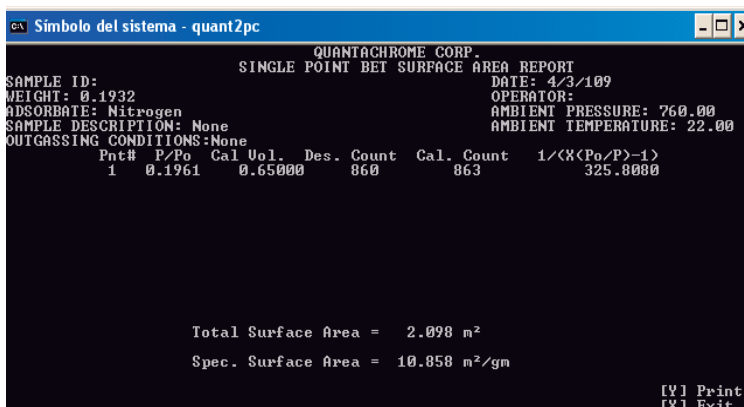
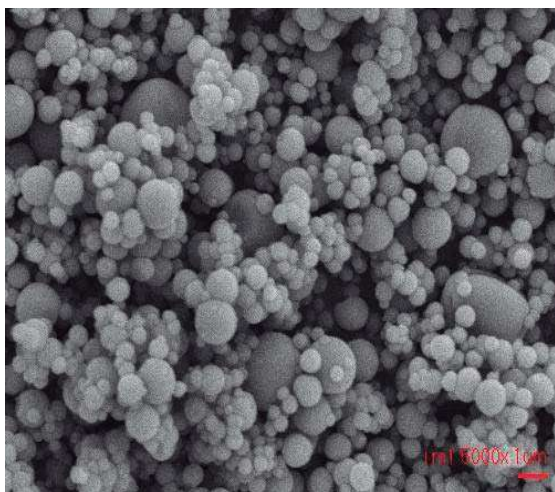


Figura no. 3.2.4.1. Área superficial específica BET para la muestra #1.

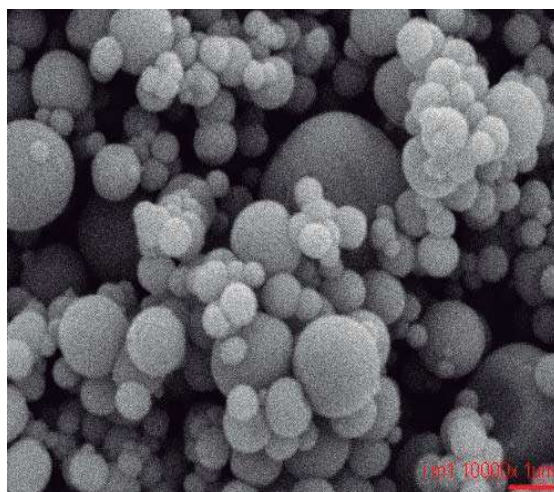
3.3.- RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS SINTETIZADOS CON ÁCIDO NÍTRICO CONCENTRADO (MUESTRAS #2, #6 Y #7)

3.3.1.- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La siguiente muestra se sintetizó con ácido nítrico concentrado, se secó bajo el proceso de pulverización en un tiempo de 30 minutos para el mismo volumen de solución que para la muestra #1. Luego de haber obtenido los polvos secos del pulverizador, se les aplicó tratamiento térmico con una rampa de 10°C/minuto hasta llegar a 400°C y permaneció a esa temperatura durante 30 minutos. El tiempo de secado para esta muestra fue de 30 minutos más el tiempo de tratamiento térmico da un total de alrededor de dos horas. La morfología del material, muestra aglomerados esféricos (figura no.3.3.1.1.) formados por partículas de TiO_2 , el tamaño de los aglomerados están en el rango de 2 a 0.2 micras. Haciendo un análisis comparativo con la muestra #1 que no tiene tratamiento térmico, éste, no influye en la morfología de la muestra, los aglomerados mantienen su tamaño.



a) Muestra #2 a 5000X



b) Muestra #2 10000X

Figura no. 3.3.1.1. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra #2 de los polvos de dióxido de titanio.

En el análisis elemental que se realizó con el EDS de la muestra #2 (figura 3.3.1.2), los principales componentes son titanio y oxígeno (los elementos de cobre y carbono forman parte de la preparación de la muestra). Los valores en porcentajes del análisis elemental que se obtienen son de 46.7% de oxígeno y el 53.3% de titanio, que comparados con los obtenidos de la muestra #1 son mayores para el titanio en 20% y menores para el oxígeno en el mismo porcentaje; lo que significa que el tratamiento térmico influye en la composición final del TiO_2 . Esta diferencia en la relación titanio – oxígeno se debe a la presencia de grupos hidroxilos que existen en el compuesto antes del tratamiento térmico, los cuales son eliminados con la temperatura.

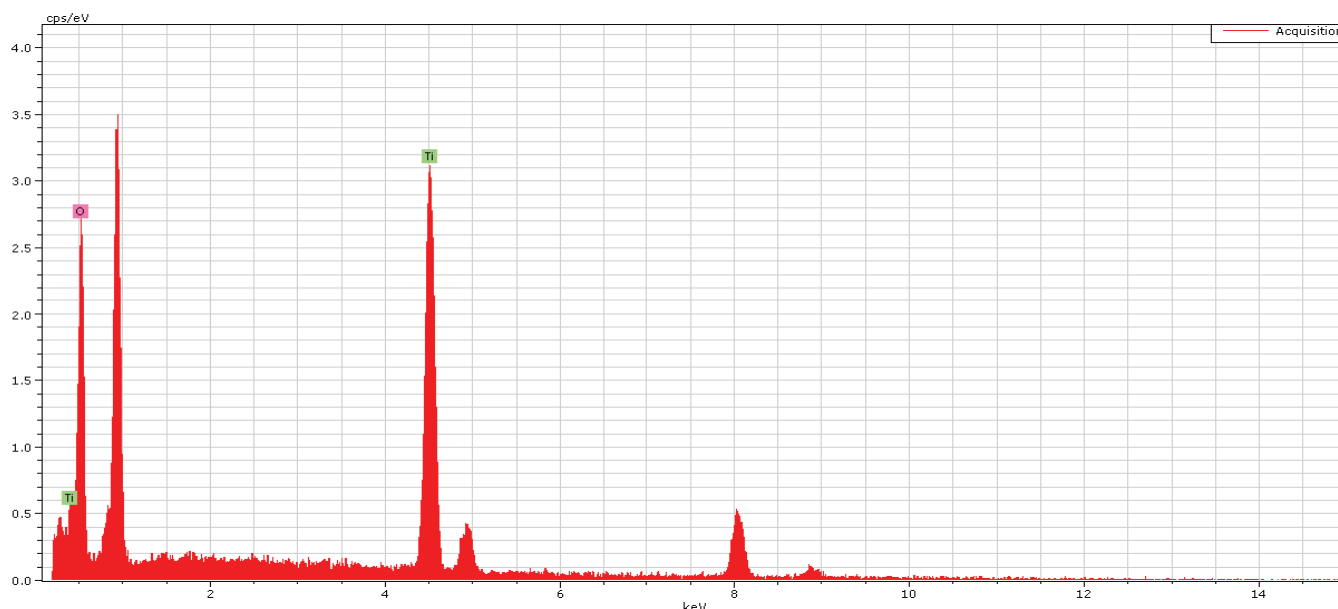
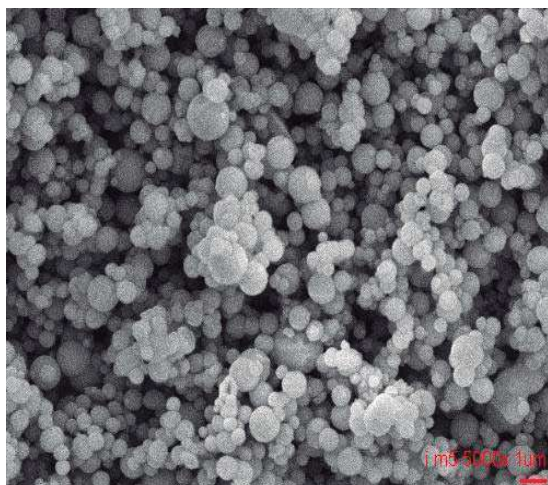
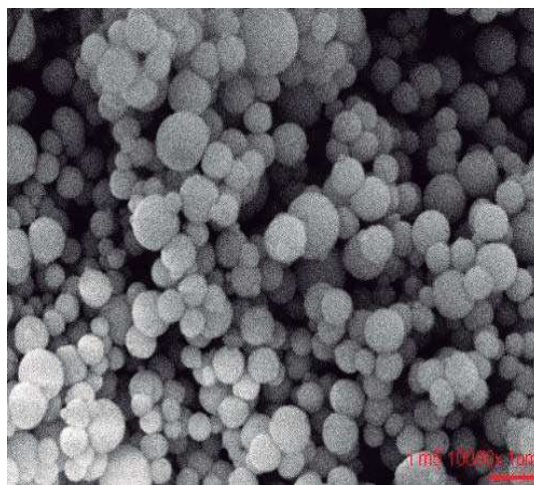


Figura no. 3.3.1.2. Espectro obtenido del análisis elemental del microscopio electrónico de barrido para la muestra #2.

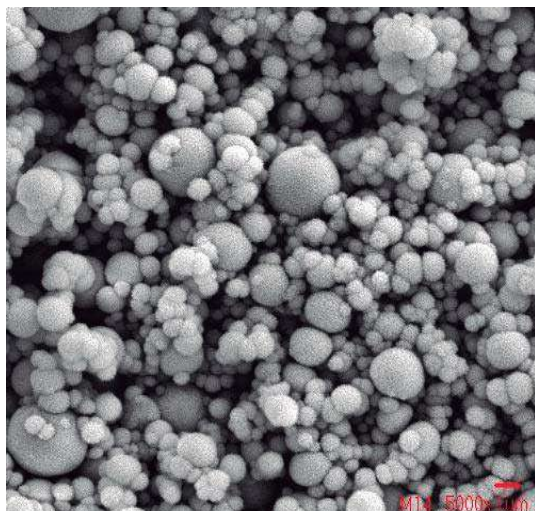
La prueba #6 mantuvo las mismas condiciones y concentraciones que la muestra #2, con el fin de observar repetibilidad, y de acuerdo con los resultados obtenidos, se observa que ésta existe. Con respecto a la muestra #7, ésta se preparó similar a las muestras #2 y #6 con la variante de la cantidad de TiO_2 sintetizado en la cual se triplicó, con el fin de obtener suficiente material sólido para realizar la prueba de degradación. Los resultados de repetibilidad se observan en la figura no. 3.3.1.3 obteniendo las siguientes imágenes: para las muestras #6 y #7 los aglomerados esféricos de partículas de TiO_2 miden entre 0.2 a 2.5 micras (figura no. 3.3.1.3. inciso a y b), siendo predominantes los aglomerados de 1 micra para la muestra #6 y para la muestra #7 el tamaño de los aglomerados que predominan en la muestra es de 2 micras (figura no. 3.3.1.3 inciso c y d).



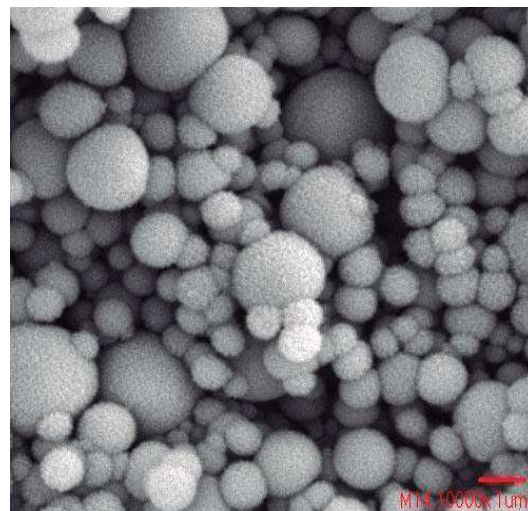
a) Muestra #6 a 5000X



b) Muestra #6 10000X



c) Muestra #7 a 5000X



d) Muestra #7 a 10000X

Figura no. 3.3.1.3. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras #6 y #7 de los polvos de dióxido de titanio.

En los análisis elementales obtenidos con los EDS de las muestras se aprecia que los principales elementos que componen la muestra son el titanio y el oxígeno. Para la muestra #6 tenemos una relación oxígeno – titanio de 43% y 57% respectivamente (figura no. 3.3.1.4). En cuanto a la muestra #7 el contenido de oxígeno es de 48% y de titanio el 52% (figura no. 3.3.1.5).

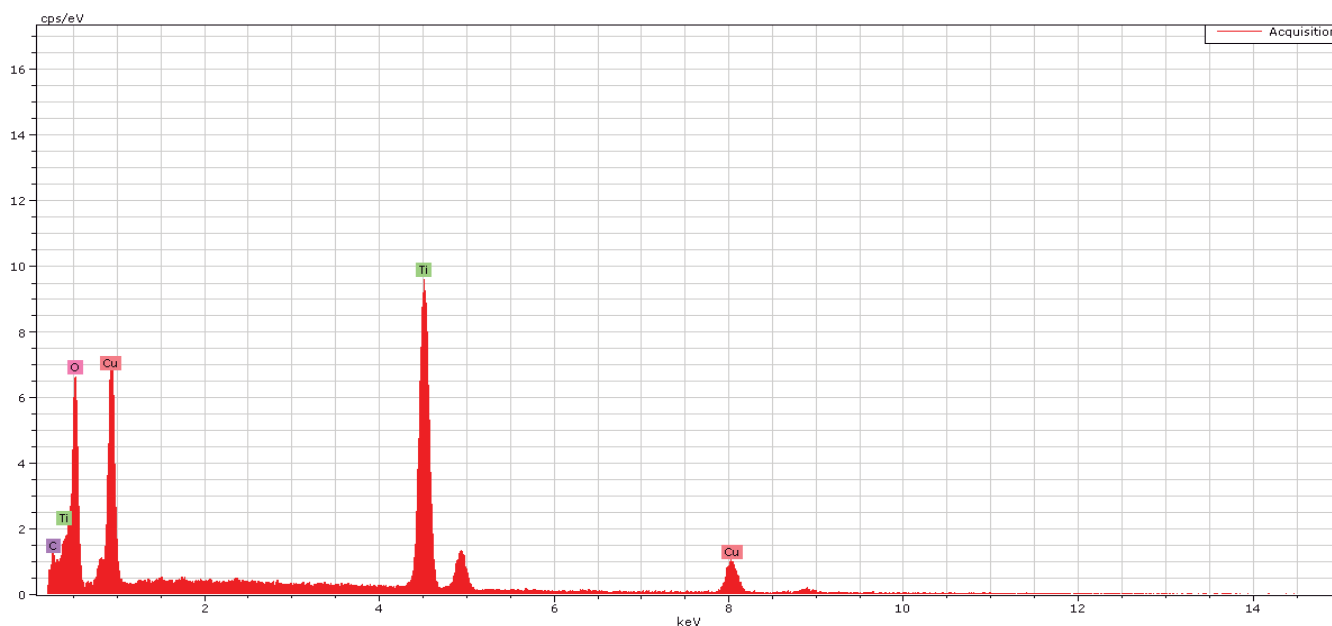


Figura no. 3.3.1.4. Espectro obtenido del análisis elemental del microscopio electrónico de barrido para la muestra #6.

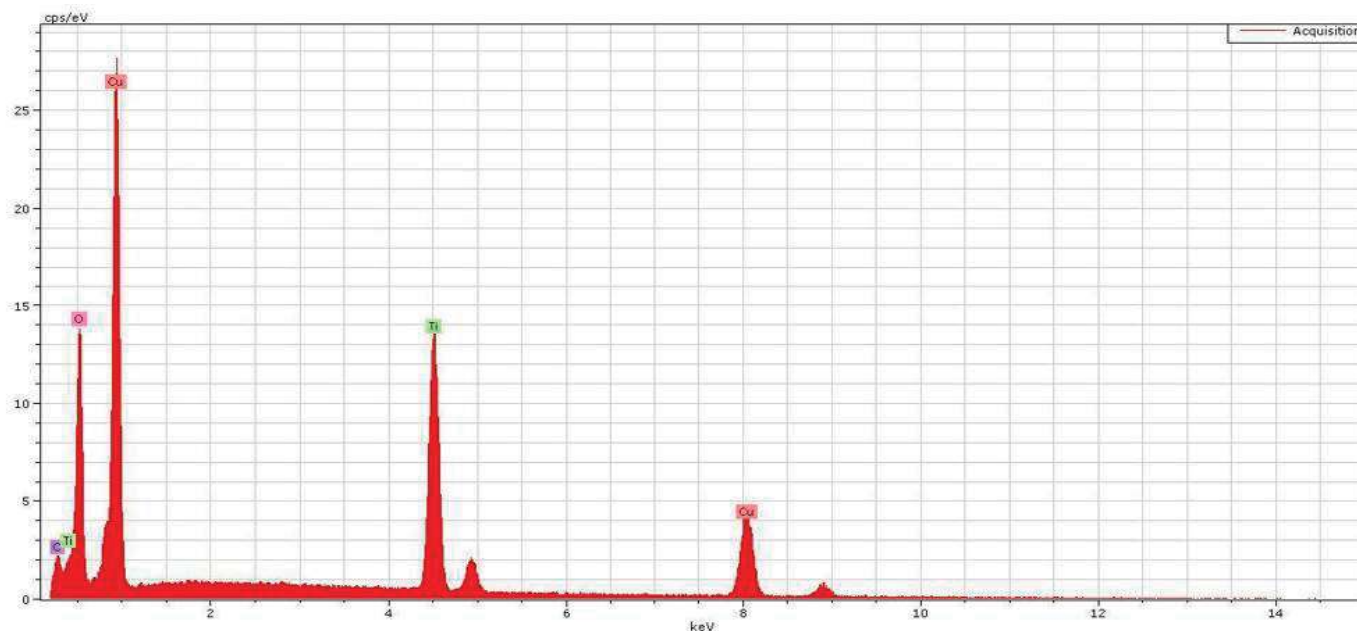


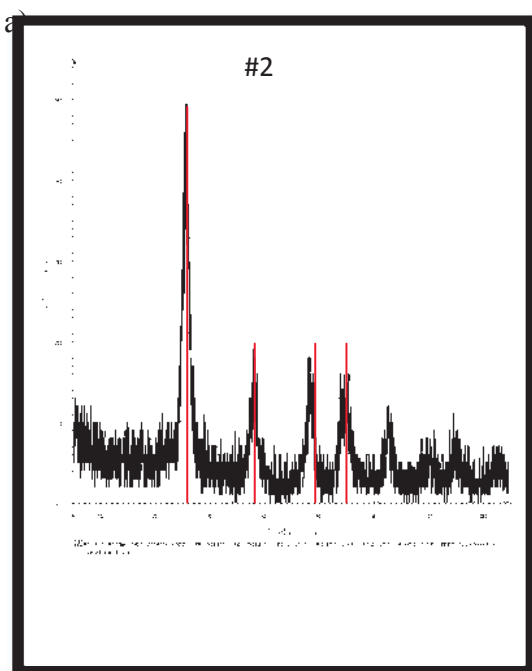
Figura no. 3.3.1.5. Espectro obtenido del análisis elemental del microscopio electrónico de barrido para la muestra # 7.

Uno de los resultados más importantes al obtener las dos últimas muestras además de la reproducibilidad de las mismas al cambiar el sistema de secado, es que la síntesis se puede escalar, ya que en la muestra #7 las cantidades de reactivos fueron triplicados para obtener una mayor cantidad de polvos y llevar a cabo las pruebas de degradación fotocatalítica.

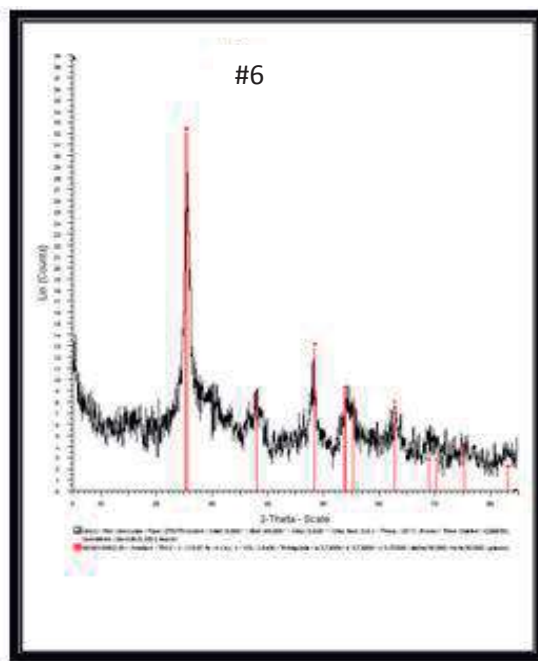
3.3.2.- Difracción de Rayos X

La figura no. 3.3.2.1 muestra los resultados de la caracterización de Difracción de Rayos X. En los difractogramas se observa un pico característico en la escala 2θ en el orden de 25.1° particular del sistema cristalino anatasa, las líneas rojas y grises son resultado del registro base o patrón del equipo para el dióxido de titanio que muestra los picos de dicha fase.

a)



b)



c)

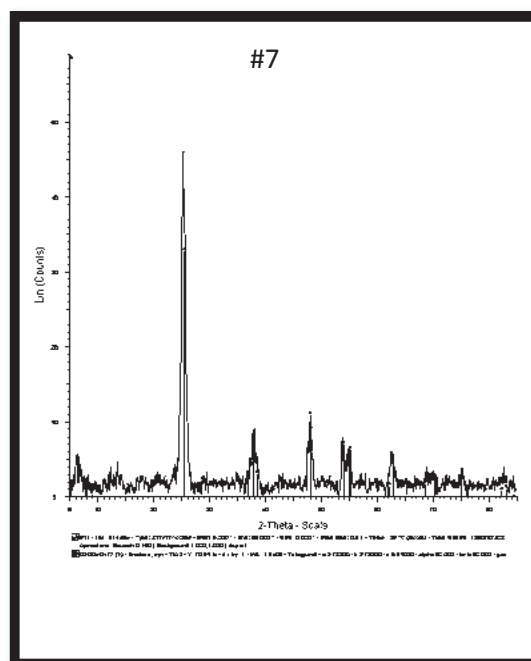
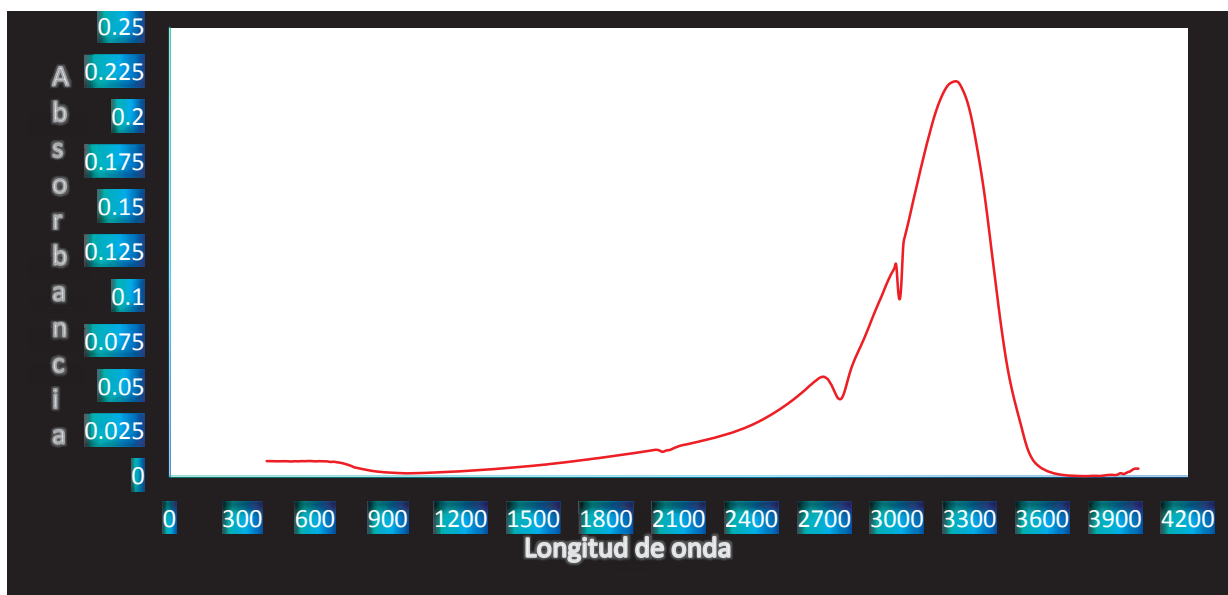


Figura no. 3.3.2.1. Difractogramas de las muestras sintetizadas con ácido nítrico concentrado (#2, #6, y #7 representados por los incisos a, b y c respectivamente).

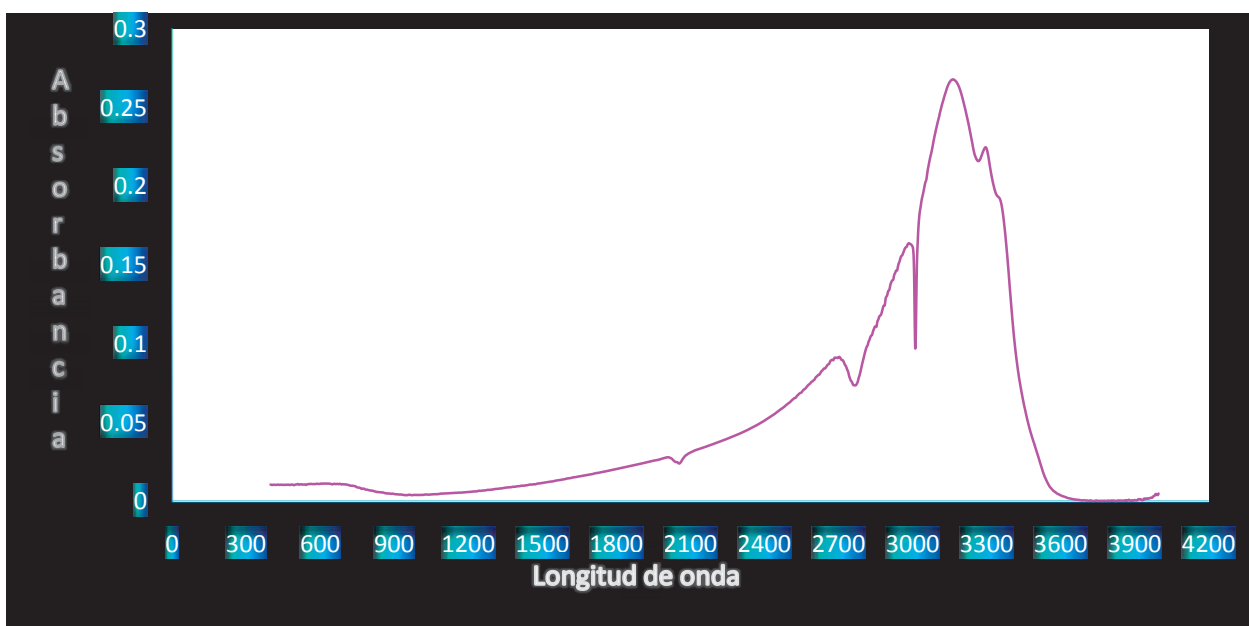
3.3.3.- Espectroscopía Infrarroja

La figura no. 3.3.3.1. Muestra las bandas que se obtuvieron del método de caracterización de espectroscopía infrarroja, en los espectros se observa una banda característica entre 3200 y 3400 cm^{-1} , rango propio del dióxido de titanio [40].

a) Muestra #2



b) Muestra #6



c) Muestra #7

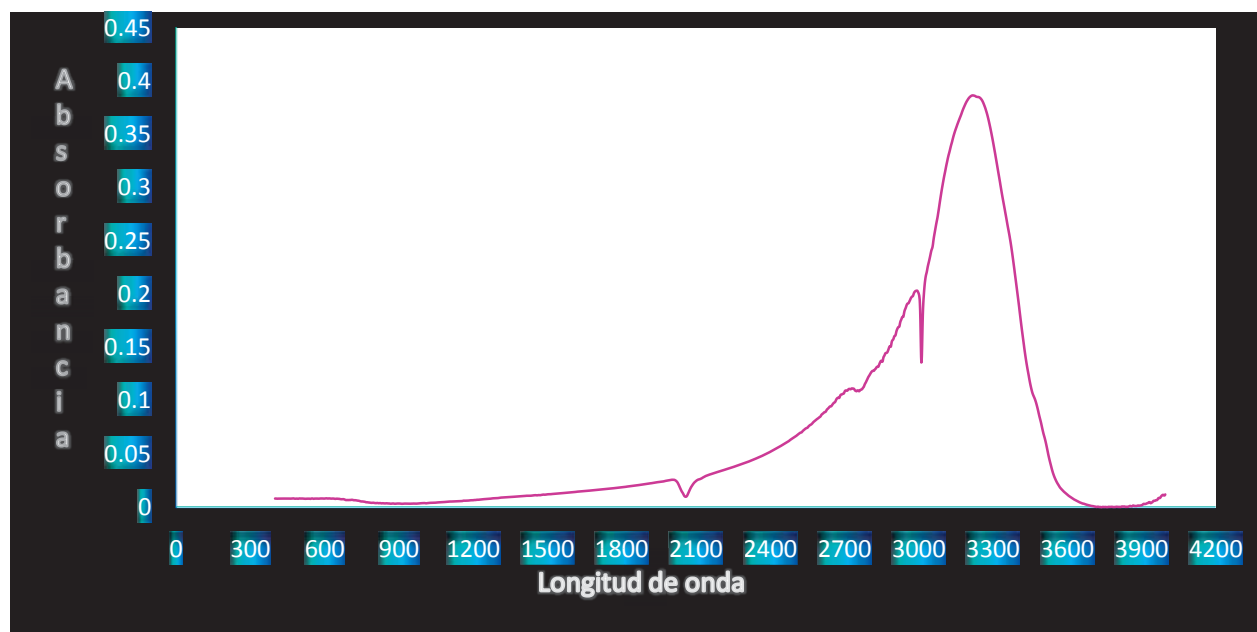


Figura no. 3.3.3.1. Espectros a, b y c obtenidos con los datos reportados del equipo de radiación infrarroja para muestras #2, #6 y #7 respectivamente sintetizadas con ácido nítrico concentrado.

3.3.4.- Área superficial específica BET

La tabla 3.3.4.1 reúne todos los resultados que se obtuvieron de área superficial para las muestras sintetizadas con ácido nítrico concentrado y secadas por pulverización, para obtener dichos valores se calculó tres veces el área superficial específica BET para después promediar y obtener el valor de cada área.

Las variaciones en los valores de áreas superficiales se atribuye posiblemente a la porosidad en los aglomerados de las partículas, ya que entre más porosa sea la partícula mayor es el área superficial de la muestra.

Tabla no. 3.3.4.1. Áreas superficiales específicas BET de muestras con ácido nítrico concentrado.

No. de muestra	#2	#6	#7
Área superficial específica (m ² /g)	120.075	136.996	85.511

3.4.- RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA #3 SINTETIZADA CON UNA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO NÍTRICO DE 5% Y SECADO EN ESTUFA

3.4.1.- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La muestra #3 se sintetizó con una concentración de ácido nítrico del 5% y se secó a través de una estufa durante 72 horas a 100°C, luego de retirar la muestra de la estufa se le aplicó tratamiento térmico por 30 minutos a 400°C (rampa de 10°C/min). La morfología que se observa en la figura no. 3.3.4.1 obtenida del MEB consta de un material poliédrico de “caras planas”. En cuanto al análisis elemental obtenido con el EDS de la muestra, se observa que los principales elementos que componen la muestra son: titanio y oxígeno, además del cobre para preparar la muestra. La relación titanio – oxígeno de esta muestra, sintetizada con características totalmente diferentes a la muestras anteriores es de 55.6% para el oxígeno y 44.4% para el titanio. Haciendo un análisis comparativo, en las muestras sintetizadas con ácido nítrico concentrado y secadas por pulverización, en la relación titanio – oxígeno la presencia de titanio es mayor que la de oxígeno, contrariamente en la muestra #3 sintetizada con ácido nítrico diluido y secada en estufa la cantidad de oxígeno es mayor que la cantidad de titanio. Este cambio en los porcentajes se debe al sistema de secado ya que por pulverización se elimina una mayor cantidad de oxígeno por la volatilización rápida del agua y del solvente.

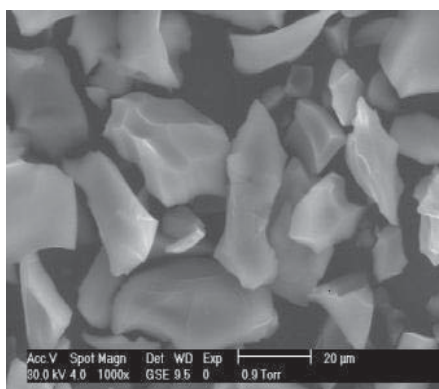


Figura no. 3.4.1.1. Imagen obtenida del MEB de la muestra que se secó en estufa.

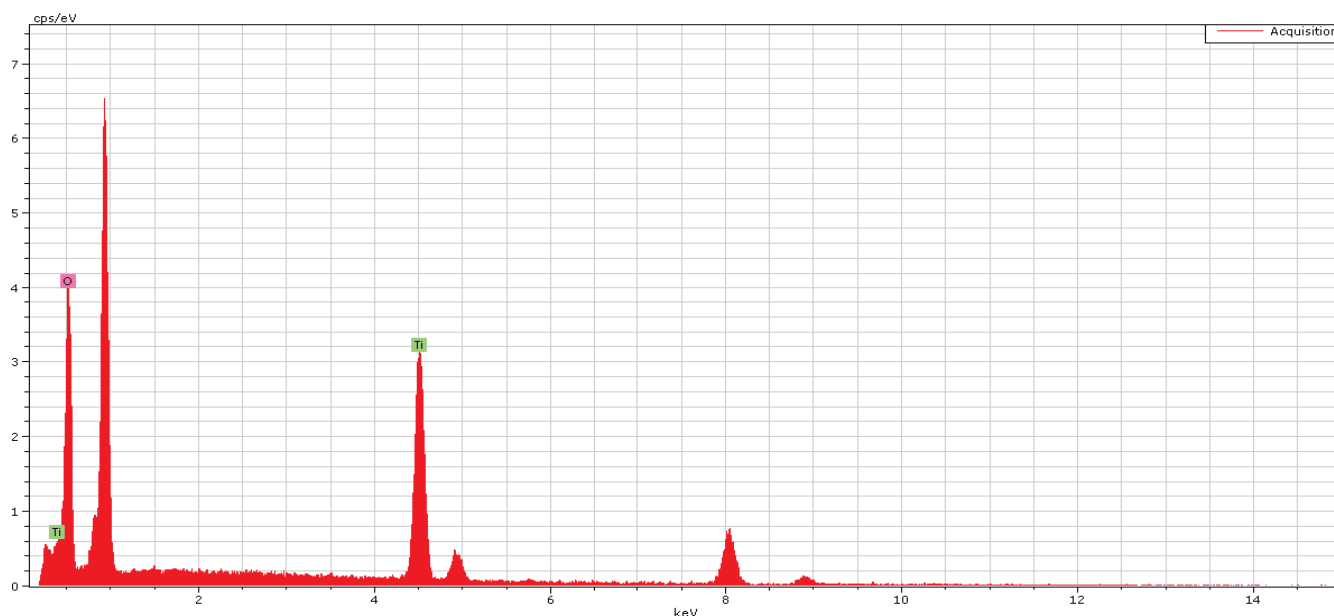


Figura no. 3.4.1.2. Espectro del análisis elemental obtenido del MEB para la muestra secada en estufa.

3.4.2.- Difracción de Rayos X

El espectro de difracción de Rayos X (figura 3.4.2.1) muestra un pico principal en la escala de 2θ en el orden de 25.1° característico de la fase cristalina anatasa, al igual que las muestras que se secaron por pulverización. Lo que indica que el método de secado no interviene para formar el sistema cristalino requerido.

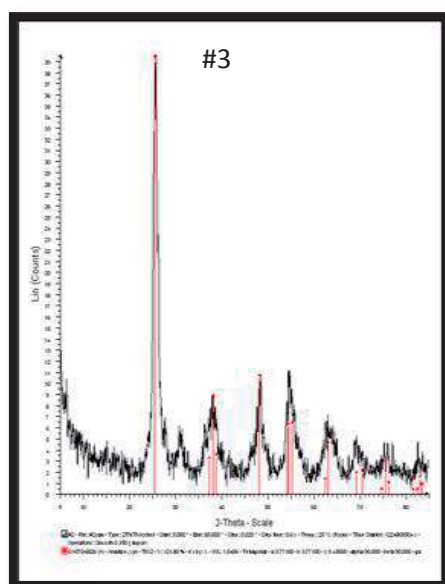


Figura no. 3.4.2.1. Difractograma de la muestra #3.

3.4.3.- Espectroscopía Infrarroja

En el espectro de radiación infrarroja (figura 3.4.3.1) la banda está entre 3200 y 3400 cm^{-1} que como ya se mencionó es característica del dióxido de titanio [40], sin embargo, este espectro es diferente a los polvos secados por pulverización conservando la banda que identifica el grupo funcional, objetivo de esta técnica de caracterización.

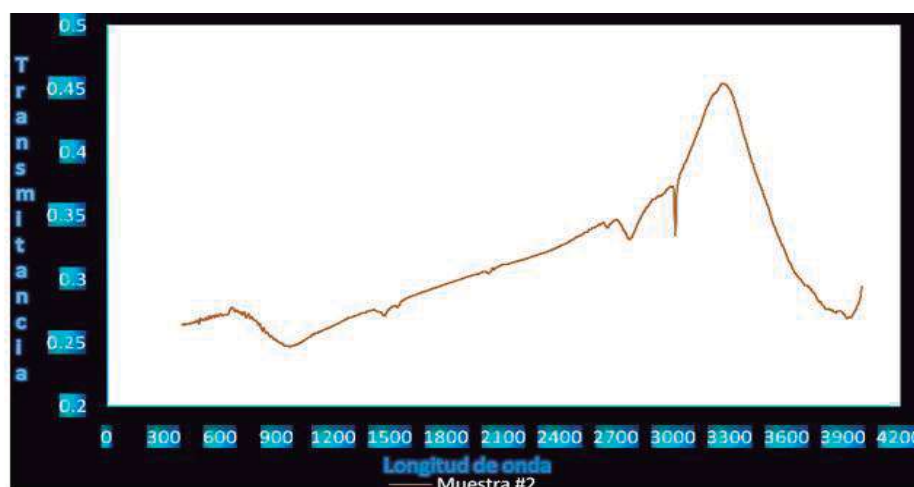


Figura no. 3.4.3.1. Espectro obtenido del equipo de Radiación Infrarroja.

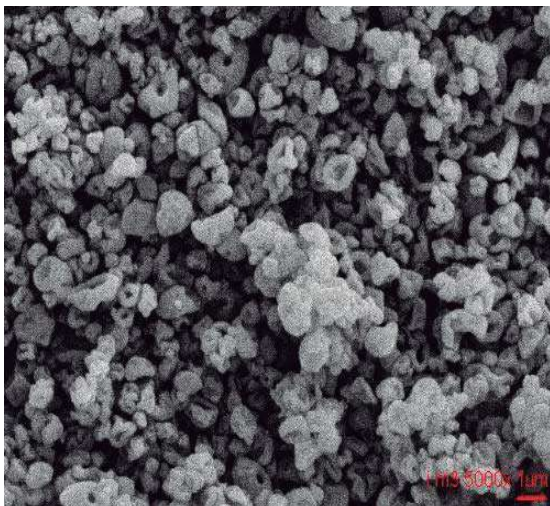
3.4.4.- Área superficial específica BET

El área superficial específica BET de esta muestra es la que se tomó como referencia en este proyecto. El valor del área que obtuvimos es de **18.061 m^2/g** , la cual es menor que el área superficial del dióxido de titanio comercial (Degussa P-25) es de 50 m^2/g [41].

3.5.- RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS SINTETIZADOS CON UNA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO NÍTRICO DE 5% Y 10% Y SECADO POR PULVERIZACIÓN (MUESTRAS # 4 Y #5)

3.5.1.- Microscopía electrónica de barrido

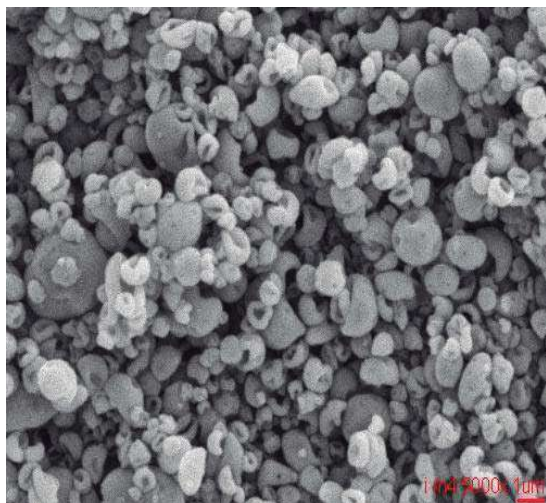
Las muestras #4 y #5 (figura no. 3.5.1.1) se sintetizaron con ácido nítrico diluido al 10 y 5% respectivamente y se secaron por el sistema de pulverización, después se les aplicó tratamiento térmico a 400°C y se caracterizaron ambas muestras. Con respecto a la morfología del material, se obtuvieron aglomerados de partículas de TiO_2 no uniforme en tamaño y forma, en donde se observa que estas aglomeraciones presentan perforaciones y deformaciones de la forma esférica, a diferencia de las muestras sintetizadas con ácido nítrico concentrado y secadas por pulverización como la muestra #2. Esta modificación en la morfología de los aglomerados de partículas puede ser atribuida posiblemente al efecto de la disociación del ácido nítrico y a la inclusión de agua dentro de la partícula, la cual al eliminarse forma los huecos. Esta característica en la morfología se presentó tanto en la síntesis de preparación con una dilución de ácido nítrico al 10% (figura no. 3.5.1.1. incisos a y b) y del 5% (figura no. 3.5.1.1. incisos c y d).



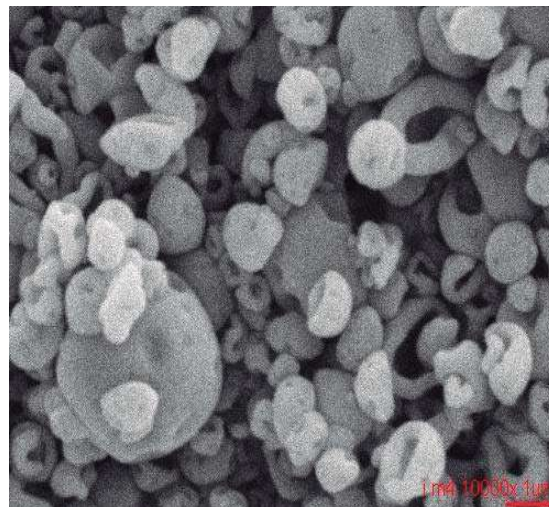
a) Muestra #4 a 5000X



b) Muestra #4 a 10000X



a) Muestra #5 a 5000X



b) Muestra #5 a 10000X

Figura no. 3.5.1.1. Imágenes obtenidas de microscopía electrónica de barrido para muestras sintetizadas con ácido nítrico diluido a diferentes aumentos.

En la figura 3.5.1.2 se muestra el análisis elemental de la muestra #4 la cual, se sintetizó con ácido nítrico diluido al 10%, en dicha figura se observa que los componentes de la muestra siguen siendo los mismos titanio y oxígeno.

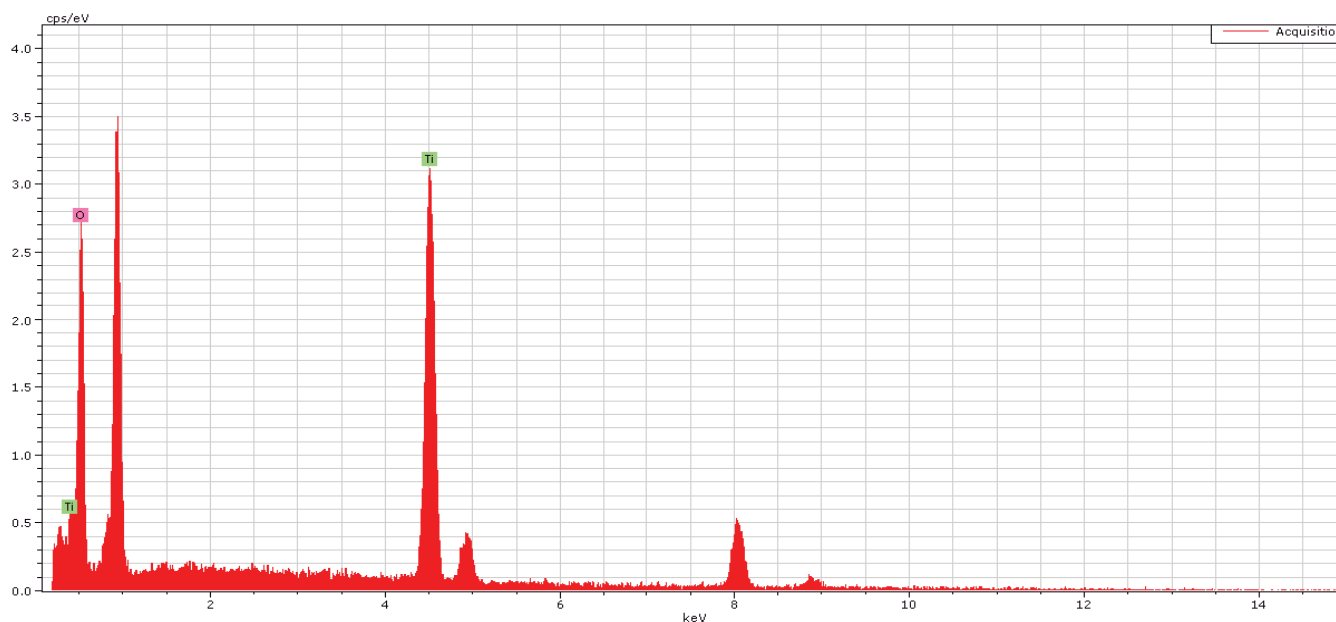


Figura no. 3.5.1.2. Espectro del análisis elemental obtenido del MEB para la muestra #4.

La relación oxígeno – titanio para esta muestra es de 47% y 53% respectivamente. Comparando dicha relación con las muestras secadas por pulverización pero con concentraciones de ácido diferente está no cambia. En todas las muestras sintetizadas y secadas por pulverización, en la relación titanio – oxígeno es mayor el porcentaje de titanio que de oxígeno.

La figura 3.5.1.3 representa el análisis elemental de la muestra #5, sintetizada con ácido nítrico al 5%. Los elementos contenidos en el espectro son nuevamente oxígeno y titanio. Los porcentajes de composición de cada uno es de 49% de oxígeno y 51% de titanio.

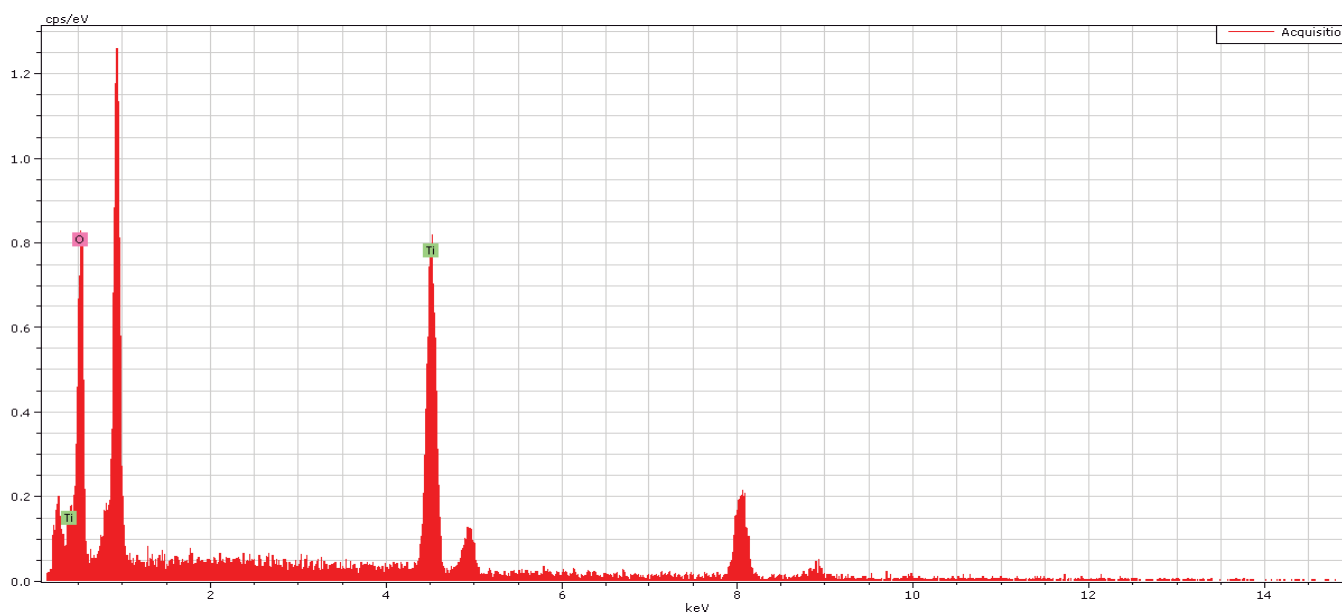


Figura no. 3.5.1.3. Espectro elemental obtenido del MEB para la muestra #5.

3.5.2.- Difracción de Rayos X

Los espectros de la figura 3.5.2.1. Muestran que aunque en la síntesis de obtención se trabajó con ácido nítrico diluido, la fase cristalina que se obtuvo sigue siendo la fase anatasa (ángulo en 2θ en el orden de 25.1), como lo muestra la tarjeta del equipo.

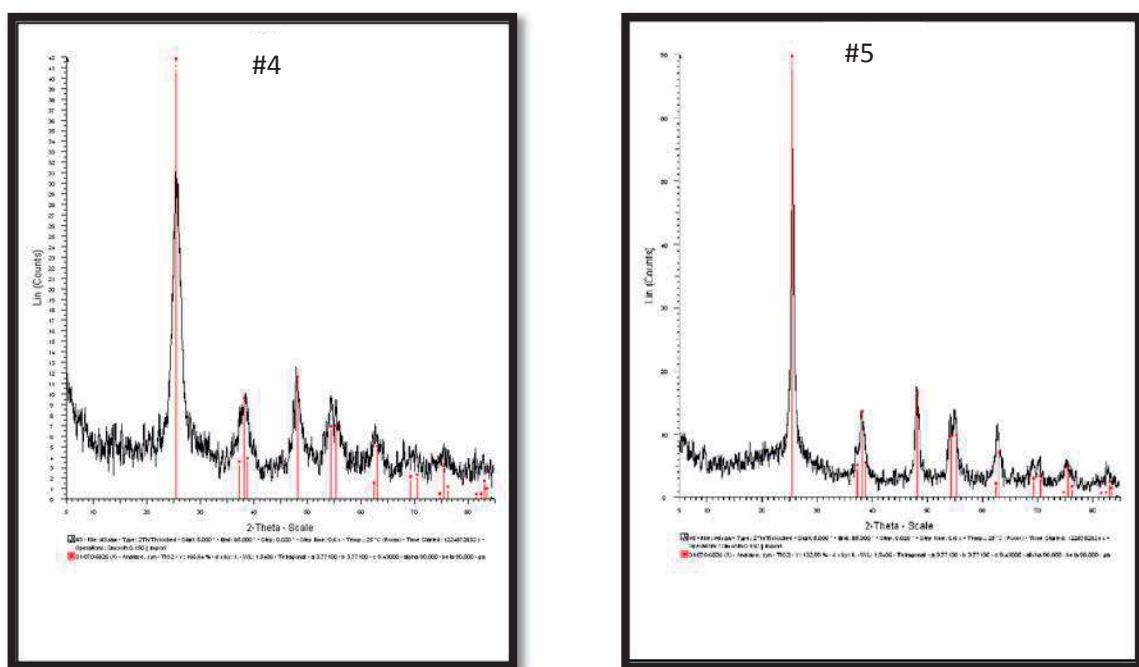
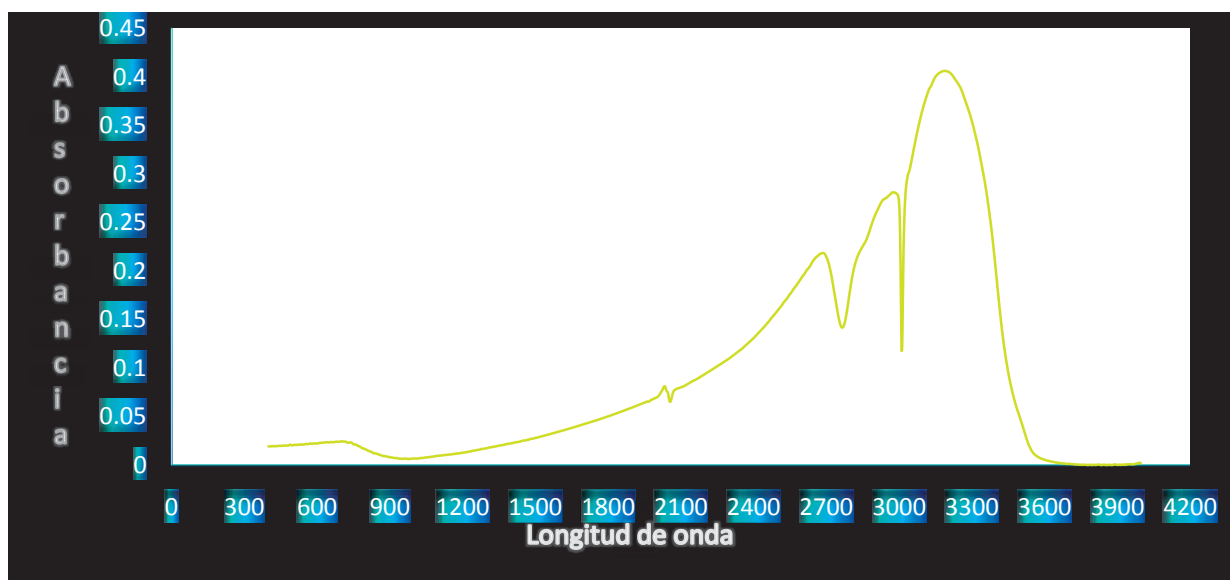


Figura no. 3.5.2.1. Difractogramas representativos obtenidos del equipo de difracción de Rayos X para muestras con ácido nítrico al 5 y 10% en volumen.

3.5.3.- Espectroscopía infrarroja

Los espectros de radiación infrarroja muestran bandas entre 3200 y 3400 cm^{-1} características del dióxido de titanio (figura no. 3.5.3.1) [40].

a)



b)

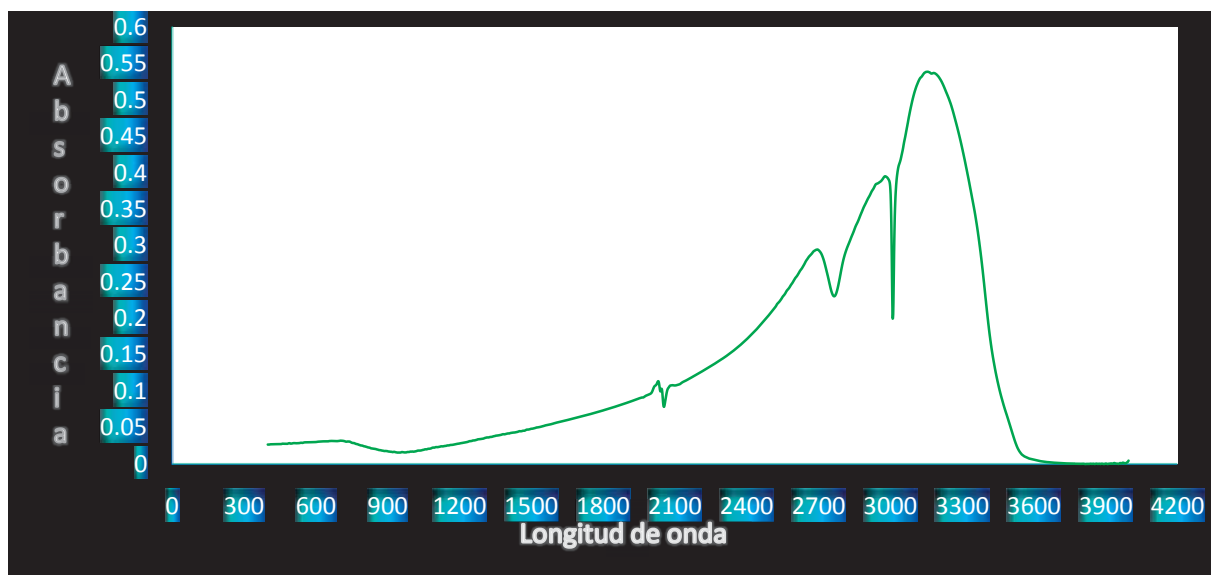


Figura no. 3.5.3.1. Espectros a) muestra #4 y b) muestra #5 obtenidos del equipo de radiación infrarroja para las muestras con ácido nítrico al 10 y 5% en volumen respectivamente.

3.5.4.- Área superficial específica BET

La tabla no. 3.5.4.1. Son los valores de las áreas superficiales específicas de las muestras sintetizadas con ácido nítrico diluido. Haciendo un análisis comparativo con las muestras sintetizadas con ácido nítrico concentrado y secadas por el sistema de pulverización el área superficial disminuyo notablemente debido a las perforaciones de los aglomerados de partículas.

Tabla no. 3.5.4.1. Valores de áreas superficiales específicas de las muestras sintetizadas con ácido nítrico con 5 y 10% de dilución.

No. de muestra	#4	#5
Área superficial específica (gm/cm ²)	35.374	42.786

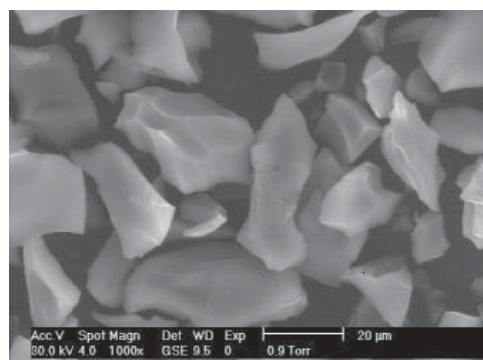
3.6.-DIFERENCIAS MÁS IMPORTANTES ENTRE LOS 4 TIPOS DE POLVOS QUE SE SINTETIZARON: ÁCIDO NÍTRICO CONCENTRADO, ÁCIDO NÍTRICO CON UNA CONCENTRACIÓN DE 5 Y 10% Y TIPO DE SECADO

Las diferencias más significativas se observan en las fotografías que se tomaron a diferentes aumentos de las muestras, encontrándose que si se hacen variar las concentraciones de ácido nítrico la forma de los aglomerados de partículas, cambiaba completamente. En donde el ácido nítrico es concentrado, se aprecia una esfera compuesta por miles de partículas de dióxido de titanio formando un aglomerado esférico. Cuando la concentración del ácido nítrico cambia de, ácido nítrico concentrado a ácido nítrico con una dilución del 5 o 10%, se observa que las esferas de aglomerados de partículas del TiO_2 se agujeran, y se forman huecos en las esferas deformadas. Y cuando cambiamos la forma en que se seca la muestra, se ve claramente que la morfología del material es totalmente diferente; de aglomerados esféricos formados por partículas de dióxido de titanio a polígonos de caras planas. La tabla que se muestra a continuación ilustra las diferencias entre las muestras antes mencionadas.

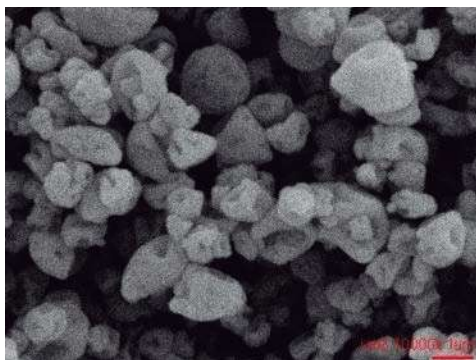
Tabla no. 3.6.1. Comparación de las muestras con diferentes concentraciones.



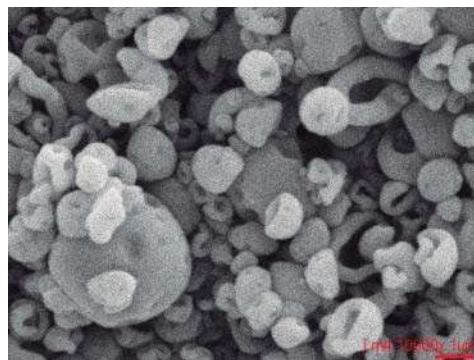
Muestra #1 (10000 X)



Muestra #2 (10000 X)



Muestra #3 (10000 X)



Muestra #4 (10000 X)

3.7.- RESULTADOS DE LA DEGRADACIÓN DEL COLORANTE AZUL ÁCIDO NUEVE

En la siguiente secuencia de fotografías se muestra la diferencia entre la coloración de la solución, al pasar el tiempo y llevarse a cabo la reacción dentro del reactor fotocatalítico en presencia del catalizador dióxido de titanio. En el $t_0 = 0$ min (inciso a figura no. 3.7.1) la tonalidad de la solución es azul, conforme pasa el tiempo la degradación se hace más notoria hasta que la solución esta blanca completamente (inciso d figura no. 3.7.1), cabe mencionar que esto se llevó a cabo en un tiempo de 90 minutos como se señala en las imágenes.

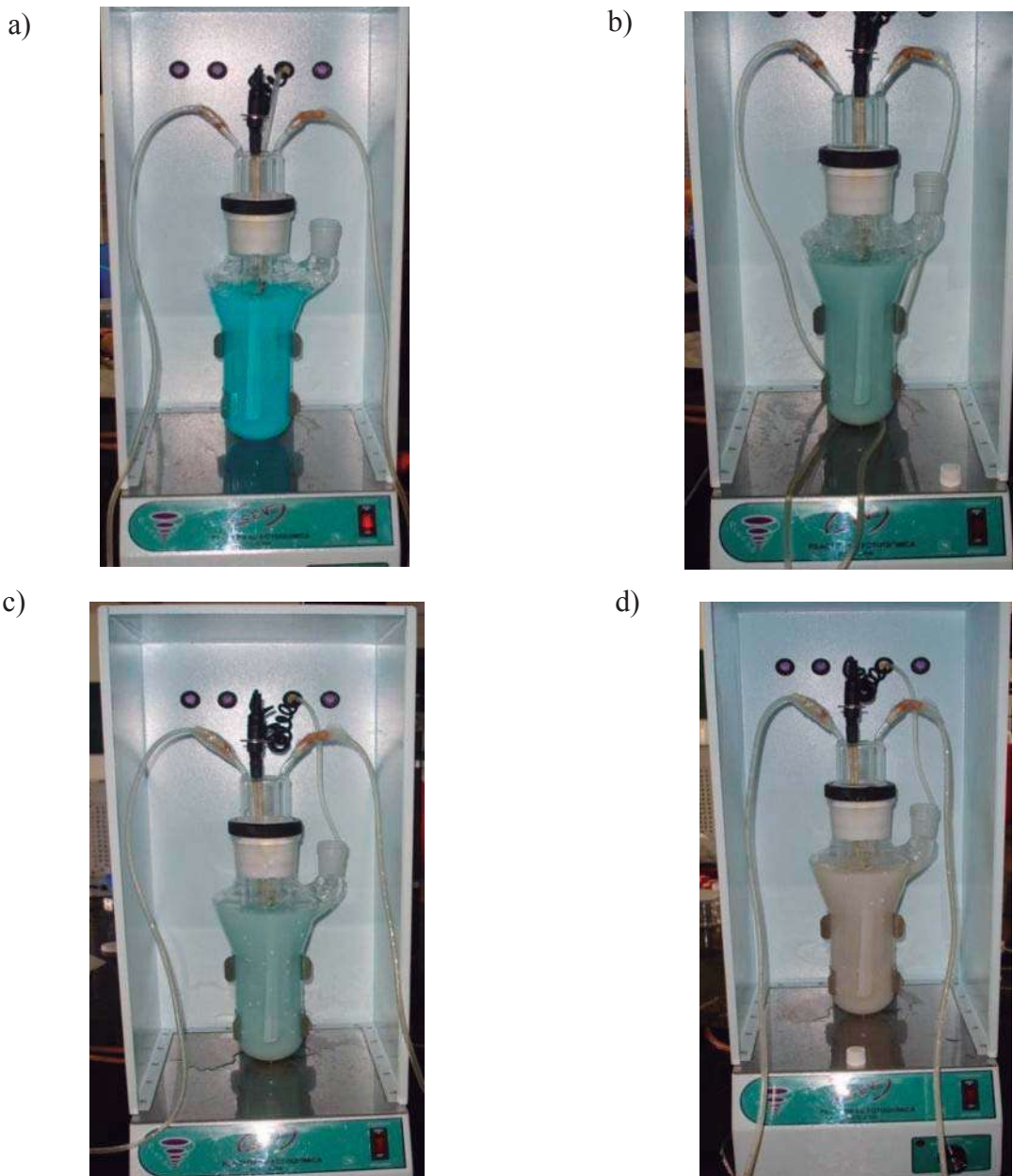


Figura no. 3.7.1. Fotografía de la solución dentro del reactor fotocatalítico en el a) $t_0 = 0$ min, b) $t_1 = 30$ min, c) $t_2 = 60$ min y d) $t_3 = 90$ min.

Para la obtención de los resultados de la degradación del color azul ácido nueve, la experimentación se dividió en dos partes: la primera que consistió en estudiar la degradación del colorante con el catalizador de TiO_2 sintetizado dentro de un reactor fotocatalítico (figura 3.7.1). En la segunda parte se obtuvieron los espectros respectivos de cada tiempo en que se tomó la alícuota.

Los resultados de análisis de las muestras de reacción de una solución de 20 ppm de azul ácido nueve por espectroscopía UV bis se muestran en la figura 3.7.2. Al inicio, la solución tiene un pico de absorbancia alrededor de los 625 nm, característico del colorante. También se puede observar que en conforme pasa el tiempo disminuye la coloración de la solución, lo cual nos indica que la degradación de color se lleva a cabo de una manera efectiva.

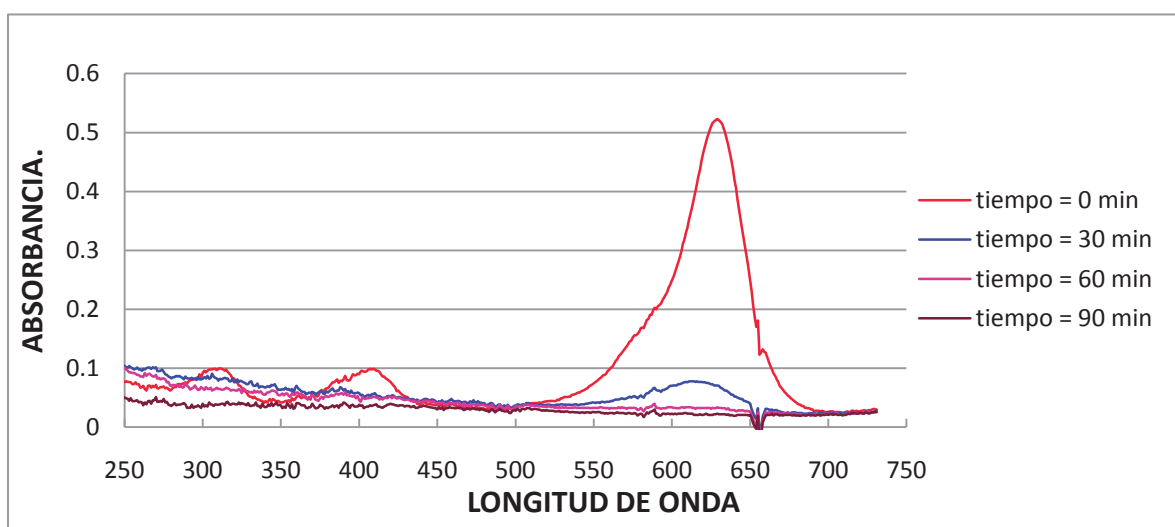


Figura no. 3.7.2. Monitoreo de la reacción de degradación fotocatalítica con una concentración inicial de 20 ppm, volumen de solución 250 ml, catalizador 250 mg/500 ml de solución, longitud de onda 365 nm.

Los cálculos de la parte experimental para determinar el orden de reacción indican que la reacción es de pseudo primer orden como se muestra en la figura 3.7.3. Lo cual se muestra con las concentraciones de las absorbancias, siendo estas proporcionales. Vemos claramente que los datos obtenidos experimentalmente se ajustan a una línea recta. Donde kappa es igual a 0.042 min^{-1} y un factor de correlación de 0.99, de esta manera la ecuación es:

$$\ln(C_0/C) = 0.042t - 0.0128$$

Demostrando así que la reacción es de pseudo primer orden.

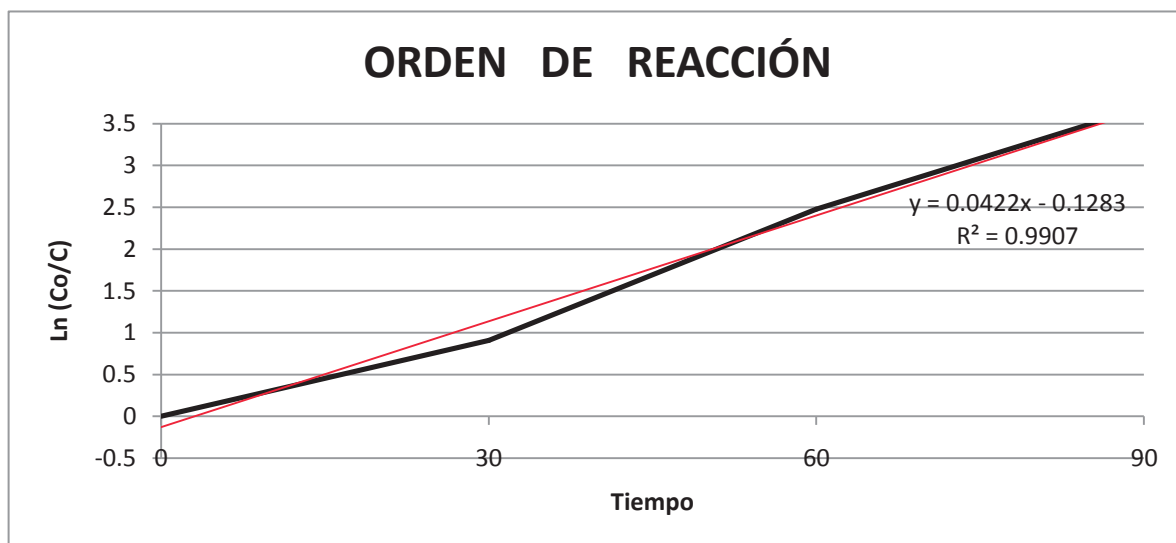


Figura no. 3.7.3. Obtención del orden de reacción.

DISCUSIÓN GENERAL DE RESULTADOS

Al sintetizar dióxido de titanio por una ruta de secado distinta a la convencional y una variación en la concentración del ácido nítrico durante la formación del sol-gel se obtuvo que, la morfología del material cambio completamente como se muestra en la tabla no. 3.6.1. Para la muestra #3 con una dilución de ácido nítrico de 5% y secada en estufa a una temperatura de 100°C durante 72 horas se obtuvieron polígonos de caras planas. Para las muestras #1, #2, #6 y #7 sintetizadas con ácido nítrico concentrado y secadas por pulverización se obtuvieron esferas de alrededor de 2µm de diámetro formadas por aglomeraciones de partículas de dióxido de titanio; dichas esferas se obtienen de la formación de pequeñas gotas derivadas de la boquilla del atomizador que al contacto con el aire caliente (alrededor de 160°C) de la cámara de secado produce la volatilización del líquido de la solución. Para las muestras #4 y #5 sintetizadas con una dilución de ácido nítrico 10% y 5% respectivamente, en la formación del sol-gel, se obtuvieron aglomerados con deformaciones de la forma esférica de partículas de dióxido de titanio, con la particularidad de perforaciones en dichos aglomerados. Estas perforaciones pueden ser atribuidas a la dilución del ácido nítrico y la formación de vapor dentro de los aglomerados que al entrar en contacto con el aire caliente de la cámara de secado del pulverizador, hace que tanto el solvente como el agua se eliminen de manera rápida, originando que se forme una coraza durante los primeros instantes de eliminación del líquido, que evita la eliminación homogénea del vapor formado al interior, creándose de esta manera, un hueco dentro del aglomerado.

Con lo que respecta a difracción de rayos X, radiación infrarroja y análisis elemental en el microscopio electrónico de barrido de las muestras sintetizadas, se dedujo que el compuesto que se obtuvo fue dióxido de titanio. Los difractogramas de rayos X mostraron un pico principal en un ángulo 2θ en el orden de 25.1 característico del sistema cristalino anatasa corroborándolo con la tarjeta del equipo; lo que significa que independientemente del sistema de secado cuando se le aplica el tratamiento térmico indicado (400°C por 30 minutos) a los polvos obtenidos, la fase que se obtiene es anatasa. Los espectros de radiación infrarroja mostraron una banda entre 3200 y 3400 cm⁻¹ correspondientes a modos vibracionales del dióxido de titanio [40]. Por último los análisis elementales obtenidos de microscopía electrónica de barrido de las muestras indican que los elementos que componen las muestras son titanio y oxígeno únicamente, además del recubrimiento de cobre y la cinta carbono para preparar la muestra. La relación oxígeno – titanio que se obtuvo, de los análisis elementales mostró que cuando la solución se secó por pulverización es mayor la cantidad de titanio que de oxígeno, sin embargo, cuando la solución se seca por pulverización y no se le da tratamiento térmico el porcentaje de oxígeno es mayor que el de titanio debido a grupos hidroxilo que son eliminados en el tratamiento térmico, de igual manera cuando el sistema de secado

es a través de un horno en la relación oxígeno – titanio es mayor el porcentaje de oxígeno que de titanio, esto se debe al sistema de secado.

Para el área superficial específica BET de las muestras, los resultados se muestran en las tablas I y II. La tabla I corresponde a los resultados de las muestras sintetizadas con ácido nítrico concentrado. El valor más bajo de esta tabla es de $10.8 \text{ m}^2/\text{g}$ y corresponde a la muestra amorfa, lo que significa que el tratamiento térmico influye en el valor del área superficial, debido a que cuando la temperatura se incrementa las partículas sufren los siguientes fenómenos: presencia de partículas más densas y mayor tamaño y reducción en el tamaño de poro. Todo ello se debe a procesos como: difusión, crecimiento y coalescencia de partículas. Las muestras #2, #6 y #7 presentan áreas mayores de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ que es el área superficial del TiO_2 comercial (Degussa P-25) lo que indica que al cambiar el sistema de secado (principal objetivo del presente tema de tesis) también se modifican algunas de sus características [52].

Tabla no. I. Tiempo de tratamiento térmico, Tiempo de reacción y Área superficial específica BET para muestras sintetizadas con ácido nítrico concentrado.

Muestra	#1	#2	#6	#7
Tiempo de reacción	30 min.	45 min.	30 min.	30 min.
Tiempo de tratamiento térmico	-----	30 min.	30 min.	30 min
Área superficial específica BET (m^2/g)	10.858	120.075	136.996	85.511

La tabla no. II es de las muestras sintetizadas con ácido nítrico diluido. En ella se aprecia que aunque el tiempo de formación del sol – gel se duplique, los valores de área superficial se mantienen por debajo del dióxido de titanio comercial $50 \text{ m}^2/\text{g}$ (Degussa P-25). El valor más alto que se obtuvo para las muestras con estas características fue de $42.7 \text{ m}^2/\text{g}$. Para la muestra que fue secada en horno se obtuvo un valor de $18.061 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabla no. II. Tiempo de tratamiento térmico, Tiempo de reacción y Área superficial específica BET para muestras sintetizadas con ácido nítrico diluido.

Muestra	#3 (5%)	#4 (10%)	#5 (5%)
Tiempo de reacción	25 hrs. (Secada en estufa)	25 hrs.	48 hrs.
Tiempo de tratamiento térmico	30 min.	30 min.	30 min.
Área superficial específica BET (m ² /g)	18.061	35.374	42.786

CONCLUSIONES

- Los resultados muestran que existen variaciones muy importantes en la morfología del material con respecto al proceso de secado y al orden en la dosificación de los reactivos.
- Para el secado en estufa se produce un material poliédrico “de caras planas”.
- Para el caso con el SPD, se producen aglomerados de partículas de TiO_2 con una morfología esférica.
- Al adicionar el HNO_3 en forma diluida (10 o 5% en volumen), los aglomerados de partículas de TiO_2 presentan deformaciones de la forma esférica con perforaciones.
- La síntesis del catalizador de dióxido de titanio fase anatasa sintetizado por el método de sol-gel y secado por pulverización disminuyó en un tiempo de alrededor de 71 horas.
- Se obtuvo el catalizador dióxido de titanio fase anatasa sintetizado por el método de sol – gel y secado por pulverización en un tiempo aproximado de 2 horas.
- Para el secado en la estufa se obtiene dióxido de titanio fase anatasa en un tiempo de síntesis de 73 horas.
- En todas las muestras sin importar las condiciones de secado, ni la dilución del ácido nítrico se llegó a la fase cristalina anatasa como se confirmó en los difractogramas obtenidos por difracción de rayos X.
- El área superficial específica BET aumentó notablemente; comparado con el área superficial del dióxido de titanio comercial (Degussa P-25).
- La degradación del colorante con el catalizador de dióxido de titanio dentro del reactor fotocatalítico requirió de una hora y media para degradar por completo los elementos cromóforos del color azul ácido nueve disuelto en agua.
- Los experimentos para evaluar la ecuación del orden de reacción de la degradación con respecto al tiempo, sigue una cinética de pseudo primer orden.
- Con el desarrollo de este proyecto se encontró que la fotocatálisis con el dióxido de titanio que se sintetizó y cambiando las características antes mencionadas es un tratamiento viable para tratar aguas contaminadas con colorantes y con este procedimiento se alcanza en su totalidad la degradación de color en las aguas residuales.

**ARTÍCULOS PUBLICADOS DEL TEMA DE TESIS
PRESENTADO**

BIBLIOGRAFÍA:

- [1] Andreozzi, R., Caprio V., Marotta R. and Vogna D., *Water Res.* 37, 993-1004, 2003.
- [2] Daughton C., *Environ. Impact Assesment Rev.*, 24, 711-732, 2004.
- [3] Israel H., Tratamiento fotocatalítico de aguas residuales utilizando TiO_2 como catalizador., 230-250, Sep. 2003.
- [4] Yasser O., Yamileth O., Jorge R., Synthesis of TiO_2 , anatase phase the sol-gel method, departamento de ciencia y tecnología de materiales cerámicos, Pag. 135- 150., 2005.
- [5] Erdal K., Osamn G., Sibel I., Osman A., Ibrahim Y. and Oktay E. Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution. *J. of Hazardous Materials B109* (2004) 85-93.
- [6] Huber M., Canonica S., Park Y. and Gunten V., *Environ. Sci. Technol.* 37, 1016-1024, 2003.
- [7] Moctezuma E., Leyva E., Palestino G. and Lasa, H., H., *J. Photochem. Photobiol A: Chem.* 186, 71-84, 2007.
- [8] Ternes A., *Wat. Res.*, 32, 3245-3260, 1998.
- [9] Wang S., Holzem M. and Gunsch K., *Environ. Sci. Technol.*, 42, 1091-1095, 2008.
- [10] Arce O., Aplicación del dióxido de titanio para mejorar la eficiencia del método SODIS, Universidad Mayor de San Simón, Pag. 1-20., 2006.
- [11] Kololuama T., Preparation of multifunctional coating material and their application, VTT Publication 499, ESPOO, 2003.
- [12] Gonzales L., Síntesis sonoquímica del dióxido de titanio y estudio de sus propiedades optoelectrónicas., *Revista Mexicana de Física*, Pag 12-16., 2004.
- [13] Wachtman J., Haber R., *Ceramic Films and coatings*, Ed. Noyes Pub, 1993.
- [14] Pavas G., Quintero L., Rincón M., Rivera D., Degradación de colorantes de aguas residuales empleando UV/ TiO_2 , vol. 43, pag. 80-101, 2006.
- [15] Wawrzyniak B. y Morawski A., *Appl. Catal. B*, 62, 150-158, 2006.
- [16] Velegraki T., Poullos I., Charalabaki M., Kalogerakis N. y Samaras P., D. Mantzavinos, *Appl. Catal. B*, 62, 159-168, 2006.
- [17] Pintar B. y Gallezot P., *Appl. Catal. B*, 30, 123-139, 2001.
- [18] Xing J., Shan Z., Li K., Bian J., Lin X., Wang W. y Huang F., *J. Phys. Chem. Solids*, 69, 23-28, 2008.
- [19] Su W., Chen J., Wu L., Wang X. y Fu X., *Appl. Catal. B*, 77, 264-271, 2008.
- [20] Wong M., Hsu S., Rao K., y Kumar P., *J. Mol. Catal. A*, 279, 20-26, 2008.
- [21] Ibhadon A., Greenway A. y Yue Y., *Catal. Commun.*, 9, 153-157, 2008.
- [22] Bouazza N., Lillo M. y Linares A., *Appl. Catal. B*, 77, 284-293, 2008.
- [23] Priya M. y Madras G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 482-486, 2006.
- [24] Fabbri D., Bianco A. y Pramauro E., *Appl. Catal. B*, 62, 21-27, 2006.
- [25] Kang S., Kim Y., Kim H. y Sung E., *J. Ind. Eng. Chem.*, 14, 52-59, 2008.
- [26] Addamo M., Augugliaro V., Di A., García E., Loddo V., Marci G., Molinari R., Palmisano L. y Schiavello M., *J. Phys. Chem B*, 108, 3303-3310, 2004.
- [27] Colón G., Hidalgo M. y Navío J., *Appl. Catal. B*, 45, 39-50, 2003.
- [28] Sheng Q., Yuan S., Zhang J. y Chen F., *Microporous Mesoporous Mater.*, 87, 177-184, 2006.
- [29] Leofanti G., Padovan M., Tozzola G. y Venturelli B., *Catal. Today.*, 41, 207-219 1998.
- [30] Storck S., Bretinger H. y Maier F., *Appl. Catal. A*, 174, 137-146, 1998.
- [31] Weerachawanasak P., Praserttham P., Arai M. y Panpranot J., *J. Mol. Catal. A*, 279, 133-139, 2008.

- [32] Sohn J. y Shin D., Appl. Catal. B, 77, 386-394, 2008.
- [33] Yoon K., Noh J., Kwon H. y Muhammed M., Mater. Chem. Phys., 95, 79-83, 2006.
- [34] López T., Gómez R., Sánchez E., Tzompantzi F. y Vera L., J. Sol-Gel Sci. Technol., 22, 95-99, 2001.
- [35] Miranda V., Tracanna BC: Qualitative study of the phytoplankton from rio Hondo lake (Argentina): Cryptogamie Algologie; 16 (4). 211-232.1995.
- [36] Peira A., Nuevas aportaciones en metodología en química verde, Tesis Doctoral, 1-135, 2003.
- [37]Rodríguez J., Candal R., Solís J., Estrada W. y Blesa M.,. El fotocatalizador; síntesis, propiedades y limitaciones.136-152, 2008.
- [38]Antó J., Capes primes fotodegradatives de TiO₂ anatasa sensibles a la luz visible aplicaciones medioambientales, Tesis doctoral de programa de ciencia de materiales Universidad Autónoma de Barcelona, 50-75, 2004.
- [39]Herrmann J., Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatálisis heterogénea, Capítulo 10 in Solar Safe Water. Laboratorio de Química del Medioambiente, (LACE, UMRCNRS N°5634), Université Claude Bernard Lyon1 Francia. pag.156, 2005.
- [40]Henández M., Zermeño B., Zeifert B., Síntesis y caracterización de nanopartículas de N-TiO₂ – Anatasa, Sociedad mexicana de ciencia y tecnología de superficies y materiales., Pag 1-5, 2008.
- [41]Fresnadillo D., Fotosensibilización y el sensibilizador: síntesis, propiedades y limitaciones, Capítulo 14 in Solar Safe Water. Laboratorio de Química del Medioambiente, (LACE, UMRCNRS N°5634), Université Claude Bernard Lyon1 Francia, 2005.
- [42] Mooncalves J., Castro S., Ramos S, Alves M., Gushikem Y., X-ray absorption and XPS study of titanium mixed oxides synthesized by the sol–gel method, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 114–116, 307–311, 2001.
- [43]Dutoit D., Gobel U., Schneider M., Baiker A., Titania–Silica Mixed Oxides V. Effect of Sol-Gel and Drying Conditions on Surface Properties. Journal of Catalysis, 164, 433–439, 1996.
- [44] E. Pabón, J. Retuert, R. Quijada, A. Zarate. TiO₂–SiO₂ mixed oxides prepared by a combined sol–gel and polymer inclusion method. Microporous and Mesoporous Materials, 67, 95–203,2004.
- [45]Wenxiu Q., Sun Z., Lam Y., Chan L. and Kam C., Effects of titanium content on properties of sol–gel silica–titania films via organically modified silane precursors. J. Phys. D: Appl. Phys. 34, 471–476, 2001.
- [46]Kunz C. and Koch E., Topics in applied physics, vol. 27, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New-York, 1979.
- [47]Wagner C., Moulder J., Davis L., Riggs W., Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Perking-Elmer Corporation, Physical Electronics Division (end of book), 1997.
- [48]Efectos de foto degradación propiciados por recubrimientos deTiO₂ yTiO₂-SiO₂ obtenidos por Sol-Gel, 2008.
- [49]Candal R., Et ad. Materiales para fotocatálisis y electrocatálisis. Universidad de Buenos Aires y Agencia de promoción científica y tecnológica 25-50, 1996.
- [50]Mendoza D., Et ad. Revista mexicana de Física1., Caracterización microestructural y morfología del dióxido de titanio para aplicaciones termoluminiscentes, Pag. 12-16 2003.
- [51]C. Jeffrey, George W. Scherer, Sol-Gel Science, Academic Press, pag. 586-592, 1990.
- [52]Rodriguez J., Et ad. El catalizador: Síntesis propiedades y limitaciones. Solar safe wáter. Pag. 135-153. 2006.