

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

TESIS

“SINTESIS DE FOTOCATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS DE TITANIA Y DE  
OXIDOS MIXTOS TITANIA-ZIRCONIA Y SU APLICACIÓN EN LA DEGRADACION  
DE SUSTANCIAS CONTAMINANTES”

PRESENTADA POR:  
ERNESTO FRANCISCO GARCIA SOTO

PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO QUIMICO

ASESOR:  
DRA. MA. ILYA ESPITIA CABRERA (FIQ)

ASESOR EXTERNO:  
DRA MA. EUGENIA CONTRERAS GARCIA (IIM-UMSNH)

**INDICE**

Justificación.....	2
Objetivos.....	4
<b>1</b> Introducción.....	5
<b>1.1</b> Principio de la fotocatálisis heterogénea.....	5
<b>1.2</b> Principales tipos de reacciones fotocatalíticas.....	6
<b>1.3</b> Aplicaciones de la fotocatálisis heterogénea.....	7
<b>1.4</b> Tecnologías avanzadas de oxidación.....	7
<b>2</b> Antecedentes y marco teórico.....	9
<b>2.1</b> Dióxido de Titanio.....	10
<b>2.2</b> Dióxido de Zirconio.....	12
<b>2.2.1</b> Estructuras cristalinas de la Zirconia.....	13
<b>2.3</b> Mecanismo para la generación de actividad fotocatalítica.....	14
<b>2.4</b> Dispersantes.....	19
<b>2.5</b> Técnicas utilizadas para caracterización.....	20
<b>2.5.1</b> Microscopia Electrónica de Barrido.....	20
<b>2.5.2</b> Difracción de Rayos X.....	20
<b>2.5.3</b> Microscopia Electrónica de Trasmisión (MET).....	21
<b>2.5.4</b> Área Superficial Específica (BET).....	21
<b>2.5.5</b> Microscopia de Fuerza Atómica (MFA).....	22
<b>2.6</b> Métodos para producir películas.....	23
<b>2.6.1</b> Proceso de Sputtering.....	23
<b>2.6.2</b> Electroforesis.....	24
<b>2.7</b> Contaminación.....	25
<b>3</b> Procedimiento experimental.....	28
<b>3.1</b> Ruta de síntesis.....	28
<b>3.1.1</b> Síntesis del fotocatalizador.....	29

---

<b>3.2</b> Caracterización del fotocatalizador.....	30
<b>3.2.1</b> Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	30
<b>3.2.2</b> Área Superficial Especifica (BET).....	31
<b>3.2.3</b> Microscopia Electrónica de Trasmisión (MET).....	31
<b>3.2.4</b> Difracción de Rayos X (DRX).....	31
<b>3.2.5</b> Microscopia de fuerza Atómica (MFA).....	31
<b>3.3</b> Prueba Fotocatalítica de degradación de azul de metileno.....	31
<b>3.4</b> Prueba de Actividad Fotocatalítica.....	32
<b>3.4.1</b> Diseño del Sistema de Reacción.....	32
<b>4</b> Análisis y discusión de resultados.....	33
<b>4.1</b> Caracterización mediante la microscopia electrónica de barrido.....	33
<b>4.2</b> Caracterización por microscopia electrónica de trasmisión (TEM).....	42
<b>4.3</b> Caracterización mediante difracción de Rayos X.....	50
<b>4.4</b> Caracterización por microscopia de Fuerza Atómica (MFA).....	55
<b>4.5</b> Área Superficial Específica (BET).....	59
<b>4.6</b> Prueba de degradación del azul de metileno.....	61
<b>4.7</b> Prueba de degradación del azul de metileno.....	64
<b>5</b> Conclusiones.....	66
<b>6</b> Bibliografía.....	67

**RESUMEN**

El objeto de esta investigación es obtener un fotocatalizador mixto a base de óxidos. Se propone en este estudio un sistema de fotocatalizadores compuesto por TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> para su aplicación en la reacción de degradación de componentes orgánicos considerados como contaminantes que se encuentran en el agua, en este caso, se estudia el efecto sobre el azul de metileno el cual es utilizado en la industria textil y en la industria papelera que también genera compuestos fenólicos y clorados. El principal objetivo es que este sistema de óxidos mixtos fotocatalizadores funcione con luz visible a temperatura ambiente.

La síntesis de fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> se realizó haciendo uso del método sol-gel para producir una película mediante electrodeposición. Las películas se hicieron sobre vidrio corning el cual fue inicialmente recubierto por el método de sputtering, posteriormente utilizando como sales precursoras para preparar una solución en base de butóxidos de titanio y zirconio, etanol, agua desionizada e hidróxido de amonio, una vez recubiertos los sustratos (vidrio Corning) se sumergieron en la solución y se hizo la electrodeposición. Posteriormente se realizó la caracterización por las siguientes técnicas: Microscopía de Transmisión electrónica (MET), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía de Fuerza Atómica (MFA), Difracción de Rayos X (DRX), Medición del Área Superficial (BET), las cuales nos arrojan resultados de composición química, morfología, tamaño y distribución de partícula. Dichas caracterizaciones se realizaron con muestras a diferentes concentraciones.

Para evaluar el desempeño de las películas se realizó una prueba fotocatalítica utilizando una solución de azul de metileno, y evaluando la degradación en el color por medio de un espectrofotómetro cuantificando la absorbancia de luz.

## JUSTIFICACION

Esta investigación fue realizada con la intención de obtener un fotocatalizador mixto a base de óxidos de Zr y Ti con diferentes concentraciones para la reacción de fotodegradación de contaminantes orgánicos que se encuentran en el agua, en este caso, se estudia el efecto sobre el azul de metileno el cual es utilizado en la industria textil y en la industria papelera que también genera compuestos fenólicos y clorados. En una época de crisis económica como la actual el país requiere aprovechar en forma más eficiente sus recursos naturales, lo cual hace necesario recurrir a métodos y técnicas que permitan mejorar el rendimiento de los procesos de explotación y transformación de los recursos naturales, como el agua, tan vital y no renovable. Por lo que es importante reducir hasta donde sea posible los contaminantes orgánicos y desperdicios que vertimos en ella. El no tratar el agua ha conducido a grandes catástrofes ambientales como son la actual contaminación de agua de mares, ríos, lagos. La contaminación del agua tiene varias fuentes ya sean naturales o de actividades humanas, y estas últimas en la actualidad son las que nos importan debido a todos los fenómenos ambientales y las nuevas regulaciones ya que las actividades humanas han creado un enorme deterioro en los diferentes ecosistemas llegando a contaminar ríos, lagos, mares ya que a ellos les llegan todos estos contaminantes como desechos químicos, metales pesados, pesticidas, solventes etc. por mencionar varios ejemplos. Es por eso que mucha del agua está contaminada y se podría considerar dañina para la salud humana, la vida animal y vegetal.

El proceso de tratamiento de purificación de agua mediante fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio como catalizador adquiere una gran importancia ya que la mayoría de los procesos fotoquímicos no son selectivos y en cambio estos si se pueden utilizar para mezclas complejas de contaminantes.

En esta investigación, el sistema fotocatalizador estudiado está compuesto por  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ . El motivo por el cuál se propone la adición de dióxido de zirconio es lograr la fotoexcitación con radiación en el rango visible del espectro electromagnético y mejorar con

ello las condiciones en las cuales se puede obtener un mejor fotocatalizador el cual funcione con luz visible. La propuesta de emplear fotocatalizadores que puedan funcionar de manera directa con luz visible a temperatura ambiente para la eliminación de los contaminantes orgánicos del agua, adquiere importancia estratégica.

## OBJETIVOS

### Objetivo General

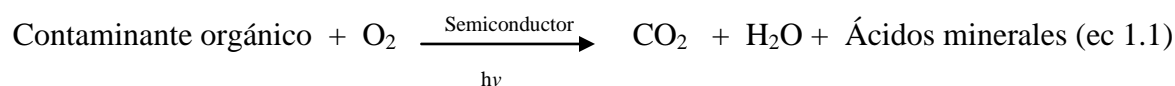
Síntetizar fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  haciendo uso del método sol-gel para producir una película mediante electroforesis (variando la relación molar de los reactivos) para la degradación de azul de metileno.

### Objetivos Específicos

- 1.- Evaluar las propiedades estructurales, morfológicas, composición química, tamaño de partícula y distribución de los sólidos obtenidos.
- 2.- Mejorar el desempeño del fotocatalizador de  $\text{TiO}_2$  con  $\text{ZrO}_2$  por medio de un dopaje y hacerlo funcional con luz visible a temperatura ambiente.
- 3.- Alcanzar mejor degradación del colorante orgánico (azul de metileno) con luz visible y a temperatura ambiente.

## 1. INTRODUCCION

La fotocatalisis heterogénea es una técnica que incluye una gran variedad de reacciones: descontaminación del agua, remoción de contaminantes gaseosos, así como también en la oxidación total o parcial, deshidrogenación, transferencia de hidrógeno <sup>[1]</sup>. La fotocatalisis heterogénea es un proceso fotoquímico que forma parte de las nuevas tecnologías avanzadas de oxidación (TAO). Dicha tecnología se basa en una reacción catalítica (ec.1.1) que involucra la absorción de luz por parte de un semiconductor, con el fin de degradar los contaminantes orgánicos, asegurando el suministro de oxígeno, a dióxido de carbono, agua y ácidos minerales inocuos para el medio ambiente <sup>[2], [3]</sup>.



La fotocatalisis heterogénea puede ser llevada a cabo en diferentes medios: fases líquidas orgánicas o soluciones acuosas y fase gas.

### 1.1 Principio de la fotocatalisis heterogénea

Cuando un catalizador semiconductor, como son los óxidos: TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> o sulfuros (CdS y ZnS), son iluminados con fotones cuya energía es igual o mayor que su brecha de energía E<sub>G</sub> (  $h\nu \geq E_G$ ), existe la absorción de estos fotones y la creación de pares electrón-hueco en el interior, los cuales se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción y fotohuecos en la banda de valencia. Generalmente, se ha observado que uno de los mejores fotocatalizadores es obtenido con titania. Además, la fase anatasa es la forma alotrópica más activa de la titania. La anatasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, pero su formación es cinéticamente favorecida a bajas temperaturas (> 600°C) <sup>[1]</sup>.



## 1.2 Principales tipos de reacciones fotocatalíticas

### Reacciones de oxidación parcial

La oxidación de la fase gas usando aire como el agente oxidante concierne principalmente a la oxidación parcial de alcanos, alquenos y alcoholes en moléculas que contienen carbonilo, por ejemplo los aldehídos <sup>[5]</sup>, no pueden ser fotocatalíticamente descompuestos en N<sub>2</sub> a bajas presiones y en N<sub>2</sub>O a altas presiones, mientras que el oxígeno generado puede ser utilizado como agente oxidante para degradar el butanol <sup>[6]</sup>. Las reacciones en fase líquida conciernen a la oxidación parcial de hidrocarburos líquidos (alcanos, alquenos, cicloalcanos, aromáticos) aldehídos y cetonas <sup>[7]</sup>. Por ejemplo, el ciclohexano y decalino fueron oxidados en ciclohexanona y 2-decalona, respectivamente, con una selectividad idéntica (86 %) <sup>[8]</sup>. Los hidrocarburos aromáticos tales como alquilotoluenos u o-xilenos fueron oxidados selectivamente al 100% en el grupo metilo en alquilobenzaldehido:



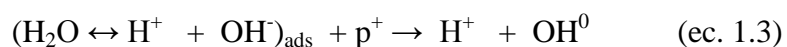
Los alcoholes líquidos también son oxidados en sus correspondientes aldehídos o cetonas. En particular, la oxidación del isopropanol a acetona fue puesta como prueba fotocatalítica para medir la eficiencia de pasivación de pigmentos basados en TiO<sub>2</sub>-ZnO en pinturas contra el paso del tiempo e inclemencias <sup>[1]</sup>.

### Reacciones fotocatalíticas que involucran hidrógeno

En las reacciones fotocatalíticas que involucran hidrógeno, ya sea como reactante (cambio isotópico de deuterio-alcano) o como producto (deshidrogenación de un alcohol), el sistema requiere necesariamente de la presencia de un metal actuando como un catalizador (i) la disociación del reactante (D<sub>2</sub>) y (ii) recombinar H y D en dihidrógeno (o HD). Adicionalmente, el metal (i) atrae electrones mediante la interacción fotoinducida del soporte metálico y (ii) disminuye la recombinación del electrón-hueco y (ii) hace que la reacción tenga un % de conversión mayor <sup>[1]</sup>.

### Reacción de oxidación total en presencia de agua (aire húmedo o fase acuosa)

La reacción de oxidación parcial puede ser obtenida en fase gas o fase líquida orgánica. En contraste, tan pronto como el agua presente, la selectividad ocurre a favor de la degradación oxidativa total. Esto fue atribuido a la más fuerte fotodegradación, no selectiva, especies oxidantes, llamadas radicales OH<sup>0</sup> originados de los grupos OH<sup>-</sup> del agua en la superficie de la titanía:



### **1.3 Aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea**

La oxidación fotocatalítica ha sido estudiada desde 1976, pero sólo hasta mediados de los años 80 se plantea la posibilidad de aplicar estos procesos al tratamiento de aguas contaminadas. Desde ese momento dicho proceso se ha constituido en una excelente alternativa para el tratamiento de agua contaminada con compuestos orgánicos <sup>[1]</sup>.

Existen varios ejemplos de aplicaciones de la fotocatalisis medioambiental, los cuales están cerca de la etapa de implementación o comercialización y algunas de éstas son para auto-limpieza en materiales para residencias y oficinas, para limpieza de aire en purificadores de aire internos y externos, para purificación de agua, etc.

### **1.4 Tecnologías avanzadas de oxidación**

La oxidación química tradicional es generalmente costosa por la demanda de reactivo y el control que el proceso exige. Las tecnologías avanzadas de oxidación (TAO's) se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios fundamentales en la estructura química de los contaminantes <sup>[10], [11]</sup>. Inicialmente se definieron los procesos avanzados de oxidación como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias de alto poder oxidante, principalmente el radical hidroxilo (OH<sup>+</sup>). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Algunas TAO's, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras

técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados <sup>[10]</sup>. La tabla 1.1 muestra un listado de la TAO's existentes, clasificadas en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos.

**Tabla 1.1.** Clasificación de las tecnologías avanzadas de oxidación

<b>Procesos no fotoquímicos</b>	<b>Procesos fotoquímicos</b>
Ozonización en medio alcalino	Oxidación en agua sub y supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno	Procesos fotoquímicos
Procesos Fenton ( Fe <sup>+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) y relacionados	Fotólisis del agua en uv de vacío (UUV)
Oxidación electroquímica	UV / peróxido de hidrogeno
Radiólisis y tratamiento con haces de e <sup>-</sup>	UV / O <sub>3</sub>
Plasma no térmico	Foto-Fenton y relacionadas
Descarga electrohidráulica - Ultrasonido	Fotocatálisis heterogénea

Dentro de las ventajas de las nuevas tecnologías sobre los métodos convencionales se encuentran <sup>[11]</sup>: que no sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente, generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante.

En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica. Usualmente no generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento, son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente biológico. Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración y no se forman subproductos de reacción, son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.

## 2. ANTECEDENTES Y MARCO TEORICO

Los principales minerales del titanio son la ilmenita, teóricamente TiO<sub>2</sub> y el rutilo, el cual es menos abundante; su fuente principal son las arenas de ciertas playas de Australia <sup>[12]</sup>. La ilmenita deriva su nombre de las montañas de Ilmen en Ucrania, donde se descubrió en forma de un mineral de roca. En la actualidad sus fuentes principales son las playas de Travancore, en la India, y en las antiguas playas interiores del norte de Florida. Minerales de hierro que contiene titanio se encuentran en las montañas Adirondack y en el este de Québec. Los primeros son explotados por la Nacional Lead Company en su mina Macintyre los segundos se benefician por la Québec Iron and Titanium Corporation para producir una escoria rica en dióxido de titanio, y se aprovecha el hierro como subproducto.

El titanio es un elemento químico, de símbolo Ti y número atómico 22. Se trata de un metal de transición de color gris plata. Comparado con el acero, metal con el que compite en aplicaciones técnicas, es mucho más ligero (4,5/7,8). Tiene alta resistencia a la corrosión y gran resistencia mecánica, pero es mucho más costoso que el acero, lo cual limita su uso industrial. Es un metal abundante en la naturaleza; se considera que es el cuarto metal estructural más abundante en la superficie terrestre y el noveno en la gama de metales industriales. No se encuentra en estado puro sino en forma de óxidos, en la escoria de ciertos minerales de hierro y en las cenizas de animales y plantas.

En altas temperaturas, el metal titanio tiene gran afinidad con el oxígeno, nitrógeno, carbono y el hidrógeno, y es capaz de retener cantidades limitadas de dichos elementos en solución sólida sin formar segunda fase. Estos contaminantes se disuelven en los intersticios de la red cristalina sin remplazar a los átomos de titanio. Pequeñas cantidades de ellos inferiores al 1% hacen quebradizo e inútil el titanio <sup>[12]</sup>.

## 2.1 Dióxido de Titanio

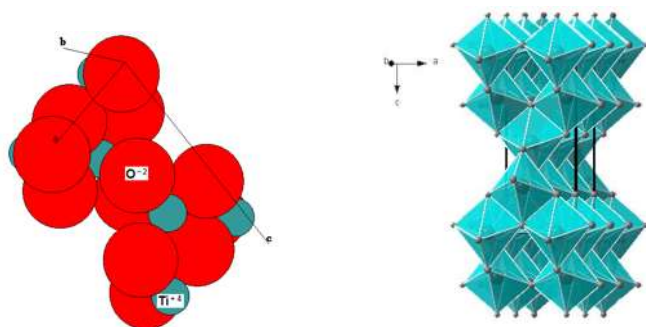
El dióxido de titanio es un material muy conocido que presenta polimorfismo, los cuales están reflejados en sus tres diferentes fases cristalinas: anatasa, rutilo y bruquita. Se comercializa como anatasa y rutilo. Las dos modificaciones cristalinas se caracterizan por índices de refracción relativamente elevados: 2.55 para la anatasa y 2.72 para el rutilo. Al elevado índice de refracción se debe a la mucha opacidad y al elevado poder de cubrimiento de estos pigmentos blancos.

El dióxido de titanio (fase rutilo) es el pigmento blanco más importante en las aplicaciones industriales moderna: pinturas, plásticos, caucho, linóleo y telas enceradas. Se usa mucho por sus excelentes propiedades de cubrimiento, estabilidad e inercia para casi todos los aglutinantes orgánicos, y por sus buenos valores de blancura y brillo. Después de su introducción comercial, a pesar del mal color del material fabricado en los primeros años, su uso se extendió rápidamente e hizo posible muchos de los progresos en la calidad de las pinturas los cuales fueron el resultado de la introducción oportuna del dióxido de titanio y el desarrollo concurrente en la tecnología de las lacas, aceites secantes, barnices, resinas sintéticas y secantes metálicos solubles.

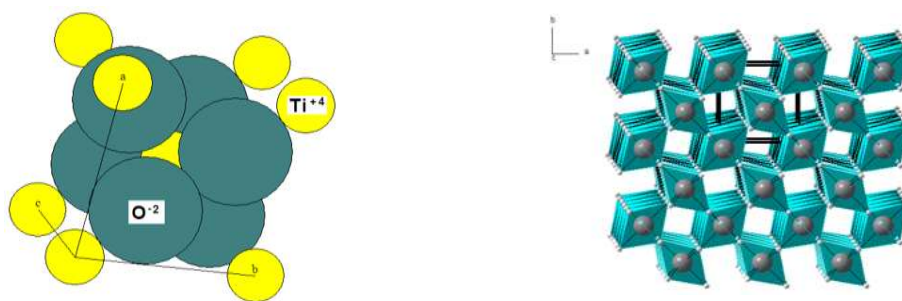
De las dos formas cristalinas de uso industrial del  $\text{TiO}_2$ , la anatasa posee más alta actividad fotocatalítica que el rutilo. La fase anatasa es metaestable (se transforma fácilmente a rutilo cuando se calienta) y se utiliza en la fotocatalisis heterogénea, es útil para la descontaminación del agua mediante la degradación de contaminantes, la producción de hidrógeno y energía eléctrica, usándose la anatasa en forma de polvos suspendidos o en películas delgadas, y debido a sus propiedades electrónicas, es usado en la producción de electrodos, capacitores y celdas solares. La principal aplicación del rutilo es en pigmentos, cosméticos y membranas. Muchos investigadores están de acuerdo en que el dióxido de titanio es el mejor fotocatalizador para aplicaciones medioambientales. Las ventajas del dióxido de titanio son: alta actividad, gran estabilidad para la iluminación y su no toxicidad.

La red del rutilo y anatasa, son las dos estructuras del  $\text{TiO}_2$  que son utilizadas en fotocatalisis. Ambas estructuras se pueden describir en términos de cadenas octahedrales de

$\text{TiO}_6$ . Estas estructuras difieren entre sí por la distorsión de cada octaedro y el patrón de ensamblaje de las cadenas octahedrales. El octaedro en la anatasa está significativamente distorsionado por lo que tiene una menor simetría que la ortorrómbica. La distancia entre Ti-Ti en la anatasa es de 3.79-3.04 Å vs. 3.57 y 2.96 Å del rutilo. Mientras que la distancia entre Ti-O son más cortas que en el rutilo (1.963- 1.980 Å en anatasa vs. 1.949-1.980 Å en el rutilo)<sup>[22]</sup>.



Estructura cristalina de la anatasa



Estructura cristalina del rutilo

## 2.2 Dióxido de Zirconio

El dióxido de zirconio impuro se emplea para fabricar crisoles de laboratorio (que soportan cambios bruscos de temperatura), recubrimiento de hornos y como material refractario en industrias cerámicas y de vidrio. El metal es bien tolerado por los tejidos humanos, por lo que puede emplearse en articulaciones artificiales. La zirconia es un óxido metálico cerámico que tiene excelentes propiedades como, alta resistencia mecánica, resistencia al ataque químico, refractariedad, resistencia al choque térmico y gran tenacidad. El dióxido de zirconio es un polvo blanco duro y su nombre mineralógico es badeleyita.

El zircón (silicato de zirconio ZrSiO<sub>4</sub>) presenta un estructura cristalina tetragonal, es conocido por ser extremadamente resistente a la degradación por el medio ambiente, antes de degradarse el zircón tiene un color blanco. Se encuentra en depósitos ígneos asociado con materiales pesados como el rutilo, monacita, cuarzo, ilmenita y granate. La composición de las concentraciones de zircón depende de la región geográfica y del procesamiento empleado en su beneficio, esta composición puede variar de acuerdo a los siguientes rangos:

Óxido de zirconio	58.8-66.9
Óxido de silicio	52-39.9
Óxido de titanio	0.12-0.71
Óxido de hierro	0.09-0.44
Óxido de aluminio	0.2-0.63
Óxido de calcio	trazas
Óxido de manganeso	0.03-0.06
Anhídrido fosfórico	0.017-0.39,
Densidad	4.6

Una fuente importante del zirconio es la Badeleyita (ZrO<sub>2</sub>), la cual en estado puro puede contener hasta un 99% de zirconia, también se conoce como Brazilite o Caldasite. Los principales depósitos de zirconio se encuentran en EU, Australia, Brasil, India, sur de África, Malasia y la ex -URSS. El principal óxido de zirconio es la zirconia (ZrO<sub>2</sub>). El monóxido de zirconio (ZrO), ha sido detectado espectroscópicamente en el sol y en las estrellas, es un

compuesto volátil e inestable. También se ha reportado la existencia de  $\text{Zr}_6\text{O}$  y  $\text{Zr}_3\text{O}$ , estos óxidos tiene la propiedad de ser semiconductores. El óxido de zirconio se encuentra en la naturaleza formando parte de diversos minerales, los más importantes son: Badeleyita ( $\text{ZrO}_2$ ) y zircón ( $\text{ZrSiO}_4$ ), principales fuentes de obtención de la circonita. El zircón, aunque necesita un tratamiento mayor, es mucho más utilizado como materia prima para obtener circonita que la Badeleyita, debido a que el zircón es uno de los minerales más abundantes en la corteza terrestre (como curiosidad se puede decir que es el mineral más antiguo conocido en la tierra). En el laboratorio, se puede obtener el  $\text{ZrO}_2$  por combinación directa de los elementos o por calentamiento del  $\text{ZrCl}_4$  con agua seguido de deshidratación.

### 2.2.1 Estructuras cristalinas de la Zirconia

La zirconia pura tiene una estructura pura de fluorita distorsionada las formas polimorfitas de la zirconia son: fase monoclinica, tetragonal y cúbica, aunque también se reporta la existencia de una fase ortorrómbica a una presión muy elevada.

**Monoclinica:** la fase natural de la zirconia y la Badeleyita es la monoclinica, es una fase estable a temperaturas inferiores a  $1170\text{-}1200^\circ\text{C}$ . Los cationes ( $\text{Zr}^{4+}$ ) están situados en planos paralelos al eje “z” y separados por los planos de aniones ( $\text{O}^{2-}$ ). Cada ión  $\text{Zr}^{4+}$  está rodeado por siete iones de oxígeno, de tal forma que está coordinado triangularmente con los iones de oxígeno de un plano y tetraédricamente con los iones de oxígeno de otro plano. El espesor de las capas es mayor cuando los iones de Zr están separados por iones del plano al que está coordinado triangularmente que cuando lo están de los iones de oxígeno del plano al que se coordina tetraédricamente con un ángulo de  $143.3^\circ$  y la estructura de los iones oxígeno no es plana sino que hay una distorsión.

**Fase Tetragonal:** es una fase estable a temperaturas que oscilan entre  $1170\text{--}1200^\circ\text{C}$  a  $2370^\circ\text{C}$ . Posee una estructura donde cada ión  $\text{Zr}^{4+}$  está rodeado por ocho iones de oxígeno, cuatro de ellos a una distancia de  $2.455\text{\AA}$  y los otros cuatro a una distancia de  $2.064\text{\AA}$ . Esta estructura es similar a una distorsión de la fluorita.



**Fase cúbica:** es una fase estable a una temperatura comprendida entre 2370 ° C hasta la temperatura de fusión que es aproximadamente a 2680 ° C. Tiene una estructura donde cada ión de Zr<sup>4+</sup> está coordinado con ocho iones de oxígeno equidistantes y a su vez, cada ión de oxígeno está coordinado tetraédricamente con cuatro iones de Zr<sup>4+</sup>, similar a una estructura fluorita con los iones de Zr<sup>4+</sup> formando una subred cúbica centrada en las caras y los iones de oxígeno formando una subred cúbica simple.

El paso de la estructura tetragonal a la monoclinica, por enfriamiento, es muy rápido y provoca un incremento del volumen de la red de un 3 a un 5%, lo que provoca graves fracturas en el material. Esto hace que la circonia pura sea inútil para aplicaciones mecánicas o estructurales, sin embargo, dopando el material podemos conseguir que los cambios estructurales al enfriarse se ralenticen o se eliminen por completo, manteniendo la estructura. Como aditivos se emplean el CaO, MgO y Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a partir de los cuales se consiguen cerámicas de Zirconia con propiedades asombrosas y que hacen de este material un elemento importante en muchas aplicaciones

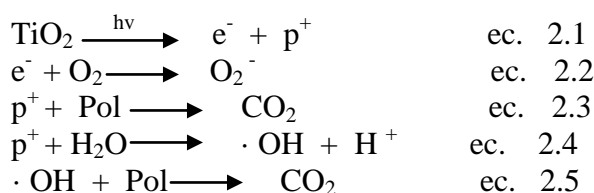
El óxido de zirconio se obtiene a partir del Circón, pero a nivel laboratorio se obtiene comúnmente a partir de una sal que puede ser el oxiclورو de Zirconio. El (ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) es una sal precursora muy común, utilizada por muchos investigadores, como materia prima, para la obtención de zirconia por hidrólisis-precipitación de Zr<sup>4+</sup>. Los productos obtenidos de la hidrólisis de esta sal con solución de hidróxido de amonio 1:1 a temperatura ambiente son precipitados gelatinosos.

### 2.3 Mecanismo para la generación de actividad fotocatalítica

El mecanismo para la generación de la actividad fotocatalítica es comúnmente interpretada como sigue: iluminación del TiO<sub>2</sub> mediante la aplicación de una energía mayor que su brecha de energía la cual eleva el electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, y después un hueco positivo es formado en la banda de valencia (ecuación 2.1), el hueco positivo oxida directamente tanto al contaminante como al agua para producir el radical OH (ecuación 2.3) mientras el electrón en la banda de conducción reduce el oxígeno absorbido

por el TiO<sub>2</sub> (ecuación 2.4) en la degradación fotocatalítica del contaminante, el proceso de reducción del oxígeno (ecuación 2.2) es más lento que la oxidación del contaminante (ecuación 2.3 y 2.5).

Sin embargo, los dos procesos se deben llevar a cabo simultáneamente, ya que, de otro modo los electrones se acumulan en la banda de conducción y la recombinación entre el electrón y hueco positivo se incrementa. Por lo tanto, el consumo eficiente de los electrones es esencial para promover la oxidación fotocatalítica.



Donde e<sup>-</sup> es el electrón de la banda de conducción, p<sup>+</sup> hueco positivo y Pol contaminante.

Sun-Jae Kim et al. <sup>[16]</sup> encontraron que la anatasa se obtiene a una temperatura de 400 ° C. Ki Chang Song y Sotiris E. Prattsinis encontraron que la anatasa empieza a aparecer a los 300 ° C y la transformación anatasa a rutilo inicia a 600 ° C <sup>[17]</sup>. La anatasa, en particular, se convierte a rutilo a temperaturas de entre 400 ° C y 1200 ° C <sup>[18]</sup>. Wei Liu et al. <sup>[15]</sup> encontraron que a 500 y 600 ° C se obtiene una mezcla de anatasa y poco rutilo y a 800 ° C solamente rutilo.

Dos técnicas han sido aplicadas para la síntesis de titania: hidrólisis de alcóxidos de titanio mediante el método sol-gel y la hidrólisis térmica de haluros de titanio (generalmente tetracloruro de titanio) o sulfato de titanio. El proceso hidrotérmico tiene varias ventajas: las especies precursoras son baratas, y el producto cristalino puede ser obtenido a relativamente bajas temperaturas usando agua como solvente. Esto puede ser considerado como un procedimiento económicamente factible debido a la operación de un sistema cerrado a bajas temperaturas <sup>[19]</sup>.

H. Cheng et al. <sup>[20]</sup> estudiaron los efectos de la temperatura, concentración, pH y presencia de los minerales en la síntesis de titania teniendo la desventaja que al utilizar estos métodos presentan tiempos de reacción de más de 6 horas.

Hong Kyu Park et al. <sup>[21]</sup> sintetizaron polvos de titania mediante la hidrólisis térmica de tetracloruro de titanio con una mezcla solvente de n-propanol y agua. Al sistema de reacción se agregaron 5 ml de ácido clorhídrico, la concentración final de la solución fue 0.1 M, la solución homogénea se obtuvo mediante agitación magnética durante 6 horas a 10°C; en esta síntesis se utilizó como dispersante HPC (hidroxipropil celulosa). Después la solución se calentó en baño María a 70 °C por algunos minutos, de esta manera inició la precipitación y se dejó envejecer hasta alcanzar la mayor precipitación. El licor madre fue neutralizado con una solución 0.5 M Na(OH)<sub>4</sub> usando propanol como solvente para remover el ión cloruro, finalmente se centrifugó la solución, los precipitados se lavaron con agua y fueron puestos a secar en una estufa de vacío a 60 °C durante 24 hrs. La morfología de los precipitados fue controlada mediante el ajuste de la relación volumen de n-propanol a agua (relación RH) de la mezcla solvente. Con una relación de 3 se obtuvieron precipitados que consistían en partículas uniformes de aproximadamente 1.6 μm de diámetro. Se utilizó como dispersante hidroxipropil celulosa lo cual hizo posible reducir el tamaño de las partículas a 1 μm.

Juan Yang et al. <sup>[22]</sup> obtuvieron polvos de TiO<sub>2</sub> haciendo uso del butóxido de titanio e hidroxidos de tetraalquil de amonio (tetrametil, tetraetil, tetrabutil) como peptisantes. Se formó una solución 0.5 M de butóxido de titanio usando como solvente isopropanol el cual se agregó gota a gota en agua desionizada. Los precipitados obtenidos antes de la peptización fueron blancos, separados por centrifugación y lavados con agua desionizada, después fueron dispersados en una solución acuosa de hidroxidos de tetraalquil amonio a 70 °C durante 1 hora. Los soles obtenidos fueron filtrados y colocados en Teflón™ y tratados a temperaturas de 200 y 240 °C durante 2 horas utilizando un calentamiento de 3 °C/ min. Los polvos resultantes fueron lavados con agua y finalmente con etanol puro con la finalidad de dispersar las partículas ayudados de ultrasonido, finalmente se secaron a 60 °C durante 24 hrs. Los resultados mostraron que la longitud de la cadena de carbono de los peptisantes tiene una

fuerte influencia en el tamaño, forma y la transformación de la fase de la partícula derivada del tratamiento hidrotérmico.

Churl Hee Cho et al. <sup>[23]</sup> prepararon partículas de titania esféricas y monodispersadas mediante la cristalización hidrotérmica y/o calcinación de las partículas esféricas amorfas, sintetizadas mediante la hidrólisis térmica de TiCl<sub>4</sub>. utilizaron 3 rutas de cristalización las cuales proveen partículas esféricas de TiO<sub>2</sub> ( cristalización hidrotérmica, calcinación y una combinación de cristalización hidrotérmica y calcinación). También, realizaron una prueba de actividad fotocatalítica la cual mostró una fuerte dependencia con la ruta de cristalización y las condiciones. En este caso, las partículas cristalizadas hidrotérmicamente mostraron una alta actividad fotocatalítica. El tratamiento hidrotérmico consistió en la preparación de una solución 0.1 M de TiCl<sub>4</sub> usando propanol y agua como solvente, las reacciones de condensación fueron inducidas por el calentamiento homogéneo de 500 ml de solución usando una microondas de cocina. Los precipitados obtenidos se dejaron secando en un horno a 60 ° C durante 24 horas; 1 gr de los precipitados fueron redispersados en 70 ml de agua mediante ultrasonido y un proceso de agitación y finalmente cristalizado mediante proceso hidrotérmico en un miniautoclave de teflón. Después de esto las partículas fueron secadas a 100 ° C durante 12 horas, la mayor concentración de anatasa (85 %) se obtuvo a 240 ° C durante 4 horas.

La prueba de actividad fotocatalítica consistió en la degradación del cloroformo en la cual se utilizó una concentración inicial de cloroformo de 0.019 mol/litro y 0.62 gramo/ litro del fotocatalizador.

Sun-Jae Kim et al. <sup>[16]</sup> prepararon polvos de TiO<sub>2</sub> por medio del método de precipitación homogénea utilizando simplemente calentamiento y agitación de una solución acuosa de TiOCl<sub>2</sub>. Con el fin de preparar la solución de oxiclورو de titanio se utilizó titanio el cual fue enfriado a 0° C y colocado en un contenedor a temperatura constante, se agregó agua destilada en cubos de hielo para llevar a cabo la reacción de hidrólisis. Durante la reacción, se formaron “pastas amarillas” las cuales son un producto intermedio (TiO(OH)<sub>2</sub>), esto debido al lento mezclado de las piezas de hielo, sin embargo estas se disolvieron con la continua adición de hielo, finalmente se formó una solución amarilla de TiO<sub>2</sub> cuya concentración fue de 2 M. La

precipitación homogénea fue llevada a cabo mediante el cambio de la velocidad de calentamiento y tiempos de reacción de la solución acuosa partiendo de la temperatura ambiente hasta 100 ° C a 1 atm de presión. En este estudio, los precipitados en fase anatasa se obtuvieron con muestras tratadas a 400 ° C durante 1 hora. Sin embargo, los precipitados a 100 ° C durante 6 horas. Mostraron un incremento en la cristalinidad sin descomposición, en éstos el tamaño de las partículas fue de 2-5 µm.

Por otro lado, Petr Kluson et al. <sup>[24]</sup> utilizaron polvos de TiO<sub>2</sub> producidos mediante el proceso sol-gel utilizando como reactivos el tetraisopropoxido de titanio y ácido clorhídrico o amoniaco cuyo pH fue 3 y 9.5 respectivamente, después se agregó 180 ml de agua añadida lentamente durante 1 hora, los polvos se obtuvieron después de 40 horas y fueron secados al vacío a 373 K y calcinados a 493 K por 3 horas para de esta manera obtener la estructura anatasa (deseable para efectos fotocatalíticos). Como prueba de actividad fotocatalítica llevaron a cabo las reacciones de oxidación del ciclopentano cuyo sistema de reacción consta básicamente de un reactor de cuarzo de 300 ml a 293 K y presión atmosférica, además de una lámpara de Hg ( 250 W). La corriente de salida fue detectada a través de un cartucho con ascarita (silicato soportado con hidróxido de amonio en la superficie) como una trampa selectiva de CO<sub>2</sub> el cual esta involucrado durante la reacción; en este caso la corriente de oxígeno fue presaturada con ciclopentano a 293 K y el flujo fue ajustado a 950 ml/ min. Se utilizó 1 gr del catalizador y el progreso de la fotooxidación del ciclopentano fue seguida mediante cromatografía de gases, obteniendo como máximo un 96 % de conversión del ciclopentano.

Qiaorong Sheng et al. <sup>[25]</sup> utilizaron tetrabutyl de titanato de butilo (5 ml) (butóxido de titanio), etanol y solución acuosa de ácido nítrico; agregaron gota a gota el butóxido en la solución acuosa de ácido nítrico con agitación vigorosa a 313 K obteniéndose una solución transparente. El sol obtenido se dejó envejecer durante 3 hrs antes de agregar el etanol, el pH se ajustó a diferentes valores con KOH, después el sol fue tratado con y sin ultrasonido y envejecido a 353 K durante 24 hrs. El gel resultante fue puesto en cajas Petri y secado a 353 K

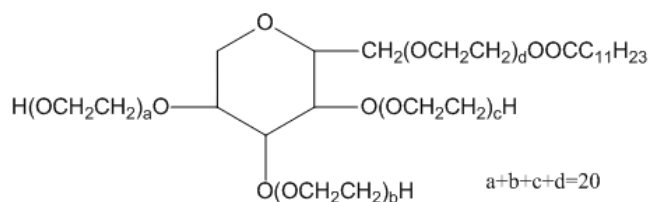
por otras 24 hrs hasta tener un polvo amarillo el cual fue enjuagado con etanol y secado a 353 K toda la noche. Finalmente, los productos fueron calcinados desde 523 hasta 673 K.

La actividad fotocatalítica fue medida a través de la fotodescomposición de una solución acuosa de la tinte catiónica X-GL. Se tomó una muestra de 0.05 gr del fotocatalizador el cual fue dispersado ultrasónicamente en 50 ml de la solución acuosa de X-GL con una concentración de 40 mg/lt. Después se sometió a agitación durante 35 minutos para asegurar que se alcanza el balance de absorbancia en su superficie, la solución fue irradiada con una fuente UV (300 W, 254600 nm,  $\lambda_{\text{max}}$  a 365 nm) la distancia entre la fuente de luz y el sistema de reacción fue de 23.5 cm. Finalmente, de los resultados obtenidos encontraron una mayor actividad fotocatalítica en la muestra cuya composición era de 80 % anatasa y 20 % bruquita, las cuales fueron calcinadas a 523 K.

## 2.4 Dispersantes

Los aditivos poliméricos son usados extensamente para ayudar en el procesamiento de los cerámicos. En muchos casos, diferentes tipos de polímeros son usados en el mismo cerámico para una variedad de propósitos. Típicamente son usados como dispersantes, aglomerantes temporales, plastificantes y agentes antiespumantes.

Las interacciones entre estos sistemas poliméricos son usualmente consideradas como insignificantes. Sin embargo, en muchos casos, ocurre que las interacciones pueden afectar el producto. El tween 20® es un polímero utilizado como dispersante en el procesamiento de cerámicos y cuya fórmula desarrollada es la siguiente:



## **2.5 Técnicas utilizadas para caracterización**

### **2.5.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB)**

El microscopio electrónico de barrido forma una imagen ampliada de la superficie de un objeto, no es necesario cortar el objeto en capas para observarlo con un MEB, sino que puede colocarse en el microscopio con muy pocos preparativos. El MEB explora la superficie de la imagen punto por punto.

Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un detector. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200,000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil porque produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto <sup>[27]</sup>.

### **2.5.2 Difracción de rayos X (DRX)**

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva de análisis que proporciona información de las fases cristalinas presentes. La difracción de rayos X en muestras de polvo cristalino o muestras policristalinas se puso de manifiesto primeramente en Alemania por P. Debye y P. Scherrer en 1916. Hoy en día esta técnica constituye una habitual herramienta de trabajo con una extraordinaria utilidad en muy distintas disciplinas científicas y tecnológicas, por el carácter polifacético en lo que se refiere a la gran variedad de información que proporciona. La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de la composición mineralogía de una muestra cristalina <sup>[28]</sup>.

### 2.5.3 Microscopia electrónica de transmisión (MET)

El microscopio electrónico de transmisión fue desarrollado por Max Knoll y Ernest Ruska en Alemania en 1931. El microscopio permite la observación de muestras en cortes ultrafinos. Un MET irradia una muestra delgada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del rango de 100 a 200 keV. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por la muestra y otros la atraviesan dando lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger rayos X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.) El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión / dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra <sup>[27]</sup>.

### 2.5.4. Área Superficial Específica (BET)

El área superficial específica es la superficie que le corresponde a un gramo de adsorbente (superficie específica) puede encontrarse por medio de la teoría monomolecular de Langmuir o de BET. Para su medida, la IUPAC recomienda la utilización del método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (Método BET). Basados en la adsorción física de gases a temperaturas próximas a la condensación de los mismos, los autores propusieron un método de análisis e interpretación de resultados que se basan en ciertas premisas que condujeron mediante consideraciones cinéticas a la ecuación BET <sup>[29]</sup>:

$$\frac{P}{V(P-P_0)} = \frac{1}{V_M C} + \frac{(C-1)}{V_M C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Donde:

P = presión parcial del gas que se adsorbe.

P<sub>0</sub> = presión del vapor del gas a la temperatura que se realiza la adsorción.



$V_M$  = volumen del gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa.

$C$  = constante dependiente del calor de condensación de adsorción del adsorbato.

$V$  = volumen de gas adsorbido a la presión  $P$  cuando se ha formado una monocapa.

La ecuación de la isoterma de BET, es una generalización de la ecuación de la isoterma de Langmuir para un proceso de fisorción en multicapa. Al igual que para la derivación de Langmuir se considera que el sistema está en equilibrio.

### **2.5.5 Microscopia de Fuerza Atómica (MFA)**

Una de las técnicas más poderosas utilizadas para la caracterización de nanopartículas y películas delgadas es la microscopia de fuerza atómica MFA. Esta técnica nos permite obtener valores de rugosidad y la morfología de la muestra, así como realizar análisis de perfilometría de la superficie de la muestra. La MFA es aplicable en el estudio de superficies de cerámicos, polímeros, orgánicos y cristales ya sean en superficies conductoras o no conductoras.

La microscopia de fuerza atómica se basa en la construcción de imágenes digitales a partir de la medición de las fuerzas de atracción y repulsión entre los átomos de una punta (distancias menores a 100 Å de diámetro) y los de la superficie a analizar.

La figura 2.1 muestra el arreglo del MFA, donde la punta tiene en el extremo libre un cantiléver (100 a 200 μm de largo), las fuerzas entre la punta y la superficie de la muestra flexionan el cantiléver. Un detector mide la flexión a medida que se barre la muestra con la punta y dicha deflexión se envía como señal de entrada a un circuito de alimentación que mueve el escáner en donde está colocada la muestra hacia arriba o hacia abajo manteniendo la flexión del cantiléver constante, respondiendo de esta manera a la topografía de la muestra y se genera una imagen a partir del movimiento del escáner. Con los perfiles de altura medidos del software del MFA, se calcula la rugosidad cuadrada media ( $R_{rms}$ ) y mientras mayor sea el valor de  $R_{rms}$  mayor será la rugosidad de la superficie.

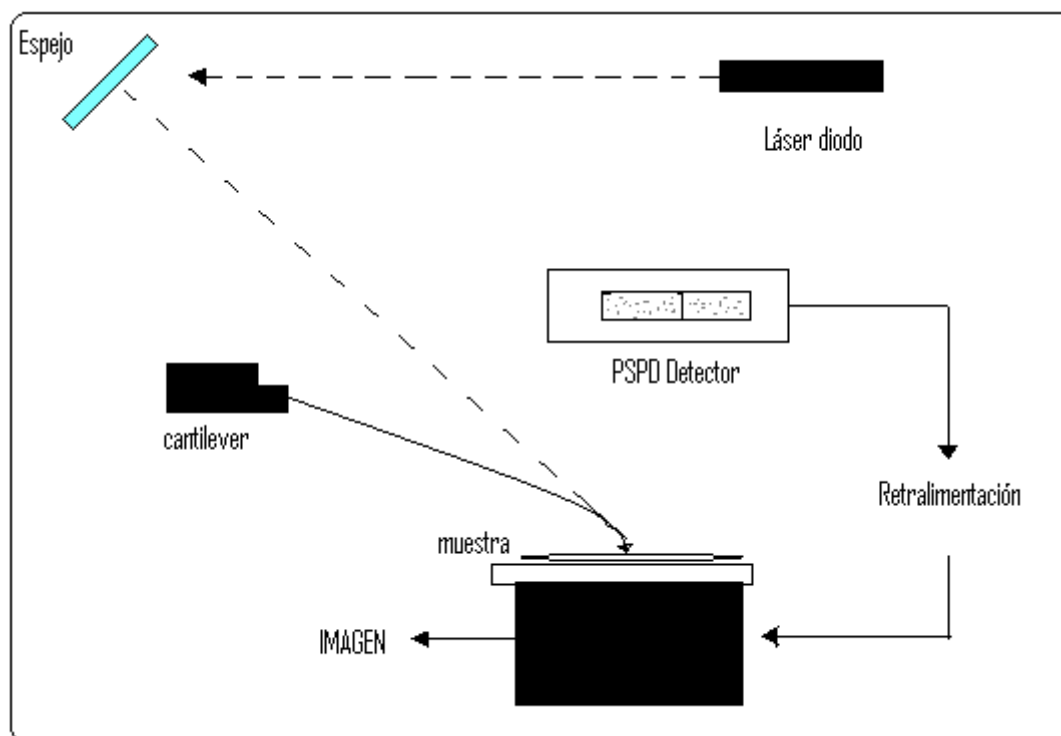


Figura. 2.1 Diagrama Esquemáticos de MFA

## 2.6 Métodos para producir películas

### 2.6.1 Proceso de Sputtering

El proceso de sputtering consiste en la extracción de átomos de la superficie de un electrodo debido al intercambio de momento con iones que bombardean los átomos de la superficie. Con esta definición está claro que el proceso de sputtering es básicamente un proceso de ataque, frecuentemente utilizado para la limpieza de superficies y la delineación de pistas. Sin embargo, como en el proceso de sputtering se producen vapor del material del electrodo, es también un método utilizado en la deposición de películas similar a la evaporación.

Con el término de deposición por sputtering se marcan una gran cantidad de procesos, pero todos tienen en común el empleo de un blanco del material que va a ser depositado como cátodo en la descarga luminosa. El material es transportado desde el blanco hasta el sustrato donde se forma la película. De esta forma se depositan películas de metales utilizando descargas de gases nobles. Es también posible depositar materiales compuestos por sputtering utilizando blancos elementales con gases reactivos. Así se depositan óxidos y nitruros de metales en atmósferas reactivas de oxígeno y nitrógeno, respectivamente.

Una técnica de depositación de materiales basada en el principio de sputtering magnetrón. Se caracteriza por utilizar campos magnéticos transversales a los campos eléctricos en la superficie del blanco. La aplicación de este campo magnético transversal da lugar a cambios importantes en el proceso básico de sputtering. Los electrones secundarios generados en el blanco no bombardean el sustrato debido a que son atrapados en trayectorias cicloidales cerca del blanco, así disminuye la temperatura a la que se calienta el sustrato y disminuye el daño por radiación.

Este hecho permite recubrir sustratos que no resisten temperaturas altas (como plásticos) y de superficies sensibles. Además en esta técnica las velocidades de deposición son más altas que el sputtering tradicional, pudiendo utilizar la técnica combinada con sputtering reactivo.

El sistema de sputtering magnetrón utilizado en este trabajo consta de 3 cátodos y un porta sustrato giratorio. Este sistema es utilizado en el crecimiento de películas compuestas y multicapas de nitruros metálicos (Ti, Al, Zr, etc.) con fines fundamentalmente de aplicaciones como recubrimientos duros.

### **2.6.2 Electroforésis**

La electroforésis es una técnica para la separación de moléculas según la movilidad de éstas en un campo eléctrico. La separación puede realizarse sobre la superficie hidratada de un soporte sólido, o bien a través de una matriz porosa, o bien en disolución. Dependiendo de la técnica que se use, la separación obedece en distinta medida a la carga eléctrica de las

moléculas y a su masa. La electroforésis catódica se basa en la aplicación de un campo eléctrico para la electrodeposición en la película.

## 2.7 Contaminación

La contaminación es un fenómeno que existe desde que se originó la tierra. Desde hace ya tanto tiempo, las sustancias contaminantes se dispersan y transportan sobre y dentro de los recursos naturales modificando sus características originales. Pero, a medida que el hombre fue evolucionando y se transformó en sedentario, consumidor y derrochador de recursos, este problema ha crecido notablemente <sup>[30]</sup>. Se llama contaminación a la transmisión y difusión de humos o gases tóxicos a medios como la atmósfera y el agua, como también a la presencia de polvos, líquidos, gérmenes microbianos u otras sustancias extrañas, en el suelo o el agua, provenientes de la naturaleza o de los desechos de la actividad del ser humano. Por lo tanto, cualquier sustancia que añadida a la atmósfera, al suelo o al agua, produzca un efecto negativo apreciable sobre las personas o el medio puede ser clasificado de contaminante; así pues las partículas en suspensión o las especies radiactivas producidas en los ensayos nucleares están también incluidas. Se puede decir, por lo tanto, que la contaminación puede afectar a todos los recursos naturales pero que recae directa y esencialmente sobre tres: las aguas (mares, ríos, lagos y demás cuerpos de agua), la atmósfera (aire) y el suelo.

Algunas fuentes de contaminación del agua son naturales. Por ejemplo, el mercurio que se encuentra naturalmente en la corteza de la tierra y en los océanos contamina la biosfera mucho más que el procedente de la actividad humana. Algo similar pasa con los hidrocarburos y con muchos otros productos. Normalmente las fuentes de contaminación natural son muy dispersas y no provocan concentraciones altas de contaminación, excepto en algunos lugares muy concretos. La contaminación de origen humano, en cambio, se encuentra en zonas concretas y constituye la mayor parte de los contaminantes y es mucho más peligrosa que la natural.

Hay cuatro focos principales de contaminación antropogénica o de origen humano: Industria, vertidos humanos, navegación, agricultura y ganadería.

Según el tipo de industria se producen distintos tipos de residuos. Normalmente en los países desarrollados muchas industrias poseen eficaces sistemas de depuración de las aguas, sobre todo las que producen contaminantes más peligrosos, como metales tóxicos. En algunos países en vías de desarrollo la contaminación del agua por residuos industriales es muy importante.

La actividad doméstica produce principalmente residuos orgánicos, pero el alcantarillado arrastra además todo tipo de sustancias: emisiones de los automóviles (hidrocarburos, plomos, otros metales, etc.), sales, ácidos, etc. En cuanto a las emisiones de automóviles uno de los grandes problemas en nuestro país es la carencia de un sistema de depuración de los desechos de aceites gastados. La mayoría de los locales que prestan este servicio arrojan los desechos directamente a las alcantarillas, contaminando el sistema hídrico al cual van a parar. Los desechos urbanos orgánicos favorecen la proliferación de bacterias, virus y otros organismos que disminuyen el contenido de oxígenos de las aguas, llegando a niveles tan bajos que la vida acuática habitual no puede soportarlo.

En cuanto a la navegación, ésta produce diferentes tipos de contaminación, especialmente con hidrocarburos. Los vertidos de petróleo, accidentales o no, provocan importantes daños ecológicos. A pesar de ellos, los impactos ambientales por la navegación no son una causa importante de contaminación, ya que sus ríos son escasamente empleados para el transporte, o si lo son se emplean naves pequeñas.

Los trabajos agrícolas producen vertidos de pesticidas, fertilizantes y restos orgánicos de animales y plantas que contaminan de una forma difusa pero muy notable las aguas. La contaminación con estas sustancias es característica en los sectores donde la producción agrícola-ganadera se desarrolla intensamente y con escaso o sin control alguno.

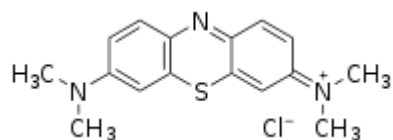
La industria textil primaria está constituida por subsectores diferentes aunque interrelacionados que producen una serie de productos, desde fibras clasificadas hasta productos para el hogar. Cada subsector puede considerarse como una industria por separado aun cuando el producto que se obtiene en cada etapa de la producción constituye el principal insumo de materia prima para la siguiente. Las etapas del proceso de fabricación textil pueden

comprender un procesamiento seco o húmedo. Las plantas de procesamiento textil emplean una amplia variedad de tintes y otros compuestos químicos, incluidos los ácidos, bases, sales, agentes humedecedores, colorantes y otros acabados auxiliares. Muchos de estos no permanecen en el producto textil final sino que son desechados después de cumplir con un uso específico. Por tanto, los efluentes combinados de las plantas textiles pueden contener todos o cualquiera de estos componentes.

Dado que muchos procesos textiles se manejan en forma discontinua, las concentraciones de los materiales residuales pueden variar significativamente. Algunos procesos requieren de condiciones altamente ácidas mientras que las de otros son altamente alcalinas. En consecuencia, el pH del agua residual también puede variar bastante a lo largo de un periodo.

Virtualmente, toda el agua residual se produce en la etapa final eliminándose pequeñas cantidades durante las operaciones de descruce o de tratamiento de la hebra de producción de ésta. A lo largo de toda la industria textil, el agua residual varía en cuanto a su cantidad y composición. Los principales componentes del agua residual son las impurezas naturales que se encuentran en las fibras naturales y los químicos con que se tratan las fibras, hebras o telas al procesarlas.

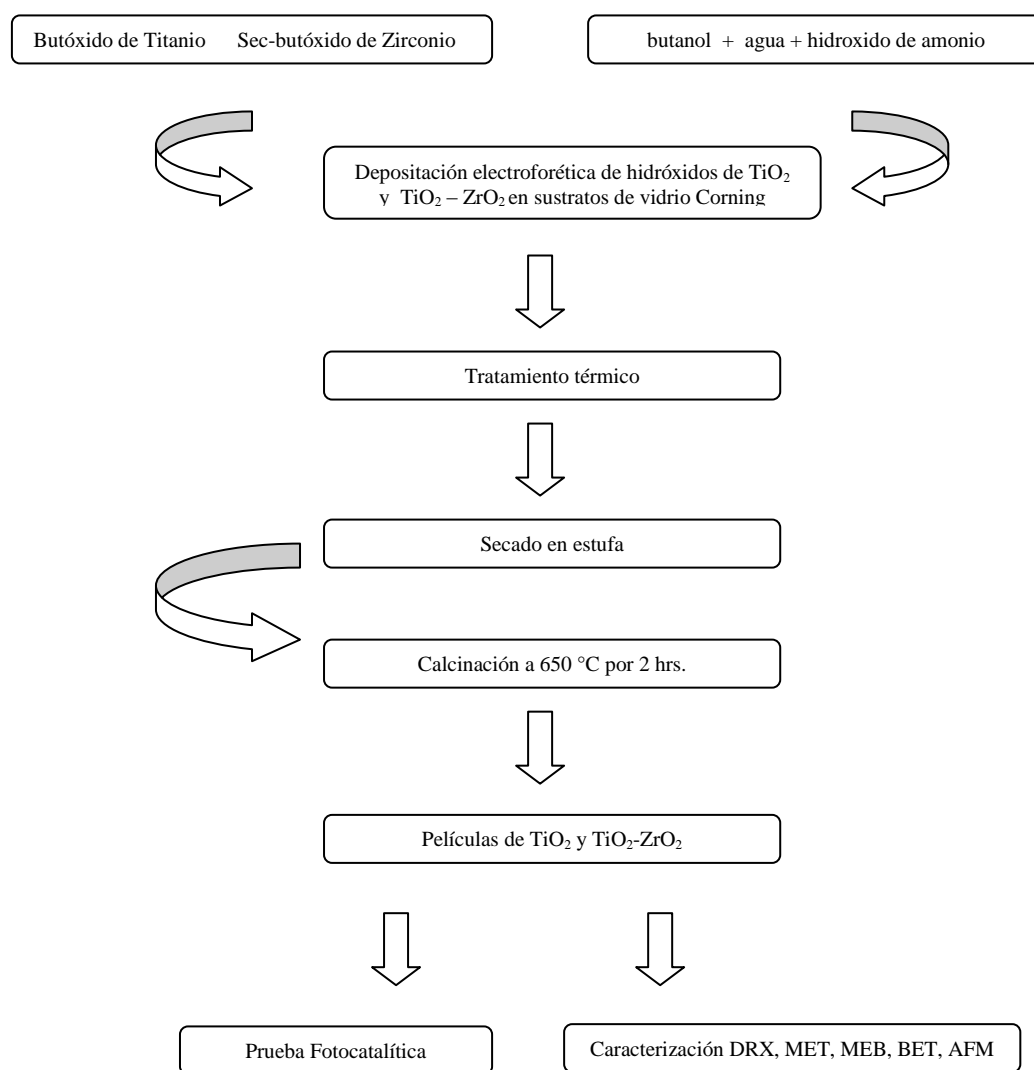
El azul de metileno es un colorante del grupo de las anilinas, el cual es usado en la industria textil y como colorante orgánico. La fórmula química del azul de metileno es: C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>SxH<sub>2</sub>O (X = 2,3) . La fórmula desarrollada es la siguiente:



### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Ruta de síntesis

Las sales precursoras utilizadas en este trabajo fueron: butóxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ) y sec-butóxido de zirconio  $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  de la marca Sigma-Aldrich, como solvente se empleó butanol de la misma marca y agua destilada, para cambiar el pH de la mezcla se utilizó hidróxido de amonio de la marca Beacker. Se emplearon diferentes proporciones de los butóxidos. El desarrollo experimental se muestra el diagrama de bloques mostrado en la figura 3.1.



### 3.1.1 Síntesis del fotocatalizador

La ruta de síntesis para la obtención del fotocatalizador de TiO<sub>2</sub> mezclado con ZrO<sub>2</sub> fue por medio de una solución formada por butóxidos de titanio y de zirconio en butanol; dicha solución se obtuvo a varias concentraciones que se muestran en la tabla 3.1. La cantidad de solventes se mantuvo constante para las diferentes concentraciones.

**Tabla 3.1** Cantidades y condiciones de preparación

Proporción (Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> ) - (Zr(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> )	Concentración de la mezcla (M)	Temperatura de calcinación (°C)	Clave de la muestra
100:0	0.001	650	T1
90:10	0.001	650	TZ1
85:15	0.001	650	TZ2
80:20	0.001	650	TZ3
70:30	0.001	650	TZ4
0:100	0.001	650	Z1

Para comenzar el procedimiento se mezclaron los butóxidos con 15 ml de butanol, esta mezcla se puso en una parrilla eléctrica agitándose durante 1 hora. a temperatura ambiente. A esta solución formada se le agregó ml de agua destilada mas ml de hidróxido de amonio, la solución resultante se dejó agitando durante 2 horas. Mas a temperatura ambiente. Después del tiempo de reacción y de la obtención del sol se realizó una electrodeposición catódica por electroforesis sobre sustratos de vidrio Corning recubiertos previamente con titanio metálico para hacerlos conductores por un proceso llamado sputtering manteniendo constante la intensidad y voltaje de durante 3 minutos. La depositación electroforética se llevo a cabo utilizando unos pequeños moldes de plástico en los cuales se vertieron 10 ml del sol poniendo como cátodo el sustrato de vidrio Corning metalizado con titanio y como ánodo una pequeña placa de acero inoxidable. Posteriormente las películas obtenidas se calcinaron en un horno Vulcan 3-130 NEY, utilizando tres rampas, la primera fue a 300 ° C durante 1 hr., la segunda



fue a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  durante dos hrs., la tercera a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 hr., utilizando una rampa de calentamiento de  $5\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ . Este tratamiento térmico permite la total eliminación de los solventes para así, obtener la fase anatasa, la cual es la fase cristalina fotocatalíticamente activa de la titania.

### **3.2 Caracterización del fotocatalizador**

La caracterización del fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  se realizó mediante las siguientes técnicas: microscopia electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX), área superficial específica (BET) y Microscopia de Fuerza Atómica (AFM), microscopia electrónica de transmisión (MET). También se realizó la prueba de degradación fotocatalítica del azul de metileno.

#### **3.2.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB)**

La caracterización del fotocatalizador mediante esta técnica se realizó utilizando el microscopio JEOL 6400. Una pequeña cantidad del fotocatalizador, polvo raspado de las películas obtenidas (polvos y también películas) se colocó en el porta muestra para posteriormente ser metalizadas con Cu, una vez hecho lo anterior se colocaron dentro del MEB para realizar el análisis, obteniendo micrográficas a 2000X, 3000X, 5000X y 10000X; aumentos para cada una de las muestras analizadas.

#### **3.2.2 Área superficial específica (BET)**

El área superficial de fotocatalizador fue determinada haciendo uso del equipo del equipo QUANTASORB, por adsorción de nitrógeno usando la isoterma de BET. La muestra del fotocatalizador se colocó en el porta muestras y se sometió a secado a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  en el equipo durante 20 min., pasado este tiempo se insertó el porta muestra para proceder a la adsorción del nitrógeno.

### 3.2.3 Microscopia electrónica de transmisión (MET)

La caracterización del fotocatalizador se realizó utilizando el microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo de la marca PHILLIPS modelo Technai 200. Se tomó una pequeña muestra del fotocatalizador (polvo raspado de las partículas) el cual fue dispersado en alcohol isopropílico, sometido a ultrasonido por 15 minutos después se toma una muestra con un capilar y se pone en una rejilla para ser colocado el porta muestras del microscopio.

### 3.2.4 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica se realizó en un difractómetro de rayos X marca Siemens D5000. Se realizó este procedimiento en polvos desprendidos de la película de titania y zirconia para determinar e identificar las fases presentes de acuerdo con la temperatura de tratamiento térmico utilizado.

### 3.2.5 Microscopia de Fuerza Atómica (MFA)

La microscopia de fuerza atómica se realizó con una equipo AFM (Quesant, SPM. Model: Q250 45695143-072). Esta técnica nos permite tener valores de rugosidad y la morfología de la muestra, así como realizar análisis de perfilometría de la superficie de la muestra.

## 3.3 Prueba fotocatalítica de degradación del azul de metileno

Para la realización de la prueba de degradación fotocatalítica del azul de metileno, se siguió la siguiente técnica: Se prepara una solución que contiene ml de agua destilada a una concentración de mg/lit de azul de metileno, una vez preparada esta solución se le agrega 0 gr. de muestra, se agita durante 30 minutos en una parrilla a temperatura ambiente, ya pasados los 30 minutos se toman un par de muestras las cuales se llevan a la centrifuga por 5 minutos a 2000 rev/min, posteriormente se regresan los residuos de la centrifugación al matraz y se pone nuevamente a reaccionar por 1 hr. con flujo de aire (O<sub>2</sub>), agitación y una lámpara UV (la

lámpara va encendida en short wave). Pasando la hora se vuelven a tomar otro par de muestras sometiéndolas al mismo procedimiento 4 veces , el residuo final se lleva al espectrofotómetro de luz visible.

### 3.4 Prueba de actividad fotocatalítica

Para realizar la prueba de actividad fotocatalítica de cada una de las muestras obtenidas del fotocatalizador fue necesaria la construcción de un sistema de reacción, el cual se describe a continuación.

#### 3.4.1 Diseño del sistema de reacción

La reacción de degradación en este proyecto fue para el colorante azul de metileno, para esto se construyó el sistema de reacción que se muestra en la figura 3.1 que consta esencialmente de un sistema de agitación, un reactor batch, un compresor (marca UVP, modelo UVGL-25,  $\lambda = 365$  nm). La reacción se efectuó a temperatura ambiente, preparándose una solución acuosa de azul de metileno de concentración 10 mg/lt. La cantidad utilizada de catalizador fue de 0.1 gr por cada 100 ml de solución. El seguimiento de la reacción se realizó haciendo uso de un espectrómetro UV-Vis.

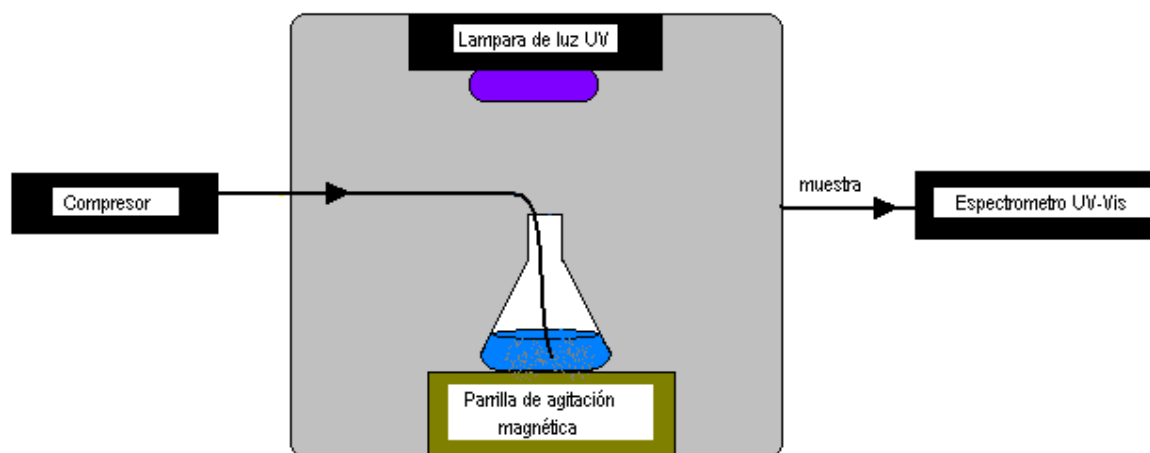


Figura 3.1 *Sistema de Reacción*

#### 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Con el fin de conocer las características físicas como: tamaño, morfología y distribución de las partículas de TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> preparados; análisis químico, mapeos, EDS (espectro de energía dispersiva) se realizaron las siguientes microscopias.

##### 4.1 Caracterización mediante la microscopia electrónica de barrido

Las muestras se observaron en el microscopio electrónico de barrido obteniéndose las siguientes micrografías. En la figura 4.1.1 se presenta la morfología de los polvos de ZrO<sub>2</sub> donde se aprecian aglomerados formados por racimos de nanoparticulas esféricas con una distribución de tamaño de partícula uniforme.

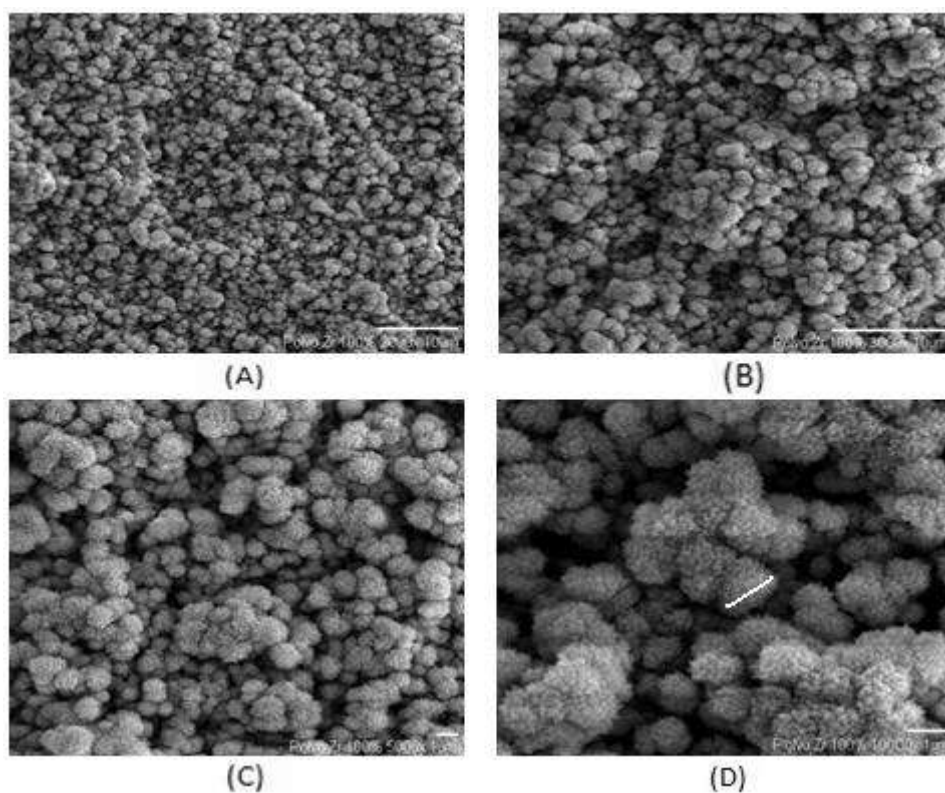


Figura 4.1.1 Micrografías de barrido de polvo constituido de ZrO<sub>2</sub> con aumentos de A) 2000X, B) 3000X, C) 5000X, D) 10000X. En estas micrografías se observan aglomerados de nanoparticulas con un diámetro de 2 $\mu$ m.

En la figura 4.1.2 se registran los elementos que conforman la muestra de ZrO<sub>2</sub>: el Zr, el O y el Cu aparece porque la muestra se recubrió con este metal.

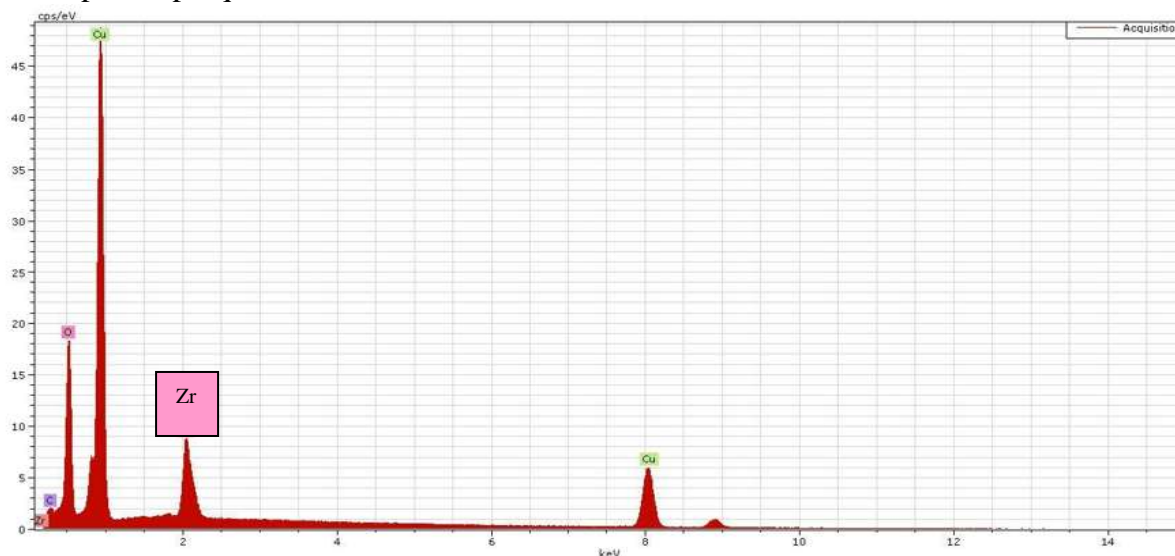


Figura 4.1.2 Espectro de energía dispersiva EDS de la muestra de Z1.

En la figura 4.1.3 se muestran micrografías de la muestra de TiO<sub>2</sub> a diferentes aumentos donde se observan aglomerados formados por racimos de nanopartículas esféricas con una distribución de tamaños más amplia que en el caso de la zirconia.

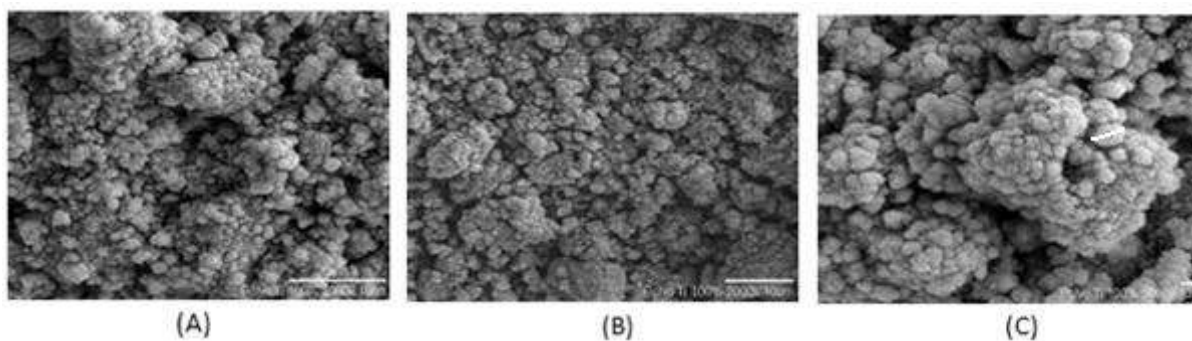


Figura 4.1.3 Micrografías de polvo constituido de T1 con aumentos de A) 2000X, B) 3000X , C) 5000X. Se muestran aglomerados de nanopartículas con un diámetro de 2 $\mu$ m.

En la figura 4.1.4 se presentan los elementos que forman la muestra de  $\text{TiO}_2$ : el Ti, el O y el Cu aparece porque la muestra se recubrió con este metal.

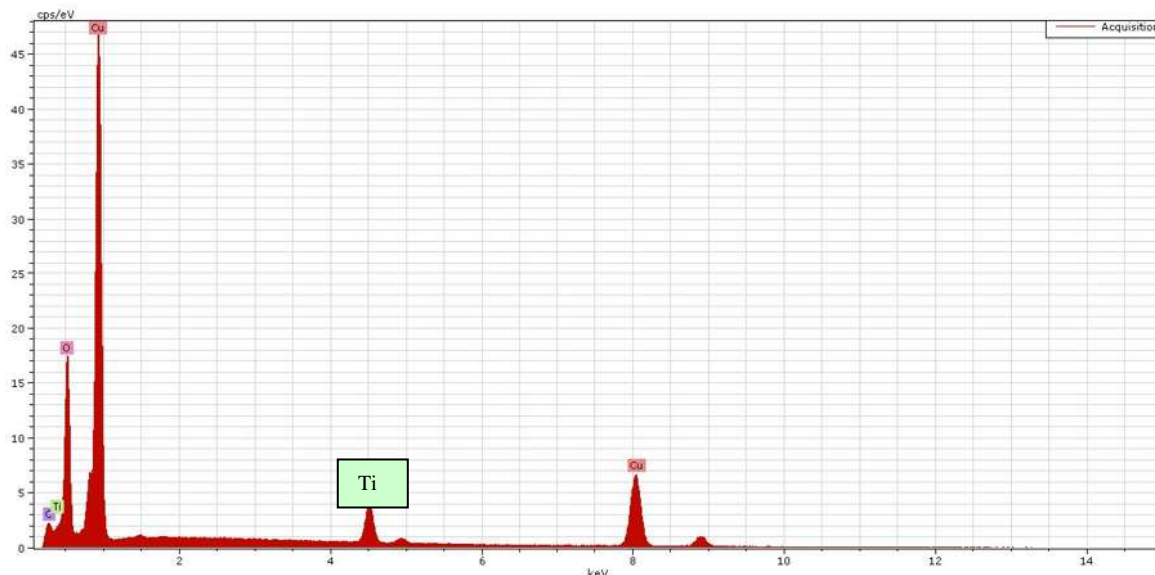


Figura 4.1.4 Espectro de energía dispersiva EDS de la muestra T1.

A continuación hacemos una comparación entre las micrográficas de polvos de  $\text{ZrO}_2$  y de  $\text{TiO}_2$ .

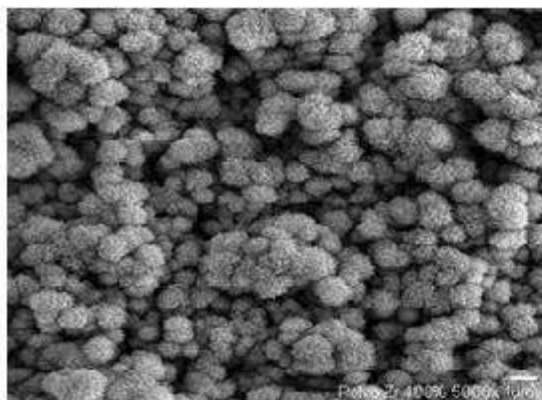


Figura 4.1.5

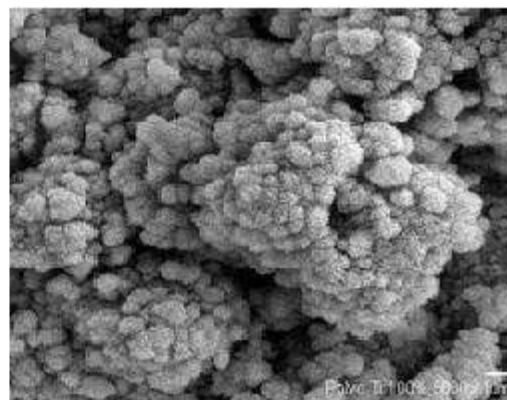


Figura 4.1.6

Ambas figuras son con el mismo aumento (5000X). En general, podemos decir que ambos polvos presentan una morfología similar, lo cual indica que ambos cationes (Ti y Zr) presentaron una cinética de formación (vía hidrólisis y condensación) y de agregación muy

similar. Sin embargo pueden observarse pequeñas diferencias: En la figura 4.1.5 observamos aglomerados esféricos de nanopartículas más definidos que en la figura 4.1.6. Los aglomerados en ambas figuras tienen un diámetro de alrededor de 2µm. No obstante en la figura 4.1.6 hay aglomerados que forman a su vez aglomerados más grandes.

La figura 4.1.7 muestra micrografías en las que se observan aglomerados de nanopartículas de una muestra de polvos del sistema de óxidos mixto: TiO<sub>2</sub>- ZrO<sub>2</sub>.

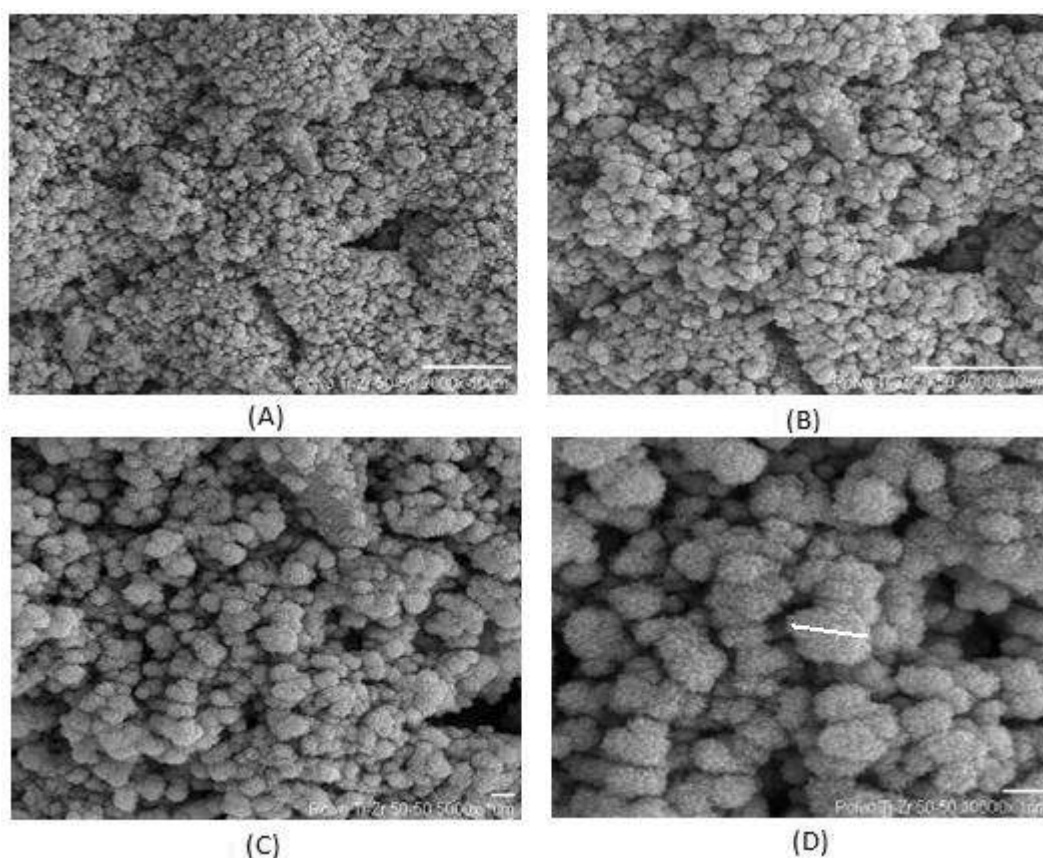


Figura 4.1.7 Micrografías de polvo constituido de TZ5 con aumentos de A) 2000X, B) 3000X, C) 5000x y D) 10000X. Se observan aglomerados que tienen un diámetro de 2µm.

Nuevamente en el sistema mixto, podemos observar una morfología compuesta por aglomerados tipo racimo de nanopartículas esféricas similares a las obtenidas para los dos

óxidos simples, lo cual corrobora que las cinéticas de hidrólisis, condensación y agregación son similares para ambos óxidos por lo que se obtiene un sistema homogéneo sin segregación.

En la figura 4.1.8 se registran los elementos que conforman la muestra, el tamaño de los picos está en relación a la concentración utilizada.

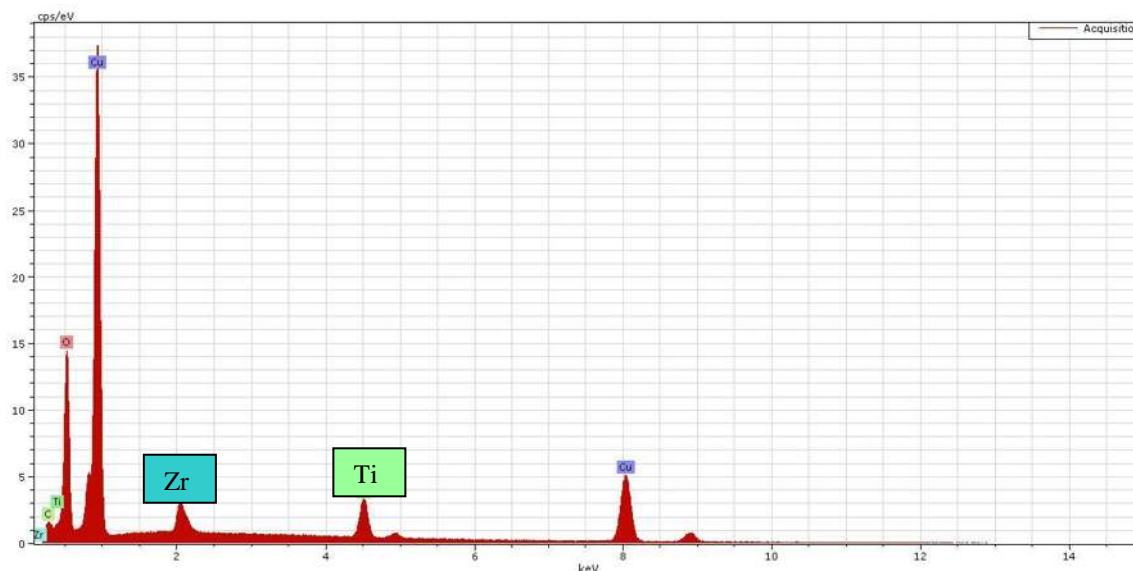


Figura 4.1.8 Espectro de energía dispersiva EDS de polvo TZ5, mostrando la composición química de la muestra.

A continuación, en la Figura 4.1.9 se presentan las micrografías de barrido de las películas de zirconia en las que puede observarse la fina y homogénea nanoestructura que conforma las películas uniformemente distribuidas en todo el sustrato. Los análisis por microsonda EDS de las películas con diferentes condiciones de preparación ya que se hicieron soluciones a diferentes concentraciones, (Figura 4.1.10), demuestra la pureza de las películas de zirconia obtenidas.

A continuación se presentan las micrografías y EDS de las películas con diferentes condiciones de preparación ya que se hicieron soluciones a diferentes concentraciones.



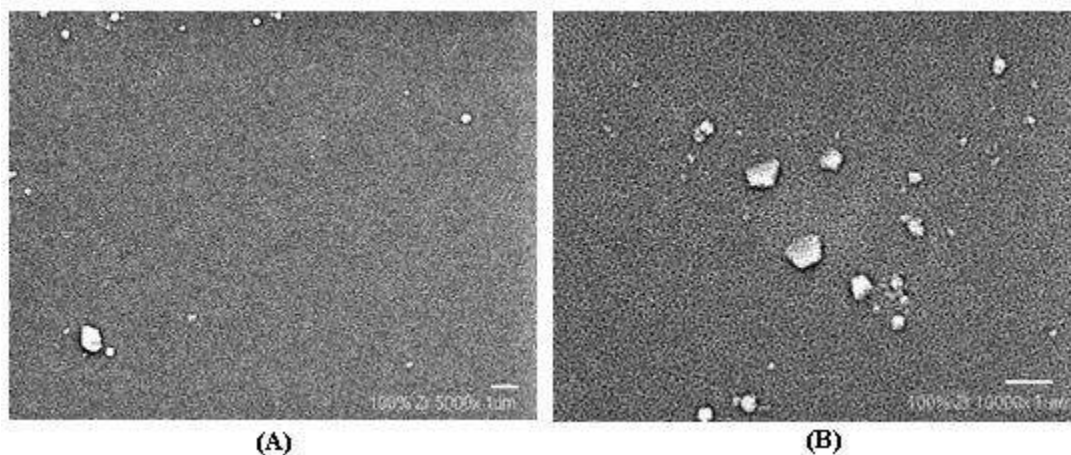


Figura 4.1.9 Micrografías de películas presentando de Z1 con aumentos de A) 5000X y B) 10000X.

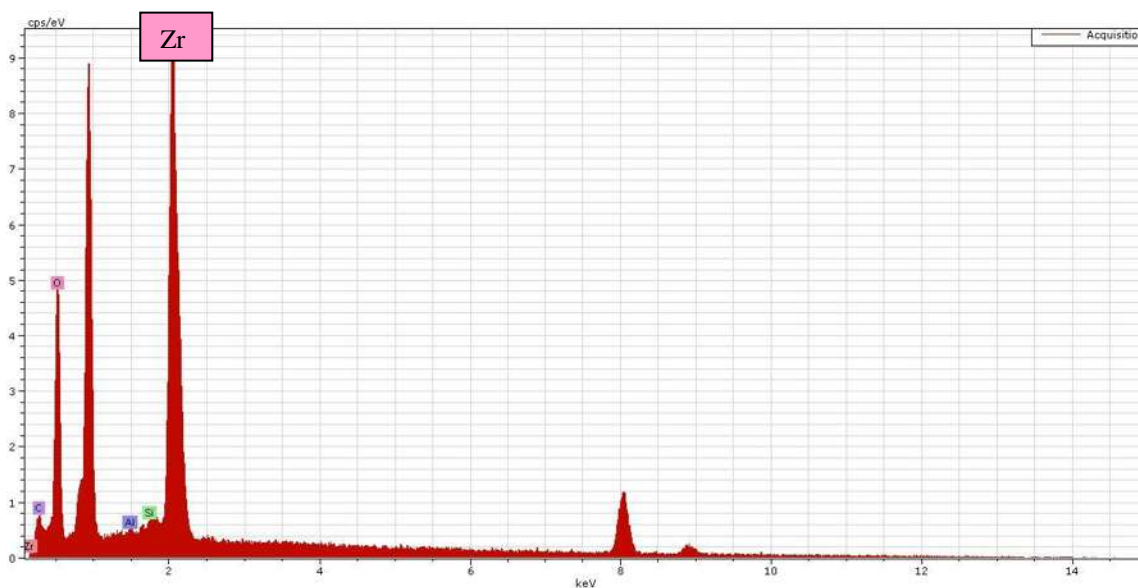


Figura 4.1.10 Espectro de energía dispersiva EDS de la película Z1.

En la figura 4.1.11 se muestran micrografías de las películas de titanio con 10% de zirconia en las que se observa que las películas están constituidas por aglomerados formados por nanopartículas, también se observa que el sustrato está totalmente recubierto y que hay un excelente empaquetamiento.

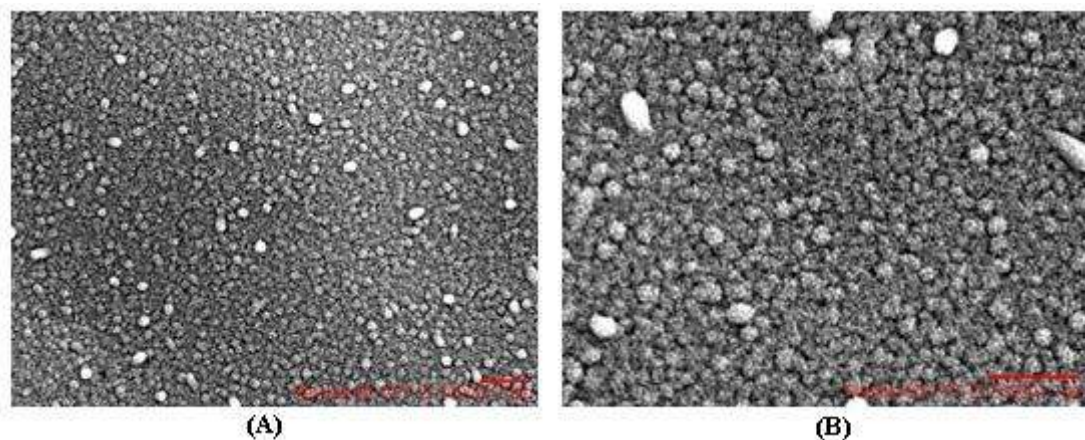


Figura 4.1.11 Micrografías de una película de TZ1 con aumentos de A) 10000X y B) 20000X.

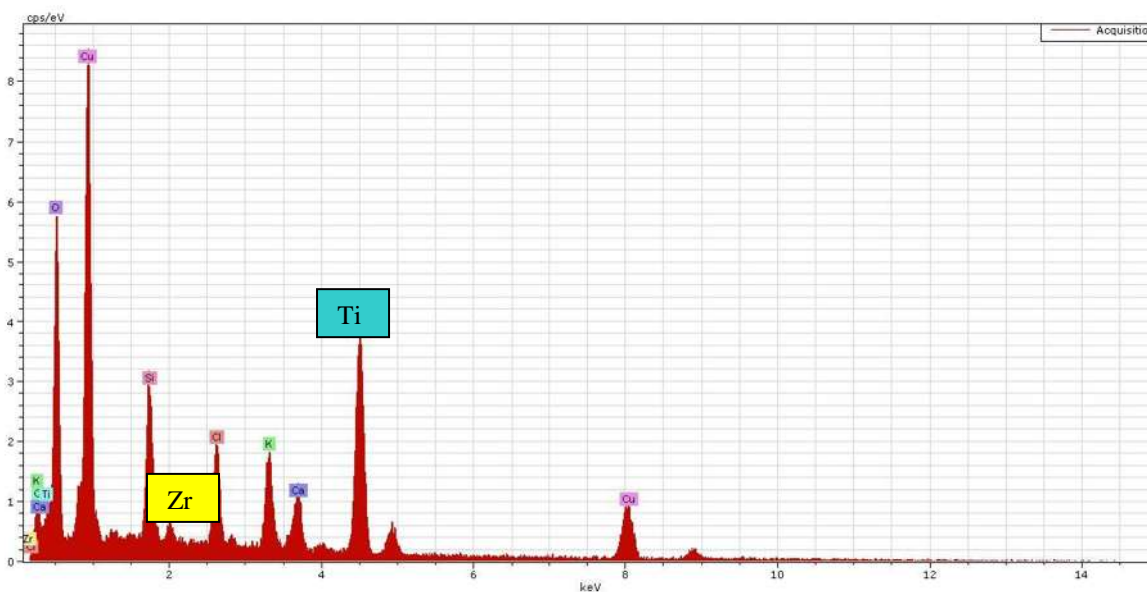


Figura 4.1.12 EDS de la película TZ1 los otros elementos que aparecen son del vidrio. Se observan las señales de Ti y Zr de acuerdo a la relación de concentración, también se observan los elementos que forman el sustrato ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Ca, Na, K).

La Figura 4.1.13 muestra micrografías con diferentes aumentos de la película TZ3. Nuevamente encontramos una morfología uniforme, bien empacada y con una distribución homogénea libre de defectos como porosidades o discontinuidades, lo cual asegura un mejor comportamiento de la película, el análisis por EDS demuestra que no existen elementos extraños detectables por esta técnica por lo que solo se obtienen los elementos del sustrato y el Ti y el Zr acompañados del O y de la señal del Cu del metalizado de la muestra.

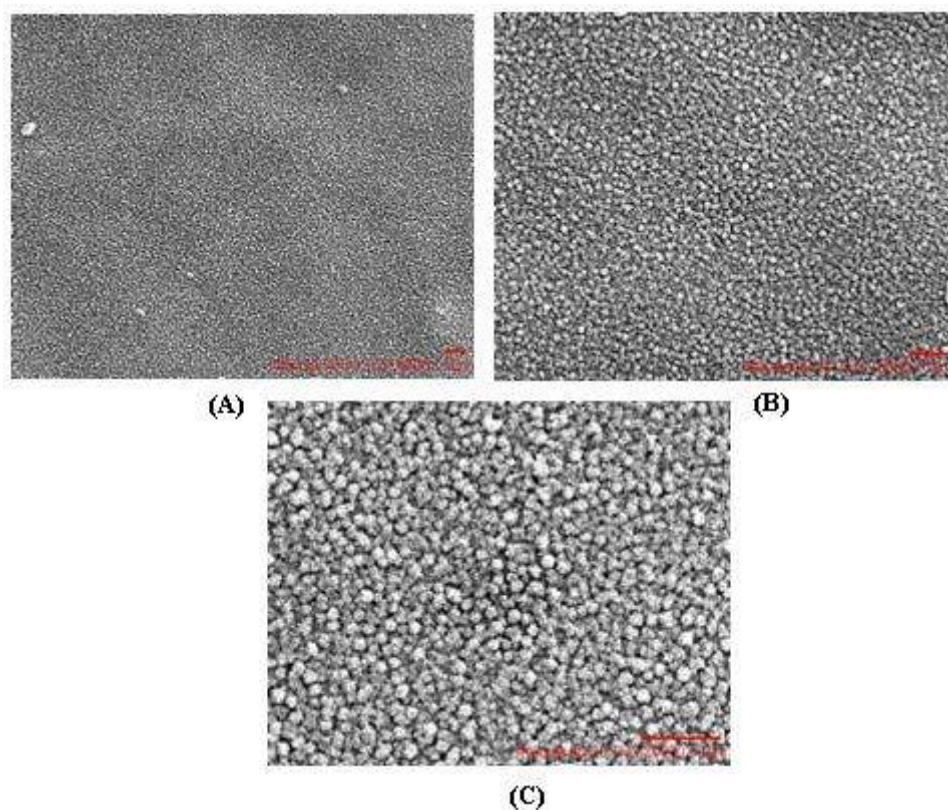


Figura 4.1.13 Micrografías de una película TZ3 con aumentos de A) 5000X, B) 10000X y C) 20000X.

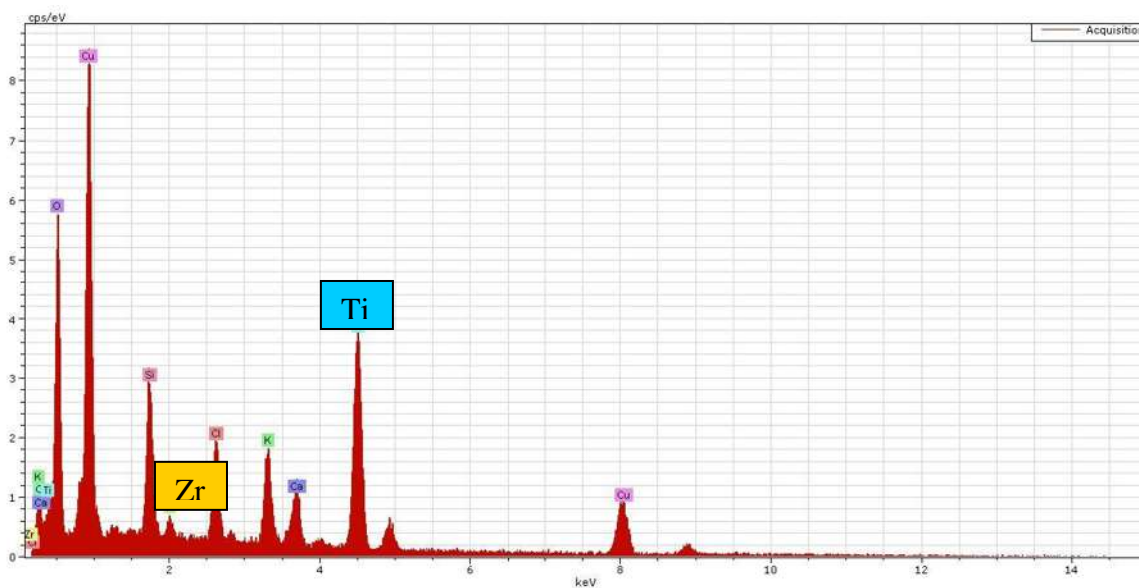


Figura 4.1.14 EDS de la película TZ3 los otros elementos que aparecen son del vidrio

En la figura 4.1.15 se realiza un análisis comparativo entre la muestra (A) TZ1 y (B) TZ3: Se observa que la morfología no varía mucho de una composición a otra, ambas micrografías muestran aglomerados similares en forma y tamaño.

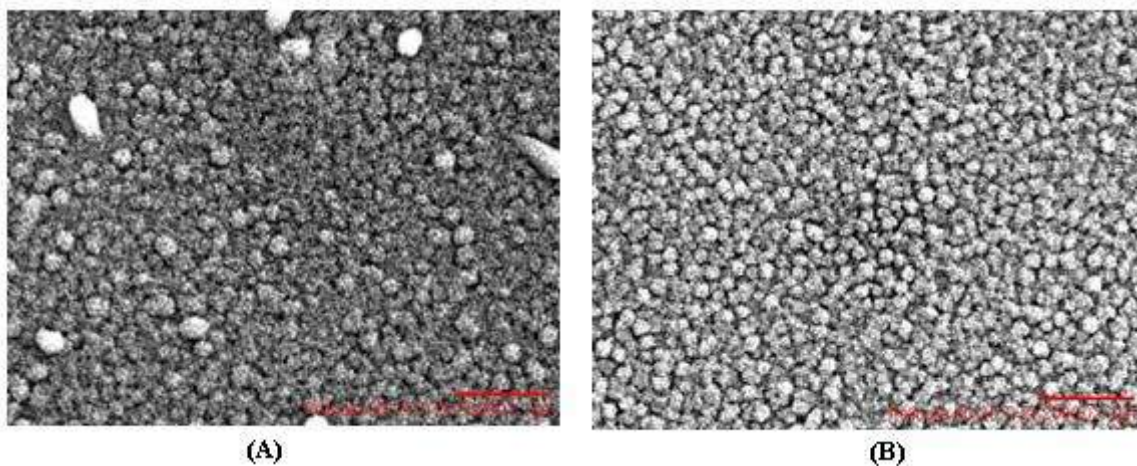


Figura 4.1.15 Micrografía de películas de las muestras: (A)TZ1 y (B) TZ3

#### 4.2 Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM)

A continuación se muestran imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HRTEM) pertenecientes a la muestra TZ1, con distintos acercamientos en diferentes zonas. En la Figura 4.2.1 se muestra la Imagen de HRTEM correspondiente a la muestra TZ1. En esta muestra se ha indexado una nanopartícula de la fase tetragonal de TiO<sub>2</sub> cuyas distancias se aproximan a 0.475 nm y 0.351 nm (de acuerdo a la tarjeta de difracción: 01-089-4203). La transformada de Fourier (FFT) de esta nanopartícula de la muestra 90-10 TiO<sub>2</sub>- ZrO<sub>2</sub> nos permitió indexar los planos: (101) y (002). En la Figura 4.2.2 se muestran imágenes de alta resolución de la misma muestra en diferente zona, en las cuales puede apreciarse la estructura nanocrystalina de las películas, con tamaños de partícula que están en el rango de 5-8 nm.

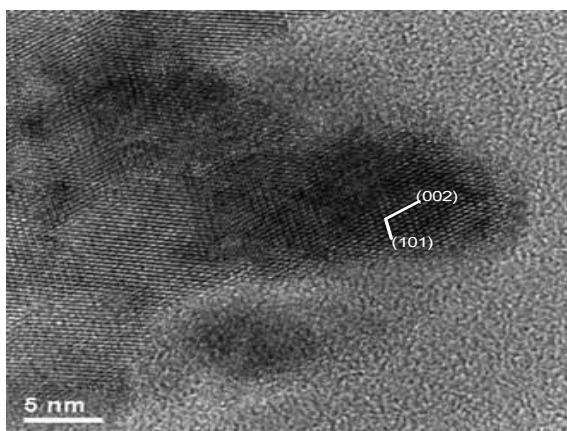


Figura 4.2.1 Imagen de HRTEM de la muestra TZ1 mostrando los planos de difracción (101) y (002).

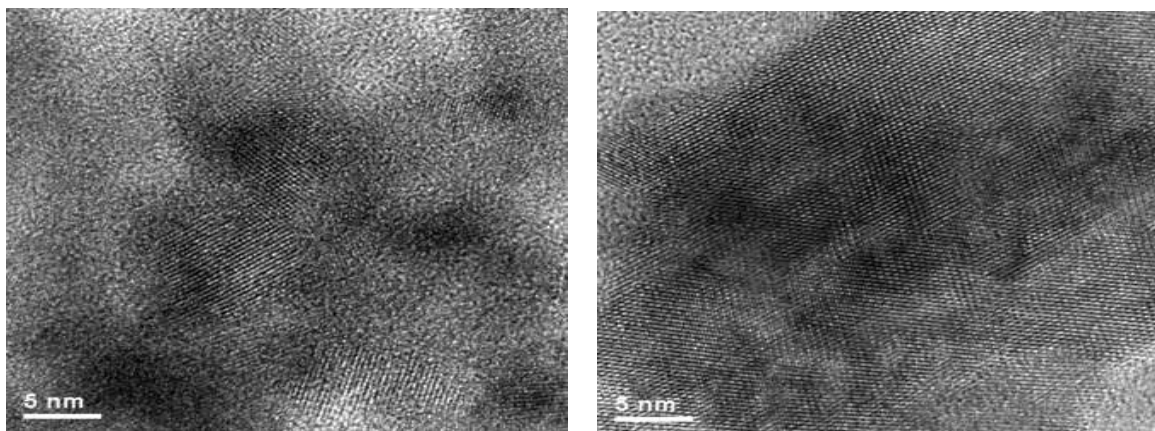


Figura 4.2.2 Imágenes de HRTEM de la muestra TZ1 donde las partículas que conforman el aglomerado son cristalinas y de dimensiones nanométricas.

En la figura 4.2.3 se muestra una imagen de campo claro de la muestra de TZ1. El fragmento de la película muestra en la zona más clara un crecimiento en capas y que la película está constituida por nanopartículas aglomeradas.

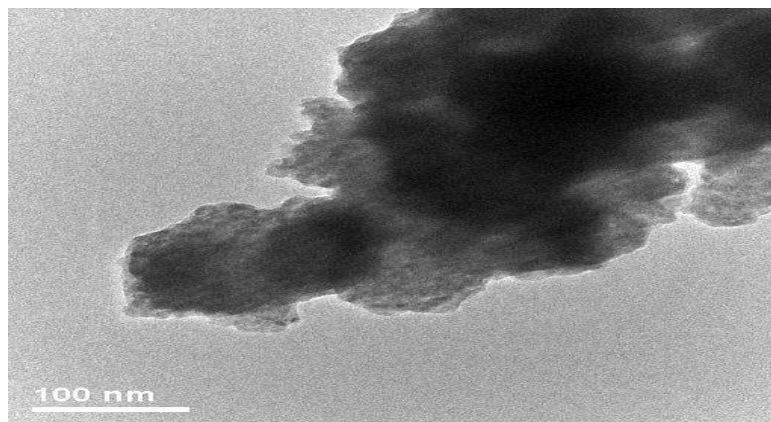


Figura 4.2.3 Imagen MET de campo claro con una barra de medición de 100 nm mostrando aglomerados de nanopartículas en la película de TZ1.

En la figura 4.2.4 se muestra el microanálisis por EDS en el cual se registran los elementos de la muestra TZ1 en el espectro, se observa que el pico del elemento Ti es mas intenso que el pico correspondiente al Zr, lo cual corresponde a la composición formulada para la película, también se registra el pico correspondiente al O y los picos adicionales, a 7.5 y 8.5, no identificados en el espectro, corresponden al elemento Cu de la rejilla portamuestras.

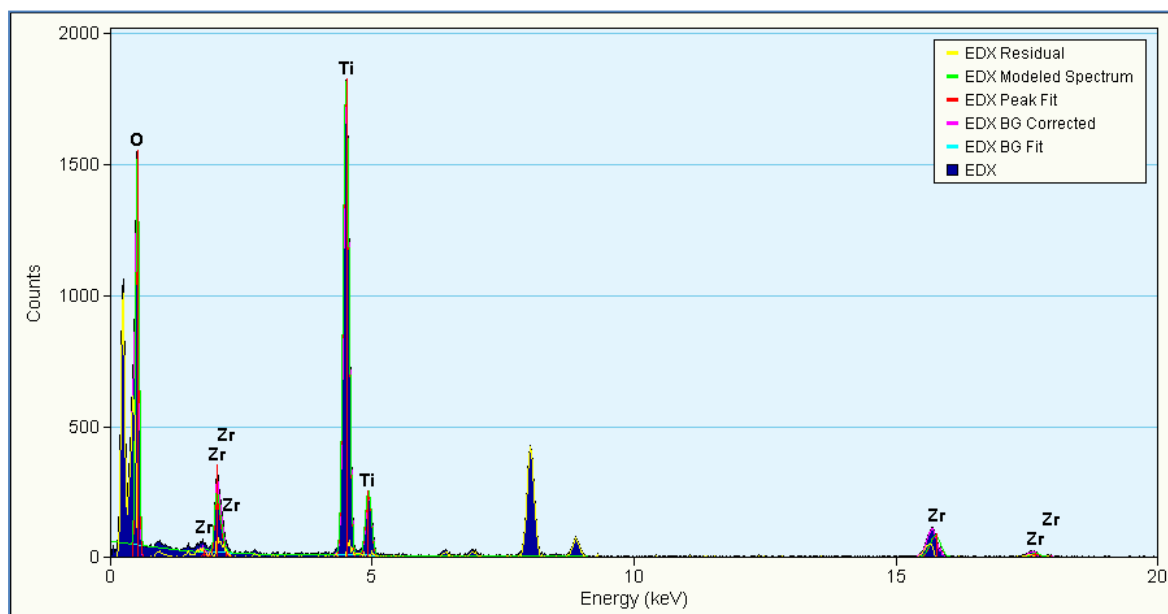


Figura 4.2.4 EDS de la muestra del sistema mixto TZ1 donde se muestra claramente la presencia de Ti, Zr y O.

Caracterización por MET de la muestra Z1.

En la Figura 4.2.5, se presenta una micrografía de la muestra de ZrO<sub>2</sub>, se señalan nanopartículas con un diámetro de 3nm, 4 y 6nm.

La Figura 4.2.6 (A), presenta una imagen de campo claro de la muestra de ZrO<sub>2</sub>, se observan aglomerados de 120 nm formados por nanopartículas de 5 y 2 nm, de acuerdo a la imagen de HRTEM, de la misma zona mostrada en la Figura 4.2.6 (B).

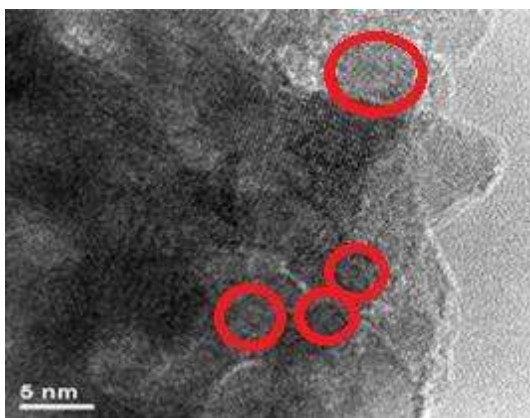


Figura 4.2.5 Imagen de HRTEM de la muestra de Z1 en la que se señala la existencia de partículas nanométricas.

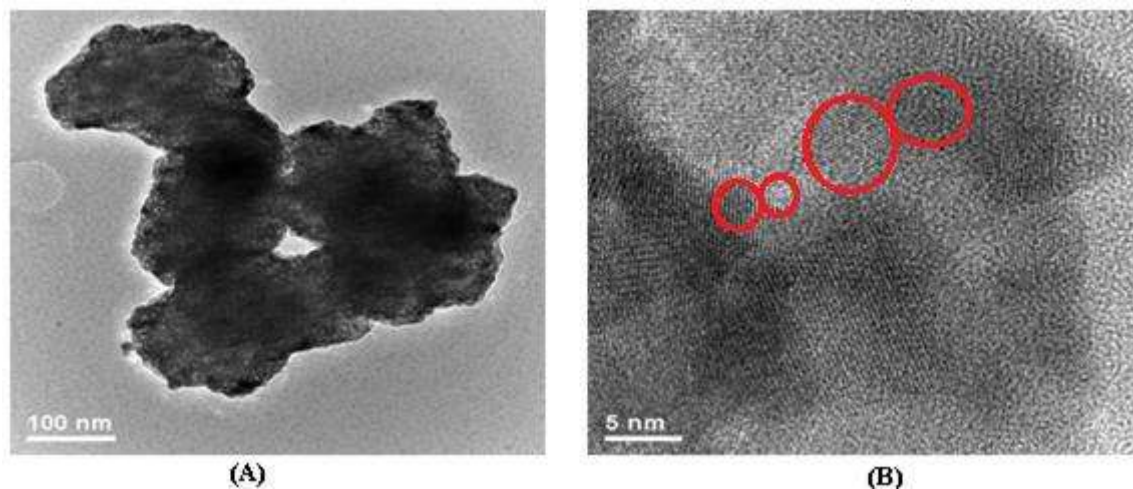


Figura 4.2.6 (A) imagen de campo claro de un fragmento de la película de la muestra de Z1, (B) Imagen de HRTEM de la misma zona



El espectro de energía dispersiva de la muestra de zirconia se presenta en la figura 4.2.7, se detectan los picos característicos del Zr y del O, además se registran los elementos correspondientes al sustrato de vidrio y los picos del Cu de la rejilla.

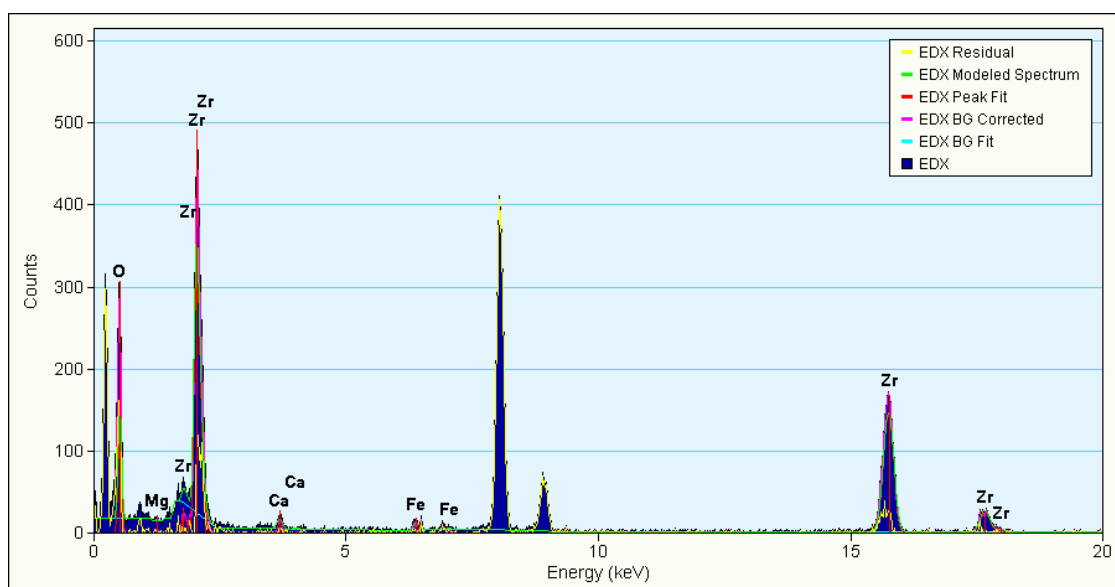


Figura 4.2.7 Espectro de EDS de la muestra Z1.

Con el objeto de identificar la fase presente de zirconia, mediante indexación de la imagen de alta resolución mostrada en la Figura 4.2.8(A), se procedió a hacer un filtrado de la imagen, en la cual fueron medidas con precisión las distancias interplanares de los cristales que componen la muestra, resultando de: 0.29 y 0.26 nm, como se muestra en la figura 4.2.8(B). La Transformada de Fourier de la imagen filtrada, Figura 4.2.8(C), fue entonces indexada, identificándose señales correspondientes a los planos: (011), (112) y (101), con el eje de zona:  $[01\bar{1}]$ , correspondientes a la fase tetragonal de la zirconia de acuerdo a la tarjeta de difracción: 00-050-1089. Este resultado concuerda con el resultado obtenido por Difracción de Rayos X (DRX) para esta muestra, mostrado en la Figura: 4.3.4.

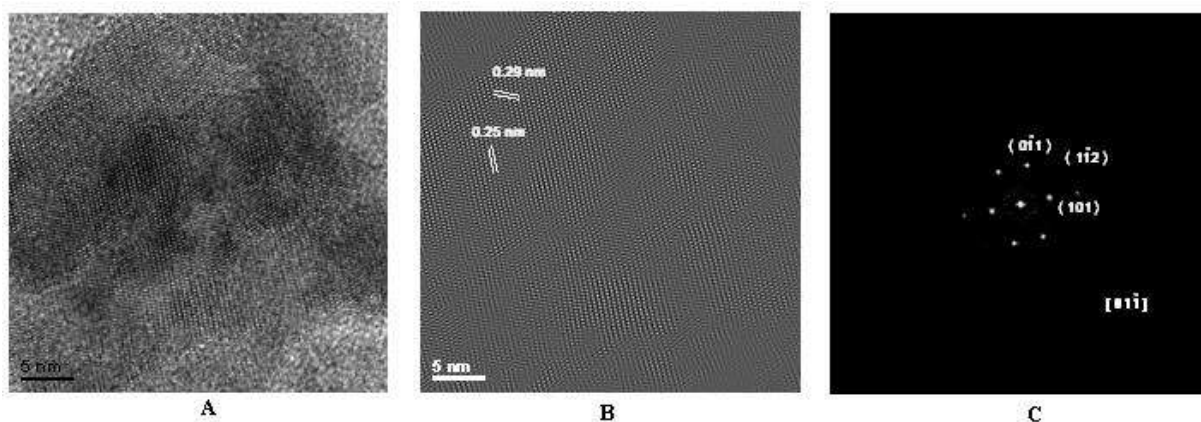


Figura 4.2.8 A) Imagen de HRTEM de Z1. B) Imagen filtrada de la fase  $\text{ZrO}_2$  mostrando distancias interplares de 0.29 y 0.26 nm. C) FFT de la  $\text{ZrO}_2$  mostrando una estructura tetragonal en el eje de zona  $[01\bar{1}]$ .

#### Caracterización por MET de la muestra del T1.

El análisis por MET de la película de Titania pura, nos permite observar una microestructura más fina que la de la película de Zirconia. En la Figura 4.2.9(A), se presenta una imagen de HRTEM de la película de Titania. Con el objeto de identificar la fase presente de titanía, mediante indexación de la imagen de alta resolución mostrada en la figura, se procedió a hacer un filtrado de la imagen, en la cual fueron medidas con precisión las distancias interplanares de los cristales que componen la muestra, resultando de: 0.35 nm, como se muestra en la figura 4.2.9(B). La Transformada de Fourier de la imagen filtrada, Figura 4.2.9(C), fue entonces indexada, identificándose señales correspondientes al plano: (101), correspondiente a la fase tetragonal de la titanía, fase anatasa, de acuerdo a la tarjeta de difracción: 00-021-1272. Este resultado concuerda con el resultado obtenido por DRX, para esta muestra, mostrado en la Figura: 4.3.2.

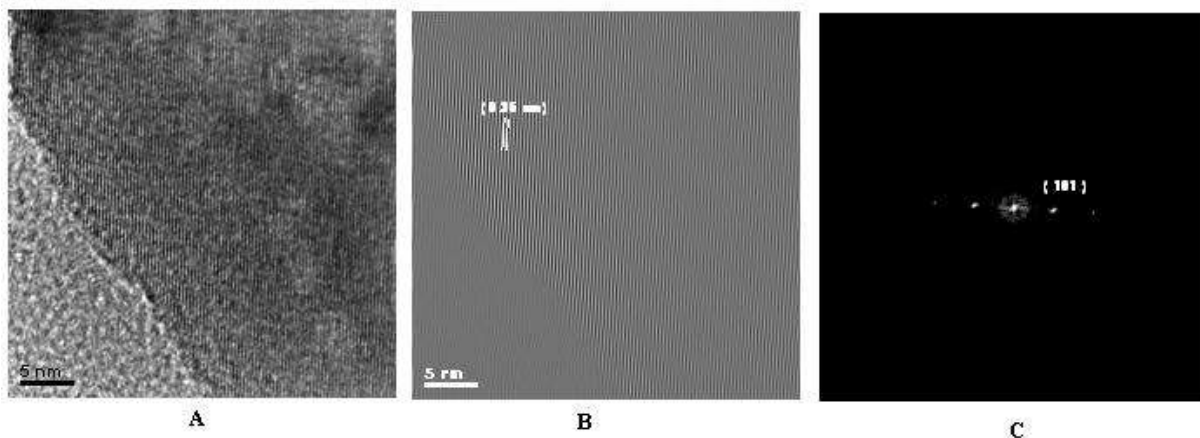


Figura 4.2.9 A) Imagen de HRTEM mostrando la morfología de la película de T1. B) Imagen filtrada de la fase TiO<sub>2</sub> mostrando una distancia interplanar de 0.35 nm. C) FFT de la fase TiO<sub>2</sub> mostrando la indexación del plano (101).

El espectro resultante del análisis por microsonda EDS de esta muestra de titanía se presenta en la Figura 4.2.10, como puede observarse, se obtienen solamente señales correspondientes a los elementos: Ti, O y Cu, lo cual indica la pureza de la película.

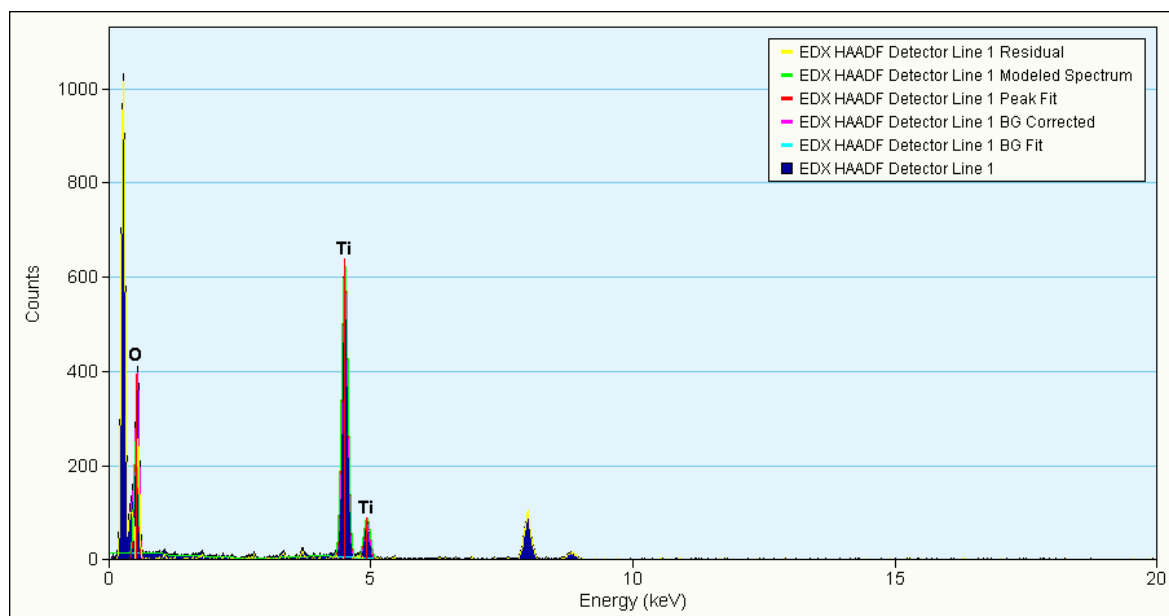


Figura 4.2.10 Espectro de energía dispersiva de la película T1.

### Caracterización por MET de la muestra $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

El análisis por MET de la película de Titania-Zirconia, permite observar una microestructura nanométrica de la película. La Figura 4.2.11(A), presenta una imagen de HRTEM de la película de Titania-Zirconia. Con el objeto de identificar las fases presentes de Titania y Zirconia, mediante indexación de la imagen de alta resolución mostrada en la figura, se procedió a hacer un filtrado de la imagen, en el cual fueron medidas con precisión las distancias interplanares de los cristales que componen la muestra, resultando de: 0.35 nm, para el cristal de Titania y de 0.28 y 0.25 nm, para el cristal de Zirconia, como se muestra en la figura 4.2.11(B). La Transformada de Fourier de la imagen filtrada, Figura 4.2.11(C), fue entonces indexada, identificándose señales correspondientes al plano (101), correspondiente a la fase tetragonal de la titania, fase anatasa, de acuerdo a la tarjeta de difracción: 002-0406. También fue indexado el plano (101), correspondiente a la fase tetragonal de la zirconia, de acuerdo a la tarjeta de difracción: 024-1164. Este resultado concuerda con el resultado obtenido por DRX, para esta muestra, mostrado en la Figura: 4.3.3.

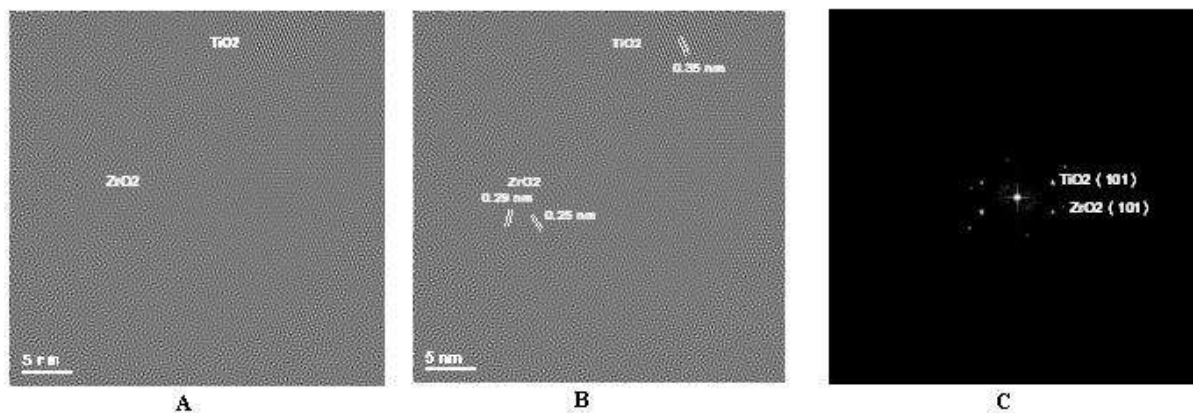


Figura 4.2.11 A) Imagen de HRTEM de una nanopartícula de  $\text{TiO}_2$  y otra de  $\text{ZrO}_2$  con un tamaño de 5 nm de diámetro. B) Imagen filtrada mostrando una distancia interatómica de 0.35 nm para la fase  $\text{TiO}_2$  y de 0.29 y 0.25 nm para la fase de  $\text{ZrO}_2$ . C) FFT de las fases mostrando las frecuencias de la fase  $\text{ZrO}_2$  en el plano (101) y de la fase  $\text{TiO}_2$  en el (101).

### 4.3 Caracterización mediante difracción de rayos X

La caracterización mediante difracción de rayos X se realizó en polvos sintetizados bajo las mismas condiciones de las películas para saber si el fotocatalizador presenta la fase anatasa, la cual es la fase fotocatalíticamente más activa de la TiO<sub>2</sub>.

En las siguientes figuras se presentan los difractogramas que muestran la existencia de la fase anatasa tetragonal en muestras de diferentes concentraciones.

Como puede observarse en el difractograma obtenido para la muestra T1 mostrado en la Figura 4.3.1, se detecta solamente la fase anatasa de la TiO<sub>2</sub>.

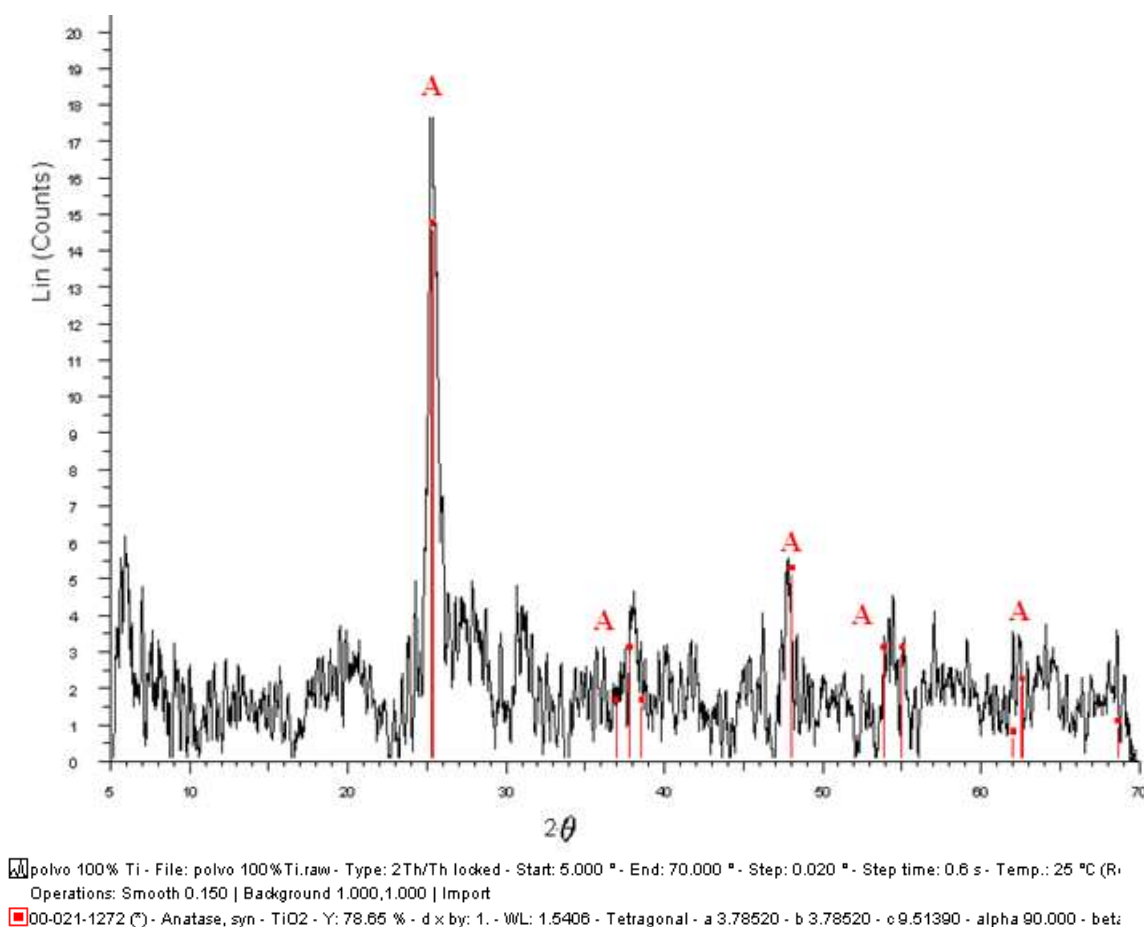


Figura 4.3.1. Difractograma de la muestra de polvo T1

La Figura 4.3.2 muestra el difractograma de la muestra Z1, bajo las condiciones de síntesis y calcinación se obtuvo únicamente la fase tetragonal de la ZrO<sub>2</sub>.

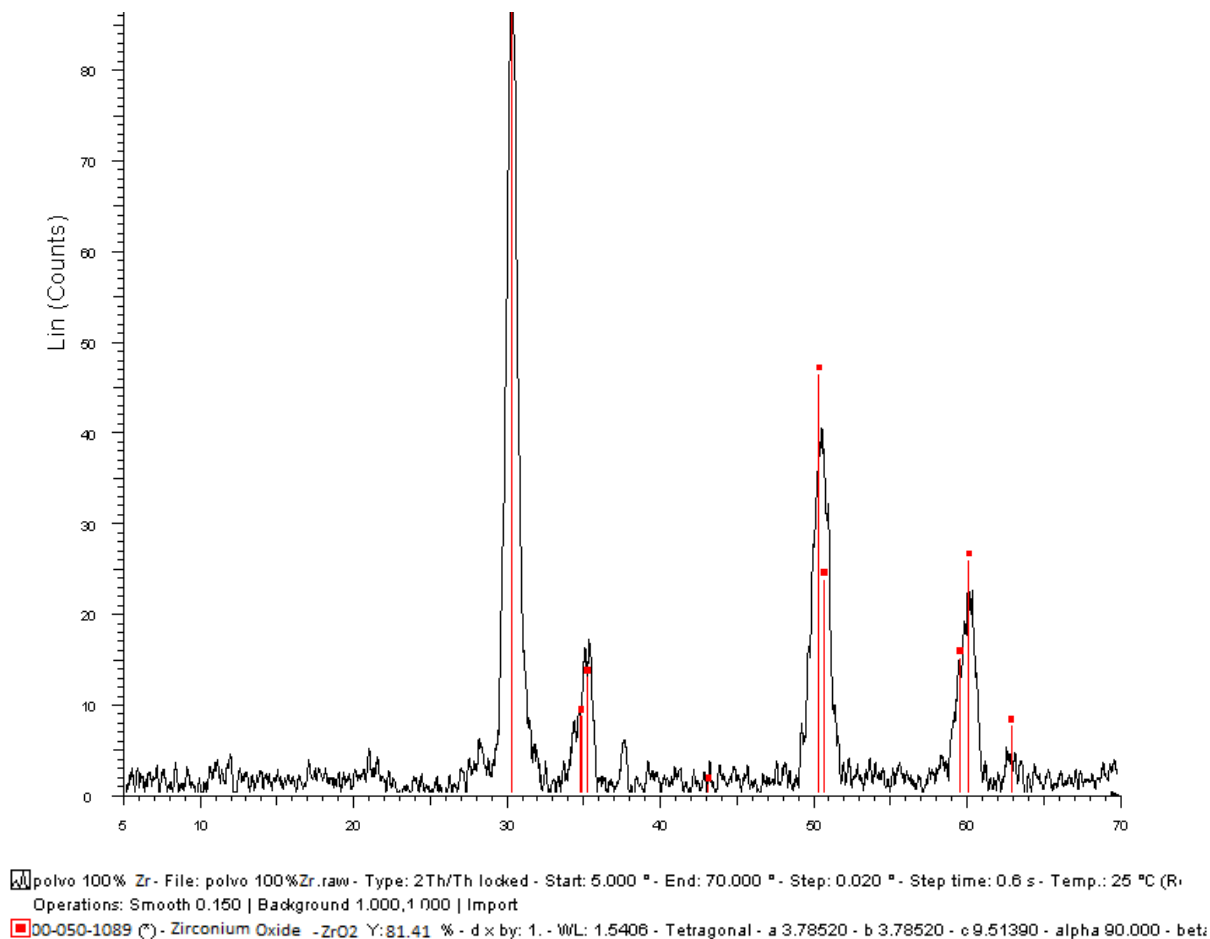


Figura 4.3.2. Difractograma de la muestra Z1

En el caso del sistema mixto TiO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> cuyo difractograma se muestra en la Figura 4.3.3 se obtuvieron principalmente las reflexiones correspondientes a la fase anatasa de la TiO<sub>2</sub> y la fase tetragonal de la ZrO<sub>2</sub>, en menor proporción se registraron también reflexiones correspondientes a la fase cubica de la ZrO<sub>2</sub> y a una fase ortorrómbica resultante de la mezcla de ambos óxidos. Estos resultados indican que la presencia de la TiO<sub>2</sub> no estabiliza la fase tetragonal de la ZrO<sub>2</sub> favoreciendo la formación de cierta cantidad de fase cúbica y además

que ambos óxidos se combinan bajo las condiciones de síntesis para formar una nueva fase mixta ortorrómbica.

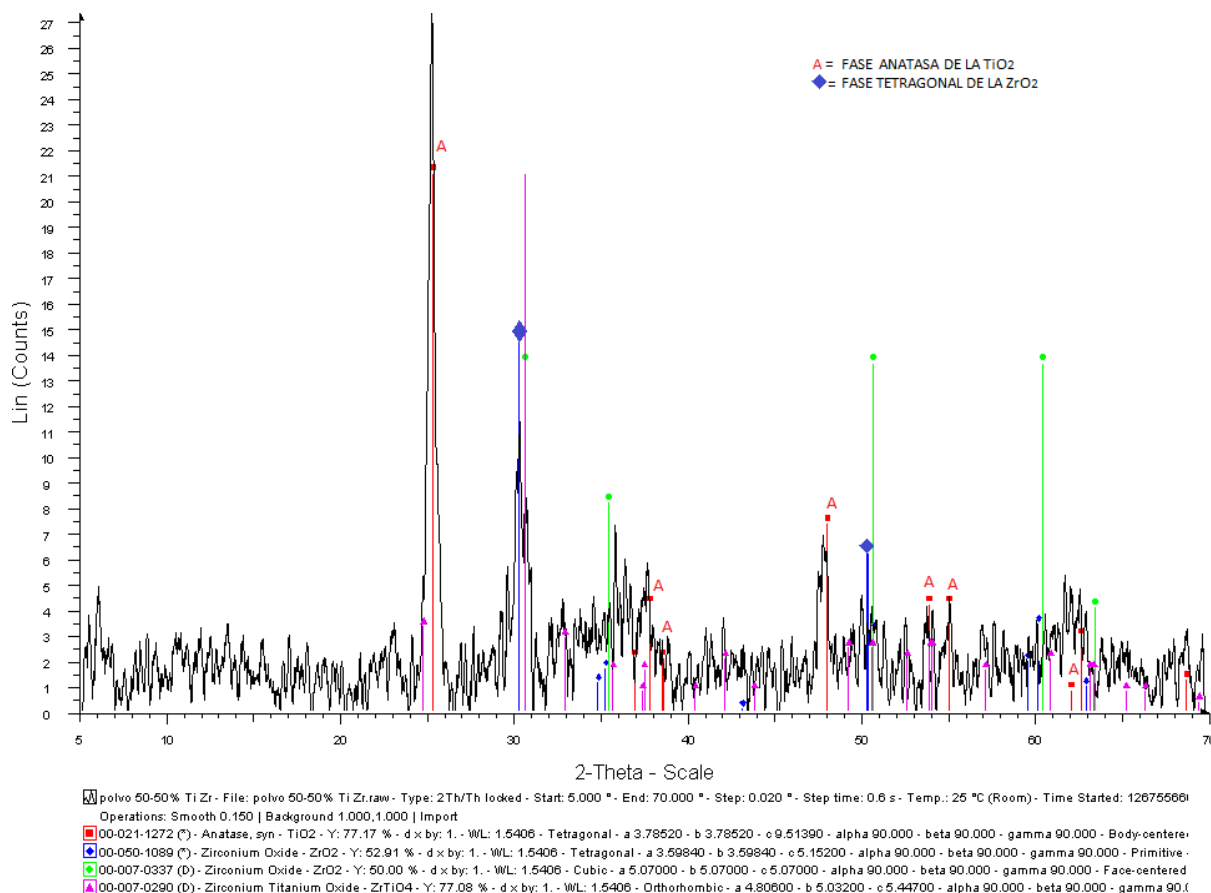


Figura 4.3.3. Difractograma de la muestra TZ5. Se muestra la señal de la anatasa A

Además de haber realizado la difracción de rayos X en polvos se realizó la difracción de rayos X en la película TZ1 para la identificación de las fases presentes. Este difractograma se muestra en la Figura 4.3.4. Las fases detectadas en la película fueron principalmente anatasa y el óxido de Zr en fase tetragonal es detectado por una señal muy débil en el difractograma debido a que en esta muestra el contenido de  $\text{ZrO}_2$  formulado es solo el 10 % lo cual está dentro del límite mínimo de detección del equipo de difracción de rayos X utilizado. Las demás fases detectadas corresponden al sustrato de vidrio Corning que es un vidrio

Borosilicato. Estas fases son: sílice en fase cúbica, silicato de calcio, silicato de aluminato de calcio, gelenita y óxido sódico potásico de hierro en dos fases. Este resultado te muestra nuevamente la pureza de la película.



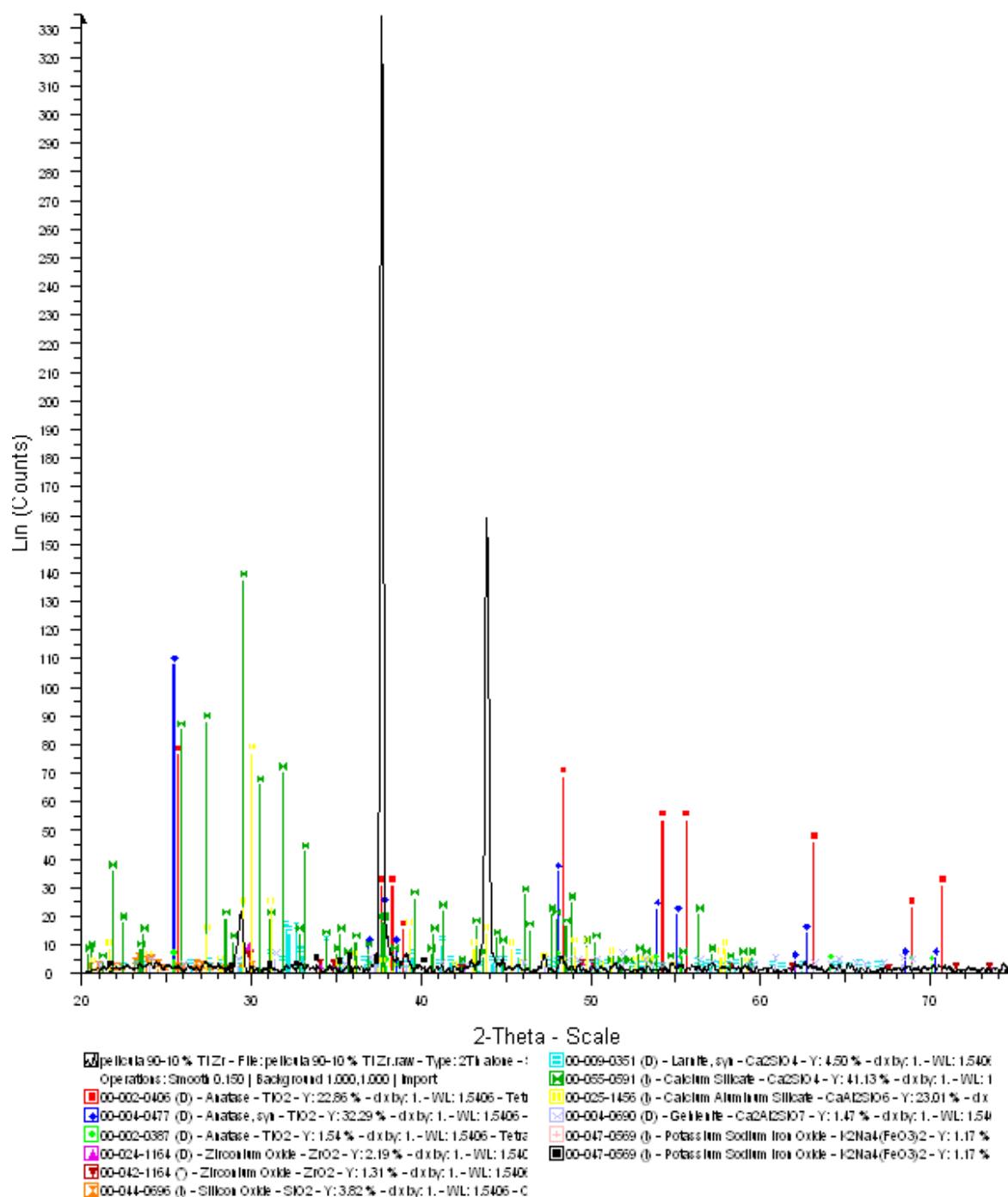


Figura 4.3.4. Difractograma de la muestra TZ1 donde se aprecia la presencia de anatasa A

La anatasa es la especie de mayor interés en el aspecto fotocatalítico, por lo tanto, el tratamiento térmico propuesto fue adecuado.

#### 4.4 Caracterización por microscopia de Fuerza Atómica (MFA)

Por medio de MFA se obtienen imágenes en las que se puede observar el acomodo de las partículas y también se determina la rugosidad de las películas. Este análisis fue realizado solamente para la muestra TZ1.

En la figura 4.4.1 se presenta una imagen de MFA en 3-D, la zona escaneada es de  $1\mu\text{m}^2$ , se observa que la película recubre homogéneamente el sustrato y que no presenta discontinuidades ni fracturas. La película está constituida por aglomerados de nanopartículas compactamente empaçados que estructuran la película, estos aglomerados presentan un diámetro promedio de  $0.1\mu\text{m}$ .

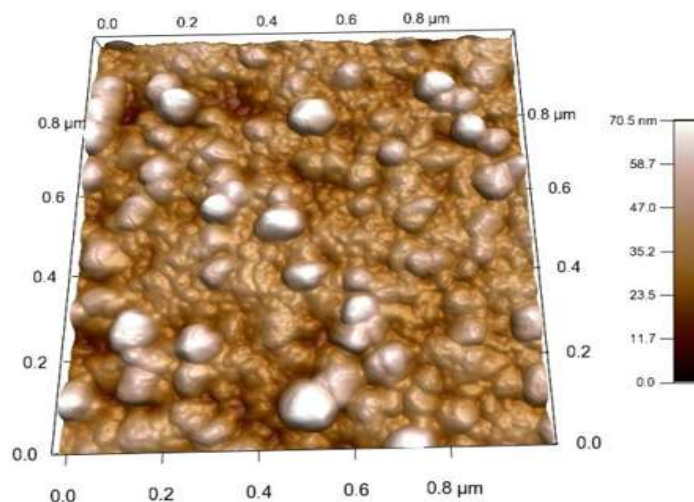


Figura 4.4.1 Imagen de MFA en 3-D de la película TZ1.

La zona oscura representa la profundidad máxima y la zona clara la altura máxima de la película que como puede observarse es de 70.5 nm.

La Figura 4.4.2 presenta una imagen de MFA en modo tapping de la zona más delgada de la película, con una zona de barrido de  $25\mu\text{m}^2$ , se observa claramente la forma esférica de los aglomerados de nanopartículas, en la zona observada, la altura máxima es solo de 30 nm.

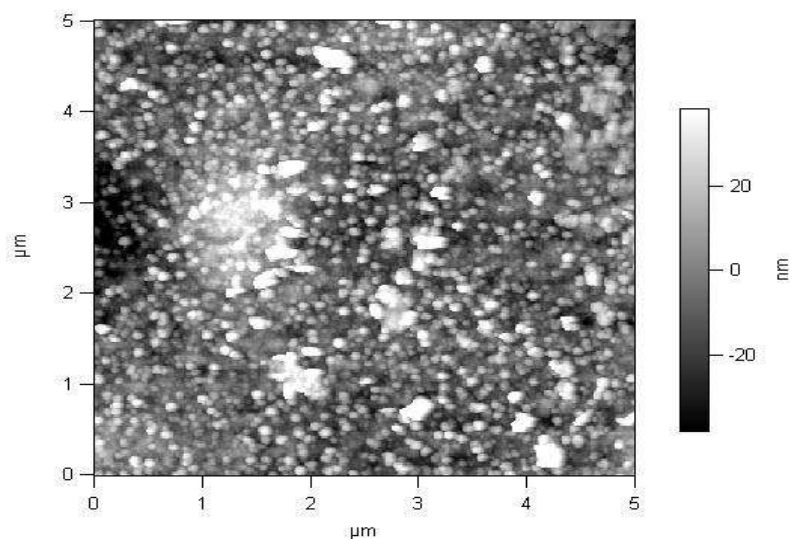


Figura 4.4.2 Imagen de MFA modo tapping TZ1 de la película en una zona de  $5 \times 5 \mu\text{m}$ .

La imagen de MFA en 3-D de la película TZ1, con una zona de barrido de  $25 \mu\text{m}^2$ , mostrada en la Figura 4.4.3, presenta una altura máxima de 96 nm. En esta zona los aglomerados son más finos con un diámetro medio de  $0.1 \mu\text{m}$ . La imagen en modo tapping de la misma zona de barrido, Figura 4.4.4, presenta una morfología un poco diferente y más fina, con aglomerados menos esféricos con una rugosidad de 110 deg.

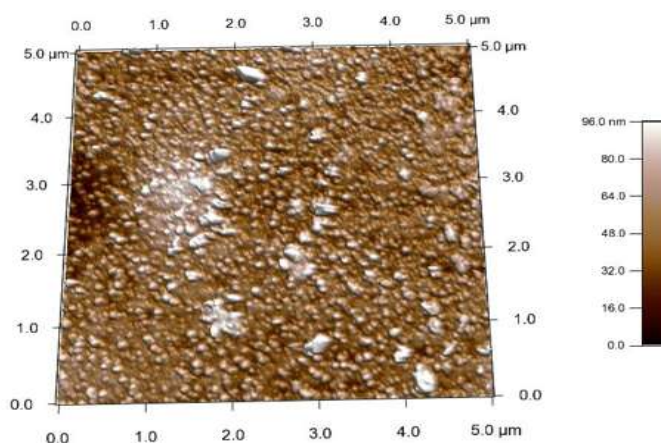


Figura 4.4.3 Imagen de MFA en 3-D de la película TZ1.

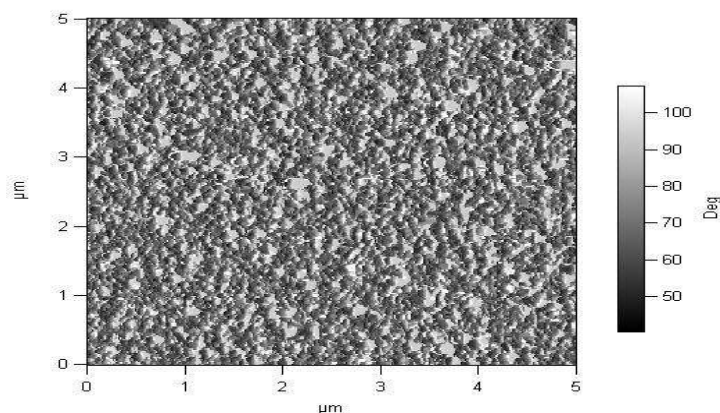


Figura 4.4.4 Imagen de MFA modo tapping TZ1 de la película en una zona de 5x5 μm.

Las figuras 4.4.5 y 4.4.6 corresponden también a la muestra de composición TZ1, La primera es una imagen en 3-D con un barrido de  $1 \mu\text{m}^2$ . Esta película presenta una altura máxima de 153.6 nm y su morfología es en agregados esféricos con un diámetro promedio de  $0.1 \mu\text{m}$ . La película mostrada en la imagen de MFA en 3-D (Figura 4.4.6), presenta una altura máxima de solo 38.6 nm, lo que indica que es sumamente delgada, presentando un diámetro promedio de aglomerado de  $0.1 \mu\text{m}$ .

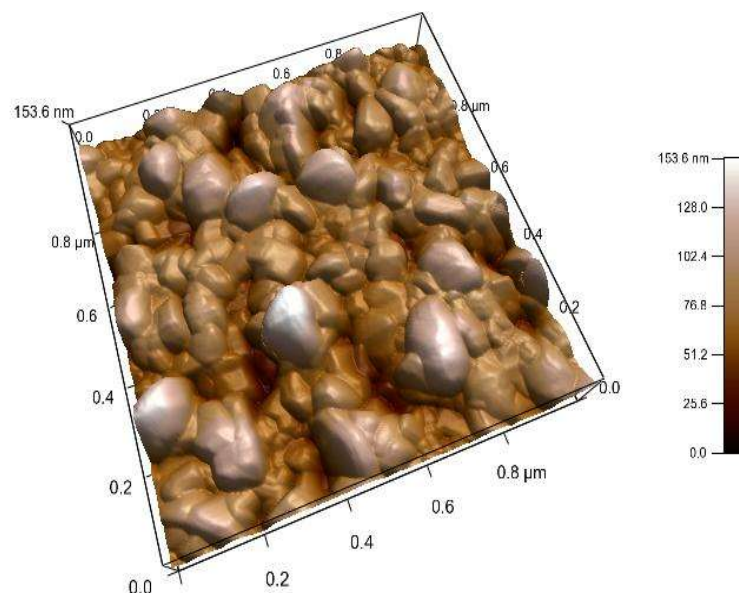


Figura 4.4.5 Imagen de MFA en 3-D de la película TZ1 con una altura máxima de 153.6 nm.

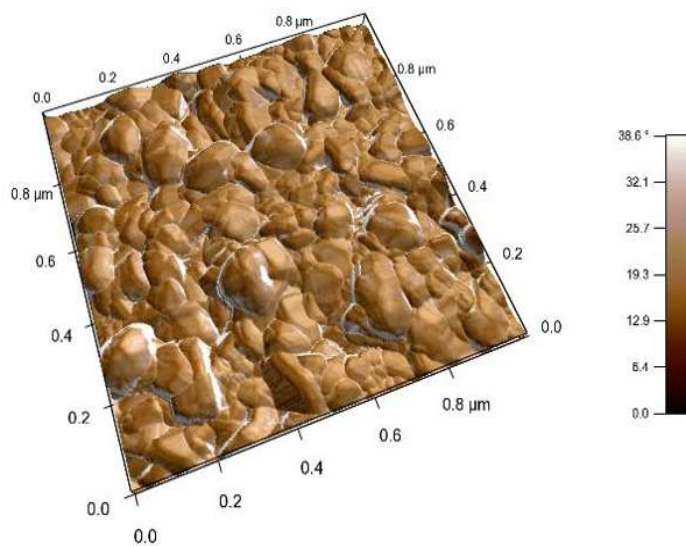


Figura 4.4.6 Imagen de MFA en 3-D de la película TZ1 con una altura máxima de 38.6 nm.

Las muestras que se utilizaron para esta caracterización fueron dos películas diferentes pero con la misma concentración TZ1. En estas imágenes se observa una morfología uniforme y

de todas las muestras, la altura máxima fue de 153.6 nm y la mínima altura obtenida fue de 38.6 nm.

#### 4.5 Área Superficial específica (BET)

Para la determinación del área superficial del fotocatalizador se empleó la siguiente fórmula:

$$S_T = \frac{1188.46}{T} \frac{A}{A_{cal}} V_{cal} \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)$$

Donde:

$S_T$  = área superficial total

1188.46 = factor que está en función del número de Avogadro, de la constante de los gases ideales ( $R \text{ ml atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), la presión atmosférica (atm) y del área de la sección transversal de una molécula de adsorbato ( $N_2$ ), y cuyas unidades son  $\text{m}^2\text{K}$

T = Temperatura ( $^{\circ}\text{K}$ )

A = Área del pico de desorción de la muestra.

$A_{cal}$  = Área del pico de la señal de calibración.

$V_{cal}$  = Volumen de gas utilizado para la calibración (ml)

$P/P_0$  = Presión parcial del gas adsorbido.

Ahora, el área superficial específica estará dada por:

$$S = \frac{S_T}{w}$$

donde:

w = peso de la muestra, gr

Los datos del área del pico para cada muestra son determinados a partir de los valores de desorción con respecto a la calibración que proporciona el analizador. Se calculó el área superficial para dos muestras la primera con el de Z1 ; y la segunda TZ5.

Cálculos para la muestra de Z1 (muestra 1):

$$w = 0.0886 \text{ gr}$$

$$A = 908$$

$$A_{cal} = 880$$

$$V_{\text{cal}} = 1.25 \text{ ml}$$

$$T = 20^\circ \text{C} = 293^\circ \text{K}$$

$$S_T = \frac{1188.46}{293} \left( \frac{908}{880} \right) (1.25) (1 - 0.2)$$

$$S_T = 4.1852 \text{ m}^2$$

Ahora, sustituyendo en la ecuación del área superficial específica obtenemos:

$$S = \frac{4.1852}{0.0886}$$

$$S = 47.2374 \text{ m}^2/\text{g}$$

Cálculos para la muestra con TZ5 (muestra 2):

$$w = 0.0310 \text{ gr}$$

$$A = 979$$

$$A_{\text{cal}} = 1027$$

$$V_{\text{cal}} = 1.5 \text{ ml}$$

$$T = 20^\circ \text{C} = 293^\circ \text{K}$$

$$S_T = \frac{1188.46}{293} \left( \frac{979}{1027} \right) (1.5) (1 - 0.2)$$

$$S_T = 4.6399 \text{ m}^2$$

Ahora, sustituyendo en la ecuación del área superficial específica obtenemos:

$$S = \frac{4.6399 \text{ m}^2}{0.0310 \text{ g}}$$

$$S = 149.6748 \text{ m}^2/\text{g}$$

	Area Superficial (S) (m <sup>2</sup> /g)
<b>Muestra 1</b>	47.2374
<b>Muestra 2</b>	149.6748

#### 4.6 Prueba de actividad fotocatalítica

Para la prueba de actividad fotocatalítica se utilizó el sistema de reacción ilustrado en la Figura 3.2. Se trata de una caja cerrada en la cual se coloca la solución acuosa del azul de metileno y el fotocatalizador de TiO<sub>2</sub> dopado con ZrO<sub>2</sub>. Primero se prepara una solución que contiene 200 ml a una concentración de 10 mg / L de azul de metileno, a esta solución se le agrega 0.2 g de la muestra TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, se agita durante 30 minutos sin el uso de la luz ultravioleta, esto con el fin de asegurar que se alcance un balance de absorbancia en la superficie del catalizador. Después la solución fue radiada con luz UV y se inicio la alimentación de aire comprimido al sistema de reacción. Las muestras se tomaron a intervalos de 1, 2 y 3 hrs, las cuales fueron analizadas en el espectrómetro UV-Vis. La muestra tomada se colocó en una celda para espectrómetro de aproximadamente 5 ml de capacidad y colocada en el porta muestra de dicho equipo. Para la realización de esta prueba fue necesario tomar en cuenta los siguientes datos:

1. Brecha de energía para la anatasa es igual a 3.2 eV, y de acuerdo con lo mencionado anteriormente en lo relativo a la energía de fotoexcitación, es necesario suministrar un



flujo de electrones alto, lo cual se logra a una longitud de onda menor de 390 nm en la región ultravioleta.

2. La mayor absorbancia para el azul de metileno en la región visible (700- 400 nm) se tiene en un rango de 600 – 690nm. Para hacer el seguimiento de la reacción se preparó una curva de calibración variando la concentración de azul de metileno, la cual además, se utilizó para dar un seguimiento de la reacción (Figura 4.5.1)

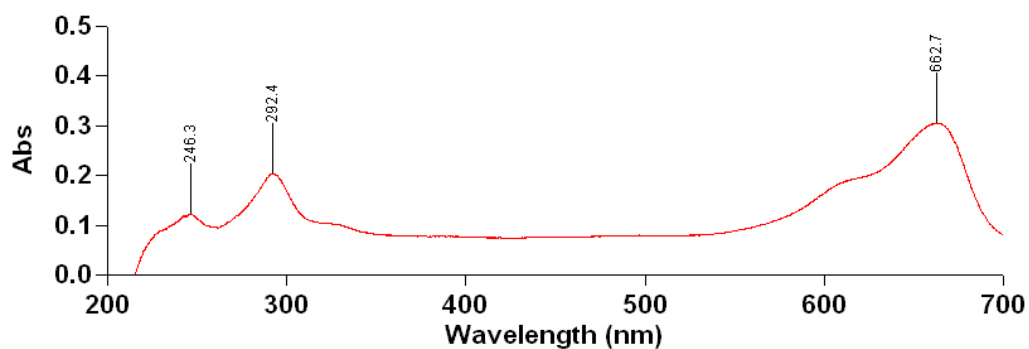


Figura 4.6.1 En esta figura se puede observar que el mayor valor de absorbancia se tiene a una longitud de onda de 664nm.

Haciendo uso de este valor (664 nm), los datos de absorbancia obtenida para cada concentración se describen en la Tabla 4.5.1.

**Tabla 4.6.1** Datos de absorbancia/concentración

Concentration mg/L	Absorbancia
2.0	0.3034
3.0	0.2462
5.0	0.4905
7.0	0.8159
10.0	1.1097
15.0	1.5969
20.0	2.0900

La tendencia de los datos tomados de la Tabla 4.5.1 se muestra en la Figura 4.5.2

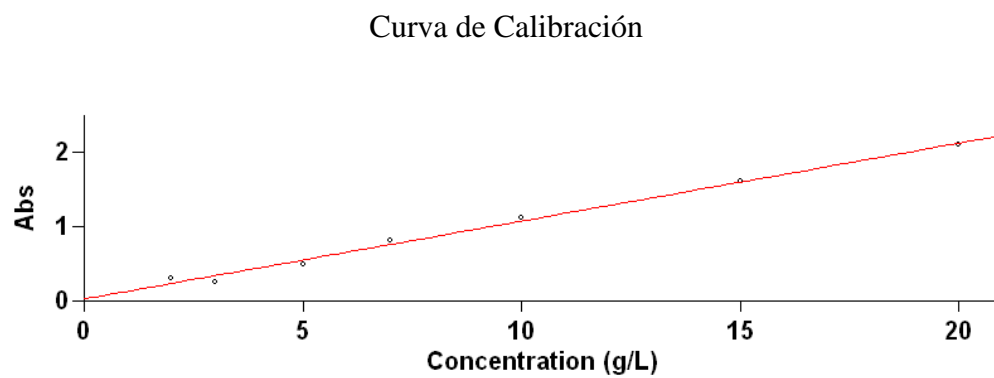


Figura 4.5.2. Curva de Calibración

#### 4.7 Prueba de degradación del azul de metileno

Resultados obtenidos en el laboratorio del Instituto de Ciencias Fisico-Matemáticas UMSNH, en el espectrofotómetro de la marca Cary 50 conc. UV para la degradación del azul de metileno con las muestras obtenidas.

**Tabla 4.7.1** Resultados de la prueba de degradación de azul de metileno

Muestra	Tiempo	Concentracion g/L	Absorbancia	% Degradacion
ZrO <sub>2</sub>	0,5	2,1	0.2497	33
ZrO <sub>2</sub>	1	2,4	0.2806	35
ZrO <sub>2</sub>	3	2,6	0.2957	36
ZrO <sub>2</sub>	5	2,6	0.3023	36
TiO <sub>2</sub>	0,5	2,9	0.3337	57
TiO <sub>2</sub>	1	3,6	0.4064	58
TiO <sub>2</sub>	3	4,2	0.4696	64
TiO <sub>2</sub>	5	4,3	0.4765	71
TiO <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub>	0,5	7,4	0,794	74
TiO <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub>	1	7,4	0.7946	74
TiO <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub>	3	7,5	0.8049	76
TiO <sub>2</sub> - ZrO <sub>2</sub>	5	7,7	0.8303	79

Los datos de degradación fueron graficados y se presentan en las Figura 4.6.2, como puede observarse, el sistema mixto TZ1 fue el que mejor comportamiento registró alcanzando un 79% de degradación de azul de metileno cómo valor máximo en 6 horas de reacción.

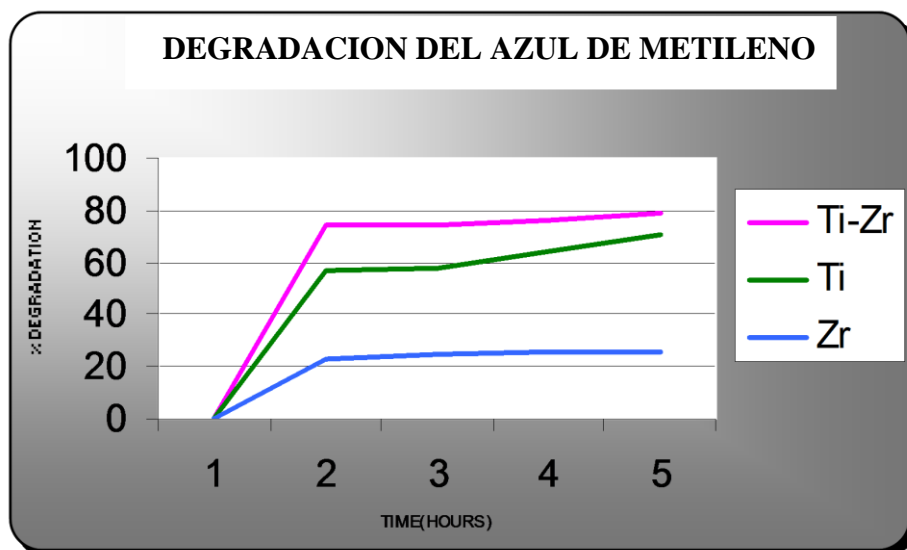


Figura 4.7.1 Resultados de degradación del azul de metileno por los diferentes sistemas estudiados.

## 5. CONCLUSIONES

En este trabajo, se logró desarrollar un método adecuado para la depositación satisfactoria de películas de los sistemas: TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y del sistema mixto TiO<sub>2</sub>- ZrO<sub>2</sub> sobre vidrio Corning por el método mixto de Depositación por Sputtering y Depositación electroforética. La depositación de estos sistemas sin contaminantes, se comprobó mediante análisis por microsonda electrónica EDS. En los espectros de EDS aparecen solo las señales de los elementos formulados de cada muestra.

Con las caracterizaciones por las diferentes microscopias se obtuvo la morfología de las películas, con una distribución nanométrica y uniforme con diversos tamaños de aglomerados de nanopartículas. La caracterización por difracción de rayos X, mostró la existencia de la fase tetragonal de la titania, la fase anatasa en las muestras de TiO<sub>2</sub> pura y en las dopadas con ZrO<sub>2</sub>. Esta especie o fase es de gran interés, ya que es la fase fotocatalíticamente más activa de la TiO<sub>2</sub>, por lo tanto, el tratamiento térmico propuesto fue el adecuado para la obtención de esta fase.

El porcentaje de degradación máximo obtenido fue de 79% en un lapso de 6 horas con luz UV-vis a temperatura ambiente, para el sistema mixto de TiO<sub>2</sub>- ZrO<sub>2</sub>. Por lo que se puede afirmar que se logró una degradación alta con respecto a las reportadas por otros autores, y se concluye que el efecto de la adición de ZrO<sub>2</sub> resultó ser benéfico para la actividad fotocatalítica de la TiO<sub>2</sub> en fase anatasa.

Los resultados obtenidos nos permiten recomendar el sistema de fotocatalizadores compuesto por TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> para su aplicación en la degradación de compuestos orgánicos.

La obtención de óxidos mixtos de TiO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> en películas sobre un vidrio tiene gran importancia para su uso en aplicaciones específicas como en la eliminación de contaminantes sobre toda su superficie y puede ser ampliamente utilizado en vidrios de autolimpieza para hospitales, laboratorios o lugares de aislamiento esterilizados o que requieren evitar los contaminantes orgánicos (mesas de operación o instrumentos quirúrgicos).

---

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J.M.Herman.Heterogeneous photocatalysis:state of the art and present applications Topics in Catalysis Vol.34,May 2005.
- [2] William Alejandro Laguna Cabezas, Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea. Documento disponible en [www.monografias.com](http://www.monografias.com).
- [3] Andrew Mills, George Hill, Matthew Crow and Stephanie Hodgen, Thick Titania Films for Semiconductor Photocatalysis, Journal of Applied Electrochemistry (2005).
- [4] Síntesis y caracterización de catalizadores mesoporosos de óxidos mixtos de ZrO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> . M.Lorena García Benjume. Instituto de Investigaciones Metalurgicas,UMSNH (2005).
- [5] J.M.Herman,H Courbun, J. Disdier and M.N. Mozzanega and P. Pichat in:Studies in Surface Science Catalysis, Vol.59, Elsevier, Amsterdam, 1990, p.675.
- [6] P. Pichat, J.M. Herman, H. Courbun, J. Disdier and M.N. Mozzanega, Cand. J. Chem. Eng. 60 (1982) 27.
- [7] W. Mu, J.M. Herman and P. Pichat, Catal. Left. 3 (1989) 73
- [8] J.M. Herman, W. Mu, and P. Pichat, in: Studies Surface Science Catalysis, Vol. 55, (Elsevier,Amsterdam,1990), p. 405.
- [9] M. Kaneko and I. Okura (Eds.). Photocatalysis: Science and Technology, Kodansha and Springer, p. 24, 32-33, 157-159.

- [10] Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Documento disponible en: <http://www.cnea.gov.ar/cyted/default.htm>. Cyted, Ciencia y Tecnología Para El Desarrollo. Corporación Iberoamericana, 2003.
- [11] Peiró Muñoz y Ana M. Nuevas Aportaciones al Desarrollo de Metodologías en Química Verde. Eliminación Fotocatalítica de Contaminantes Fenólicos – Preparación de Fotocatalizadores Mediante Procesos Químicos Suaves [Tesis Doctoral, Unitat de Química Física], WA: Universidad Autónoma de Barcelona. Enero de 2003.
- [12] Raymond E. Kirk y Donald F. Othmer. Enciclopedia de Tecnología Química Tomo 15, Ed. Hispanoamericana.
- [13] K. Tanaka, M. F. V. Capule, T. Hisanaga. Chem. Phys. Left., 187, 74 (1991).
- [14] U. Diebold. The Surface Science of Titanium Dioxide, Surface Science Rep., 48 [5-8] 53-229 (2003).
- [15] Wei Liu, Aipi Chen, JiaPing Lin, N. Zhiming Dai, Wei Qiu, Wei Liu and MengQin Zhu. Controllable Crystalline Nano-TiO<sub>2</sub> by Homogeneous Hydrolysis with Toluene-Sulfonic Acid. J. Am. Ceram. Soc. 88 [1] 168-171 (2005) [2].
- [16] Sun-Jae Kim, Soon- Dong Park, Yong Hwan Jeong and Sung Park. Homogeneous Precipitation of TiO<sub>2</sub> Ultrafine Powders from Aqueous TiOCl<sub>2</sub> Solution. J. Am. Ceram. Soc. 82 [4] 927-32 (1999).
- [17] Ki Chang Song and Sotiris E. Pratsisni Control of Phase and Pore Structure of Titania Powders using HCl and NH<sub>4</sub>OH Catalysis. J. Am. Ceram. Soc. 84 [1] 92-98 (2001).

- [18] Pelagia I. Gouma and Michael J. Mills. Anatasa-to-Rutile Transformation in Titania Powders. *J. Am. Ceram. Soc.* 84 [3] 619-22 (2001).
- [19] Sara Baldassari and Sridhar Komarneni, Emilia Mariani and Carla Villa. Rapid Microwave-Hydrothermal Synthesis of Anatasa to Form of Titanium Dioxide. *J. Am. Ceram. Soc.* 88 [1] 168-171 (2005).
- [20] H. Cheng, J. Ma. Z. Zhao and L. Qi. Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particle. *Chem. Mater.*, 7 [4] 663-71 (1995).
- [21] Hong Kyu, Do Kyun Kim and Chong Hee Kim. Effect of Solvent on Titania Particle Formation and Morphology in Thermal Hydrolisis of TiCl<sub>4</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.* 86 [3] 743-49 (1997).
- [22] Juan Yang, Sen Mei and José M. F. Ferreira. Hydrothermal Synthesis of Nanosized Titania Powder: Influence of Tetraalkyl Ammonium Hydroxides on Particle Characteristics. *J. Am. Ceram. Soc.* 84 [8] 1696-702 (2001).
- [23] Churl Hee Cho, Do Kyung Kim y Do Hyeong Kim. Photocatalytic Activity of Monodispersed Spherical TiO<sub>2</sub> Particles with Different Crystallization Routes. *J. Am. Ceram. Soc.* 86 [7] 1138-45 (2003).
- [24] Petr Kluson, Hana Luskova, Libor Cervený, Jana Klisakova, Tomas Cajthaml. Partial Photocatalytic Oxidation of Ciclopentene over Titanium (IV Oxide). *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical* 242(2005) 62-67.
- [25] Qiaorong Sheng, Shuai Yuang, Jinlong Zhang y Feng Chen. Synthesis of Mesoporous Titania with High Photocatalytic Activity by nanocrystalline Particle Assembly. *Microporous Materials* 87 (2006) 177-184.



[26] Brian R. Sundlof, Chase R. Perry, William M. Carty, Eric H. Klingenberg and Lisa A. Schultz, Additive Interactions in Ceramic Processing. American Ceramic Society Bulletin, Oct. (2000) p. 67.

[27] Microscopía Electrónica, documento disponible en:  
[www.biologia.edu.ar/microscopia/meb.htm](http://www.biologia.edu.ar/microscopia/meb.htm).

[28] B. D. Cullity. Elements of X-Ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing Company Inc. (1967).

[29] Area Superficial, documento disponible en:  
[www.tdr.cecsa.es/TESIS\\_UC/AVAILABLE/TDR1026105//2de5.VKcap2.pdf](http://www.tdr.cecsa.es/TESIS_UC/AVAILABLE/TDR1026105//2de5.VKcap2.pdf) , p. 76.

[30] Contaminación, documento disponible en: [www.monografias.com/trabajos12/conta](http://www.monografias.com/trabajos12/conta) .

[31] La Contaminación en la industria textil. Documento disponible en:  
[www.monografias.com/trabajos16/contaminación-textil](http://www.monografias.com/trabajos16/contaminación-textil) .

[32] Regina F. P. M . Moreira, Humberto José, Nivaldo C. Kunhnen, Angelina M. de L. Phillips, Ticiane S. Pokrywiecki and Gercino Cesconetto Neto. Environmental view of teaching about heterogeneous catalysis: An undergraduated laboratory experiment direct towards the remediation of water contaminated with methylene blue. Documento disponible en:  
[www.hottops.com/regeq11/regina](http://www.hottops.com/regeq11/regina) .

[33] Kazuhiro Akiyama, Nosho Toyama, Kazuyoshi Muraoka and Makoto Tsunashima. Configurational Observation of Titanium Dioxide Pigment Particles. J. Am. Ceram. Soc. 81 [4] 1071-73 (1998).

[34] Roberto J. Candal, Juan Rodríguez, Gerardo Colón, Silva Gelover, Elena Vigil Santos , Antonio Jimenez González y Miguel A. Blesa. Materiales para Fotocatálisis y Electrocatálisis.

[35] Taicheng An, Guiying Li, Ya Xiong, Xihai Zhu, Hengtai Xing and Guoguang Liu. Photoelectromechanical Degradation of Methylene Blue with nano TiO<sub>2</sub> under high Potential Bias. Mater. Phys. Mech. [4] 101-106 (2001).

[36] Julio Eduardo Valladares. Fotocatalizadores y Energía Solar en la Detoxificación de Aguas Contaminadas: Aplicaciones Potenciales, (ITESM), documento disponible en: [www.transferencia.mty.itesm.mx/transferencia44/eli-05.htm](http://www.transferencia.mty.itesm.mx/transferencia44/eli-05.htm)

[37] The effect of synthesis parameters in the production of Titania nanostructured spherical aggregates

M. L. García-Benjume, M. I. Espitia-Cabrera, M. E. Contreras-García

Journal of Ceramic Processing Research, Hanyang University.

Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 11, No. 2, (2010/04/30) pp. 198-203 (2010)

[38] Biocide Activity of TiO<sub>2</sub> nanostructured films

E. Barajas-Ledesma, M.L. García-Benjume, I. Espitia-Cabrera, A. Bravo-Patiño, M.E. Contreras-García

Journal of Nano Research Vol. 9 (2010) pp 17-24

[39] “Photocatalytic activity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped TiO<sub>2</sub> thin films activated with visible light on the bacteria E.coli”

E. Barajas-Ledesma, M. L. García- Benjume, I. Espitia-Cabrera, A. Bravo-Patiño, F.J. Espinoza-Beltrán, J. Mostaghimi, M. E. Contreras-García.

J. of Materials Science and Engineering B 174(2010)74-79

[40] “Determination of the band gap of TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films as a function of the processing parameters”

E. Barajas-Ledesma., M.L. García-Benjume, I. Espitia-Cabrera, M. Ortiz-Gutiérrez , F. J. Espinosa-Beltrán, M. E Contreras-García.

J. of Materials Science and Engineering B 174(2010)71-73

### **Artículos Publicados en Extenso 2010**

1.- “Caracterización Nanoestructural de Películas Delgadas de TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>”

E.F. García –Soto, A. Medina-Flores, I. Espitia-Cabrera, M. E. Contreras-García

7 ° Foro de Ingeniería e Investigación de Materiales

Foro de Ingeniería e Investigación de Materiales VoL, 7 (2010) 127-131

Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH, Morelia, MEXICO

ISBN 970-9798-06-5