



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE INGENIERÍA
DOCTORADO INDIVIDUALIZADO EN CIENCIAS
DE LA INGENIERÍA



***DEGRADACIÓN DE FENOLES EN UN REACTOR SOLAR
EMPLEANDO NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANIO DOPADO
SOPORTADAS SOBRE SÓLIDOS FOTÓNICOS.***

Tesis presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería

Autor: Lic. Keyla M. Fuentes F.

Comité doctoral: Dr. Paulino Betancourt (Director)

Dr. Joaquín L. Brito

Dra. Olglioly Domínguez

Caracas, Julio 2014.



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE INGENIERÍA
COMISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO.

VEREDICTO

Quienes suscriben, Miembros del Jurado designado por el Consejo de la Facultad de Ingeniería y por el Consejo de Estudios de Postgrado de la Universidad Central de Venezuela, para examinar la Tesis Doctoral, presentada por la Lic. Keyla M. Fuentes Flores, portadora de la Cédula de Identidad 16.023.360, bajo el título, **“DEGRADACIÓN DE FENÓLES EN UN REACTOR SOLAR EMPLEANDO NANOPARTÍCULAS DE OXIDO DE TITANIO CO-DOPADO SOPORTADAS SOBRE SÓLIDOS FOTÓNICOS”**, a los fines de cumplir con el requisito legal para optar al título de Doctor en Ciencias de la Ingeniería, dejan constancia de los siguiente:

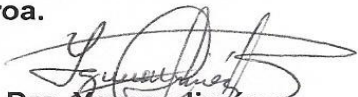
1.- Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los Miembros del Jurado, éste fijó el día 06 de febrero de 2015, para que la autora lo defendiera en forma pública, lo que ésta hizo en la Auleta de Postgrado de la Facultad de Ingeniería, mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el Jurado; todo conforme a lo dispuesto en los Artículos 45, 49, 50, 51 y 52 del Reglamento de Estudios de Postgrado.

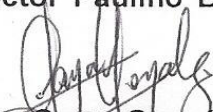
2.- Finalizada la defensa pública del trabajo, el Jurado decidió **Aprobarlo**, por considerar, sin hacerse solidario de las ideas expuestas por el autor, que **se ajusta** a lo dispuesto y exigido en el Reglamento de Estudios de Postgrado.

Para este veredicto, el Jurado estimó que la obra examinada representa en su conjunto un aporte fundamental. Esta investigación presenta un enfoque innovador dentro del área de fotocatalisis aplicada a la degradación de compuestos fenólicos usando arreglos novedosos de sólidos fotónicos y TiO₂ co-dopado.

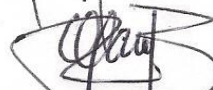
Por lo antes expuesto este jurado consideró que la calidad del trabajo ameritó que se le otorgara la calificación de **EXCELENTE**.

En fe de lo cual se levanta la presente Acta, el sexto día del mes de febrero de dos mil quince, dejándose también constancia de que, conforme a lo dispuesto en la normativa jurídica vigente actuó como Coordinador del Jurado el **Doctor Paulino Betancourt Figueroa**.


Dra. Ygmar Jiménez
C.I.: 7.122.452



Dra. Gema González
C.I.: 4.265.317


Dr. Ronald Vargas Balda
C.I.: 16.562.493


Dr. Luis García
C.I.: 3.979.409


Dr. Paulino Betancourt Figueroa
Coordinador
C.I.: 6.508.770





*A la persona que hizo de
mi quién soy hoy. Mi
mejor ejemplo de lucha,
humildad, honestidad e
independencia...*

... A mi Abuela

Agradecimientos

A mis padres y hermanos, su apoyo y comprensión son para mí inconmensurable.

A mis sobrinos Ricardo, Miriangely y Sara. Por haber traído la alegría de la inocencia a mi vida.

A Paulino, por lo que he aprendido en todos estos años bajo tu tutela. Por enseñarme sobre el respeto, la dedicación y el compañerismo en el grupo de trabajo. Y por mostrarme el gran honor que significa trabajar en la *Universidad Central de Venezuela*, aquí he crecido como profesional y como persona. Eso te convierte en el mejor tutor que haya podido tener.

A mis amigas de toda la vida: María, mi enana querida, tantas cosas que hemos vivido desde hace más de 14 años, gracias por enseñarme a valorarme. Maricris, siempre has sido la “buda” del grupo, gracias por tus consejos en los momentos más difíciles y por ser la mejor *roomate* del mundo. Lou, aunque estés más lejos sigues presente. Eve, re-encontrarnos vía skype me ha hecho muy feliz.

A mis compañeros del laboratorio, mencionarlos a todos requiere otra tesis, pero debo agradecer particularmente a quienes siempre han estado allí: Susana, cuya manera de ver la vida te hace pensar que todo es posible. Myloa, tu perseverancia y compañerismo, inspiran. Randolph, siempre dispuesto a ayudarnos desinteresadamente. Y a todos aquellos que me han acompañado durante la estadía: Davicito, Gloria, Valeria, Mildred, Elvimar, Gabriela, Carlitos (nano), Jorge, Profa. Yadira, etc., etc., etc....

A todas las personas que colaboraron, indirectamente, pero de manera imprescindible en esta tesis. De no ser por ustedes, imposible habría sido tan siquiera comenzar. Dr. Joaquín Brito (IVIC), Ing. Yraida Díaz del Laboratorio de Físicoquímica de Superficies (IVIC), Raquel Del Toro, Tec. Sup. Manuel Díaz del Laboratorio de Control y Gestión de Desechos Químicos (IVIC), Tec. Sup. Eleine Severino del Laboratorio de Análisis Elemental (IVIC), Prof. Santiago Marrero (ICT-UCV), Lic. Juan Álvarez, Samuel, Gelin, Jhonatan y Jorge (SOM), Ismael González (Intevp), Dra. Caribay Urbina (UCV), Lic. Javier Landaeta (IVIC), Prof. Pier Embaid (UCV), etc...

A José Luis Zarza, mi mayor compañía en los últimos meses, a pesar de ser, quién está más lejos de mí. No deseo menos para ti que toda la felicidad junto a tus seres queridos.

...En fin, a todas las personas que han pasado por mi vida y me han dado cosas importantes: ***Amor, Sabiduría, Experiencia, Confianza, Compañía...***

“Cuando el agua te llegue al cuello, no te preocupes si no es potable”

Stanislaw Jerzy Lec.

DEGRADACIÓN DE FENOLES EN UN REACTOR SOLAR EMPLEANDO NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANIO DOPADO SOPORTADAS SOBRE SÓLIDOS FOTÓNICOS.

Resumen

La creciente demanda de agua potable en zonas urbanas del país, así como las deficiencias en los sistemas de tratamiento de aguas residuales, conducen a nuestra sociedad a un posible escenario donde no se contará con la disponibilidad del recurso para sostener adecuadamente el desarrollo de la misma. Entre los contaminantes de mayor peligrosidad y más difíciles de remover, se encuentran algunos compuestos químicos originados principalmente en las industrias, conocidos como “Compuestos Orgánicos Persistentes”, entre ellos los fenoles. Por esta razón ha surgido la necesidad de desarrollar tecnologías nuevas y eficientes, capaces de purificar aguas contaminadas con estos desechos. La Fotocatálisis Heterogénea surge como una tecnología alternativa, ambientalmente amigable y eficaz para tratar aguas con estas características. Sin embargo, la principal limitante de esta técnica es el empleo de materiales que se activan con luz de la región Ultravioleta del espectro electromagnético. Por ello, elaborar sólidos capaces de absorber luz solar permitirá reducir los costos operacionales para trabajar con volúmenes considerables de efluentes. En este sentido, los esfuerzos realizados por distintos grupos de investigación (en países con potencial para aplicaciones solares) se han orientado en diseñar rutas de síntesis capaces de modificar la estructura molecular de estos sólidos para conseguir materiales que absorban luz solar, que a su vez sean económicas y con altos rendimientos. Es así, que con el presente trabajo se busca contribuir en el desarrollo de estos sistemas, lo que permitirá proyectar la aplicación de esta tecnología en aguas residuales industriales generadas en nuestro país y así lograr que las descargas acuosas cumplan con las normativas legales existentes, garantizando la preservación de los cuerpos de aguas naturales.

En función de los distintos métodos existentes para modificar el semiconductor típicamente empleado en la Fotocatálisis Heterogénea, el dióxido de titanio (TiO_2), se planteó realizar una serie de cambios en su estructura; para ello el estudio se dividió en tres etapas: (i) se llevó a cabo un análisis sistemático del efecto (sobre la fotoactividad del TiO_2) del dopaje con ciertos iones metálicos y de la reducción parcial de este semiconductor bajo una atmósfera de hidrógeno; con el objetivo de obtener un novedoso sólido co-dopado con mejores propiedades ópticas. En esta etapa, el hierro resultó el mejor dopante de un grupo de diez elementos estudiados, y se determinó que un pre-tratamiento con ácido nítrico favorece la reducción del TiO_2 permitiendo preparar un material co-dopado conformado por una mezcla mecánica de ambos sólidos en proporciones másicas

equivalentes; (ii) una vez optimizado este sólido co-dopado, se evaluaron distintos métodos de síntesis para la preparación de nanopartículas de este material, con las características adecuadas para su incorporación en sólidos con potencial comportamiento de cristal fotónico basados en SiO₂ y carbón. En esta segunda etapa de la investigación se concluyó que la síntesis por una ruta sol-gel empleando TiCl₄ como precursor de titanio y la incorporación del hierro por impregnación proporciona nanopartículas dopadas con las características deseadas. (iii) la incorporación de las nanopartículas de TiO₂ co-dopado a esferas de SiO₂ y carbón permitió obtener materiales más efectivos que el TiO₂ puro sobre la degradación de distintos fenoles, tanto a escala laboratorio como a escala banco. En este sentido se planteó que un mecanismo de transferencia de cargas a través de los bordes de grano existentes en las interfases de los sistemas, es el responsable de las mejoras en la fotoactividad.

Así mismo, el sólido co-dopado y soportado en las esferas de carbón presentó características que resultaron beneficiosas para el proceso. Entre ellas, su fácil recuperación y su mayor capacidad de adsorción de los compuestos fenólicos empleados como moléculas sondas. El uso de este material en el tratamiento de 20L de agua contaminada con una mezcla de estos fenoles permitió una degradación en más de un 80%, demostrando la potencialidad de esta tecnología para el tratamiento de aguas contaminadas.

Palabras clave: Fe/TiO₂, TiO₂ reducido, TiO₂ co-modificado, Sólidos Fotónicos, Fotocatálisis, Fenoles.

PHENOLS DEGRADATION IN A SOLAR REACTOR USING CO-DOPED TITANIUM OXIDE NANOPARTICLES SUPPORTED ON PHOTONIC SOLIDS.

Abstract

The increasing demand for drinking water in urban areas of the country, as well as deficiencies in the systems of wastewater treatment lead our society to a possible scenario where will not have the availability of the resource to adequately support its development. Among the pollutants most dangerous and difficult to remove, are some chemical compounds originate mainly in industries known as "Persistent Organic Compounds", including phenols. For this reason it has become necessary to develop new and efficient technologies, able to purify these wastes. Heterogeneous Photocatalysis is an alternative, environmentally friendly and effective for treating water with these

features. However, the main limitation of this technique is the use of materials that are activated by light in the ultraviolet region of the electromagnetic spectrum. Therefore, developing solids capable of absorbing sunlight will reduce operational costs for working with large volumes of effluents. In this sense, the efforts made by different research groups (in countries with potential for solar applications) have focused on the design of synthetic routes to modify the molecular structure of these solids, which in turn could be economical and with high yields. So, this work seeks to contribute with the development of these systems, to screen the application of this technology in industrial wastewater generated in our country and achieve that aqueous discharges comply with existing legal regulations, ensuring preservation of natural water bodies.

Due to the different methods typically used to modify the preferred semiconductor in Heterogeneous Photocatalysis, titanium dioxide (TiO_2), the study was divided into three stages: (i) A systematic analysis was carried out on the effect (over TiO_2 photoactivity) of doping with certain metal ions and also the TiO_2 partial reduction under a hydrogen atmosphere; in order to obtain a novel co-doped solid with better optical properties. At this stage, the iron was the best dopant of a group of ten elements studied, and it was determined that a pre-treatment with nitric acid favors the reduction of TiO_2 allowing to prepare a novel co-doped material formed by a mechanical mixture of both solids in equivalent mass ratios; (ii) Various synthetic methods for co-doped TiO_2 nanoparticles preparation were evaluated for suitable incorporation into solids with potential photonic behavior based on SiO_2 and carbon. In this second stage of the investigation it was found that sol-gel route using TiCl_4 as a precursor, and iron incorporation by wet impregnation provides doped nanoparticles with the desired characteristics. (iii) Incorporation of co-doped TiO_2 nanoparticles on SiO_2 and carbon spheres allowed materials more effective on the photo-degradation of various phenols, both at laboratory and bench scale. In this regard it was suggested that a mechanism of charge transfer through grain boundaries existing in interfaces, is responsible for the improvements in TiO_2 photoactivity.

Likewise, the co-doped solid supported in carbon spheres introduced features that were beneficial to the process. Including easy retrieval and greater adsorption of the phenolic compounds employed as probe molecules. The use of this material in the treatment of 20L of water contaminated with a mixture of phenols allowed degradation by more than 80%, demonstrating the potential of this technology for wastewater treatment.

Keywords: Fe/ TiO_2 , reduced TiO_2 , co-doped TiO_2 , Photonic Solids, Photocatalysis, Phenols.

INDICE GENERAL

| Contenido | Pág. |
|--|------|
| RESUMEN | VI |
| ÍNDICE DE TABLAS | XII |
| ÍNDICE DE FIGURAS | XIV |
| CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1. Planteamiento del problema | 2 |
| 1.2. Justificación de la Investigación | 4 |
| 1.3. Alcance | 6 |
| 1.4. Aporte al conocimiento | 6 |
| 1.5. Bibliografía | 7 |
| CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO | 9 |
| 2.1. Contaminación de las aguas | 10 |
| 2.2. Procesos de Tratamientos de Aguas Residuales | 12 |
| 2.2.1. Procesos Avanzados de Oxidación (PAO): | 13 |
| 2.3. Fotocatálisis Heterogénea | 18 |
| 2.3.1. Parámetros físicos que afectan el proceso fotocatalítico. | 22 |
| 2.4. Óxido de Titanio (TiO ₂) | 29 |
| 2.5. Bibliografía | 32 |
| CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES | 34 |
| Parte 1. TiO₂ co-dopado | 35 |
| 3.1. Consideraciones preliminares de la parte I | 35 |
| 3.1.1. Modificación del TiO ₂ | 35 |
| 3.1.1. Dopaje con iones metálicos | 36 |
| 3.1.2. TiO ₂ reducido | 37 |
| 3.2. Objetivos de la parte I | 40 |
| 3.3. Metodología Experimental de la parte I | 41 |
| 3.3.1. Síntesis de los catalizadores | 41 |
| 3.3.1.1. Dopaje con óxidos metálicos | 41 |
| | IX |

| | |
|---|-----|
| 3.3.1.2. Reducción del TiO ₂ con pre-tratamiento ácido | 41 |
| 3.3.1.3. Co-dopaje | 42 |
| 3.3.2. Caracterización de los sólidos preparados | 43 |
| 3.3.3. Pruebas fotocatalíticas | 44 |
| 3.4. Resultados y discusiones de la parte I | 48 |
| 3.5. Conclusiones de la parte I | 49 |
| 3.6. Bibliografía | 91 |
| | |
| Parte II. Nanopartículas de TiO₂ co-dopado | 95 |
| 3.7. Consideraciones preliminares de la parte II | 96 |
| 3.8. Objetivos de la parte II | 99 |
| 3.9. Metodología Experimental de la parte II | 100 |
| 3.9.1. Síntesis de los catalizadores | 100 |
| 3.9.1.1. Método sol-gel | 100 |
| 3.9.1.2. Método hidrotérmico | 100 |
| 3.9.1.3. Método Solvotérmico | 101 |
| 3.9.1.4. Nanopartículas dopadas con hierro | 101 |
| 3.9.2. Caracterización de los sólidos preparados | 101 |
| 3.9.3. Pruebas fotocatalíticas | 102 |
| 3.10. Resultados y Discusiones de la parte II | 103 |
| 3.11. Conclusiones de la parte II | 117 |
| 3.12. Bibliografía | 118 |
| | |
| Parte III. Nanopartículas de TiO₂ co-dopado soportadas en sólidos fotónicos | 120 |
| 3.13. Consideraciones preliminares de la parte III | 121 |
| 3. 14. Objetivos de la parte III | 125 |
| 3.15. Metodología Experimental de la parte III | 126 |
| 3.15.1. Síntesis de las esferas de SiO ₂ | 126 |
| 3.15.2. Síntesis de las esferas de Carbón | 126 |
| 3.15.3. Incorporación de las nanopartículas de TiO ₂ | 126 |
| 3.15.4. Dopaje y reducción de los sólidos TiO ₂ -sólido fotónico | 127 |
| 3.15.5. Caracterización de los sólidos preparados | 127 |
| 3.15.6. Pruebas fotocatalíticas | 129 |
| 3.16. Resultados y Discusiones de la parte III | 130 |

| | |
|---|-----|
| 3.16.1. Sistema TiO ₂ -SiO ₂ | 130 |
| 3.16.2. Sistema TiO ₂ -C: | 142 |
| 3.17. Conclusiones de la parte III | 159 |
| 3.18. Bibliografía | 160 |
| | |
| CAPITULO 4. CONCLUSIONES | 164 |
| | |
| CAPITULO 5. APÉNDICES | 169 |
| Apéndice 1. Cálculo de los porcentajes en masa para la formación de la monocapa sobre el TiO ₂ anatasa | 170 |
| Apéndice 2. Corrimiento en la señal (101) de la anatasa en los difractogramas de DRX de los catalizadores M/TiO ₂ y NM/TiO ₂ . | 172 |
| Apéndice 3. Medidas de Irradiancia en el Simulador Solar | 174 |
| Apéndice 4. Variación de la Conversión en función del tiempo de los ensayos catalíticos realizados en el simulador solar | 175 |
| Apéndice 5. Medidas de Irradiancia y evaluación del Reactor Solar | 180 |
| Apéndice 6. Flujos luminosos instantáneos determinados durante las reacciones bajo luz solar | 184 |
| Apéndice 7. Evaluación de las condiciones la síntesis de las esferas de carbón | 187 |
| Apéndice 8. Estimación del tamaño de partícula de las esferas de SiO ₂ y C y los sólidos TiO ₂ -SiO ₂ y TiO ₂ -C antes de calcinar | 191 |

INDICE DE TABLAS

| Contenido | Pág. |
|--|------|
| Tabla 1-1. Parámetros fisicoquímicos permitidos para el vertido de efluente según la normativa Venezolana. | 2 |
| Tabla 2-1. Valores comparativos de algunos parámetros físicos y químicos en aguas residuales de algunas industrias. | 11 |
| Tabla 2-2. Poblaciones Equivalentes y descarga de aguas residuales de algunas industrias. | 11 |
| Tabla 2-3. Procesos Avanzados de Oxidación. | 14 |
| Tabla 2-4. Principales características de los Procesos Avanzados de Oxidación. | 15 |
| Tabla 2-5. Valores de longitud de onda asociada a la energía de separación de bandas para los principales semiconductores. | 28 |
| Tabla 3-1. Compuestos de partida para la síntesis de los sistemas de TiO ₂ dopado. | 42 |
| Tabla 3-2. Materiales de partida de los distintos dopantes empleados y contenido nominal en el soporte. | 48 |
| Tabla 3-3. Valores Área Superficial Específica y volumen de poro de los sólidos dopados. | 49 |
| Tabla 3-4. Señales de DRX del catalizador Ce/TiO ₂ en comparación con las señales presentadas en las bases de datos para el TiO ₂ anatasa. | 57 |
| Tabla 3-5. Área específica B.E.T. de los fotocatalizadores sintetizados, relaciones O/Ti y porcentaje de incorporación superficial de heteroátomos. | 71 |
| Tabla 3-6. Energías de enlace para el Ti 2p _{3/2} y O 1s extraídas de los espectros de XPS de los sólidos reducidos y el TiO ₂ de partida. | 75 |
| Tabla 3-7. Energías de enlace para el Ti 2p _{3/2} , Fe 2p _{3/2} y O 1s y algunas relaciones atómicas superficiales para los fotocatalizadores preparados. | 82 |
| Tabla 3-8. Áreas específicas y tamaño de cristalito de TiO ₂ preparado por distintas rutas. | 103 |
| Tabla 3-9. Parámetros de Mössbauer de los sólidos dopados con hierro. | 115 |
| Tabla 3-10. Área específica y volumen de poro del soporte SiO ₂ y de sólido MM/TiO ₂ -SiO ₂ . | 130 |

| | |
|--|-----|
| Tabla 3-11. Análisis químico elemental del fotocatalizador (MM/TiO ₂ -SiO ₂). | 133 |
| Tabla 3-12. Tamaños de cristalito de TiO ₂ en los fotocatalizadores. | 134 |
| Tabla 3-13 Energías del salto de banda de los sólidos soportados en SiO ₂ en comparación con el TiO ₂ puro. | 138 |
| Tabla 3-14. Propiedades texturales de las esferas de carbón usadas como soporte (C) y del fotocatalizador (MM/TiO ₂ -C). | 140 |
| Tabla 3-15. Análisis químico elemental del fotocatalizador (MM/TiO ₂ -C). | 146 |
| Tabla 3-16. % Conversión obtenida en comparación con el % Conversión esperado para los sólidos co-dopados. | 155 |
| Tabla 3-17. Moles convertidos de fenol en función de la masa del TiO ₂ presente en la reacción. | 157 |
| Tabla A-1. Porcentajes en peso de las especies metálicas para los distintos dopantes. | 168 |

INDICE DE FIGURAS

| Contenido | Pág. |
|---|------|
| Figura 2-1. Esquema del proceso fotocatalítico en una partícula de TiO ₂ . | 19 |
| Figura 2-2. Potenciales redox (vs. el electrodo estándar) de diferentes procesos ocurridos en la superficie del TiO ₂ al ser iluminado en una solución a pH 7. | 19 |
| Figura 2-3. Esquemas seguidos en el proceso fotocatalítico según la excitación inicial. | 20 |
| Figura 2-4. Especies activas de oxígeno y algunos pasos relacionados a la fotocatalisis remota. | 22 |
| Figura 2-5. Variación en la velocidad de degradación del fenol con la presencia de algunas especies iónicas en solución. | 25 |
| Figura 2-6. Valores de energía para el salto de banda (E _g) para diversos materiales semiconductores. | 28 |
| Figura 2-7. Representación del arreglo de poliedros TiO ₆ (derecha) y de bloques Ti ₃ O (izquierda) que conforman las tres principales fases cristalinas del TiO ₂ . | 30 |
| Figura 3-1. Irradiancia solar extraterrestre y en la superficie terrestre, donde se representan las zonas de interacción de los fotones con las distintas especies atmosféricas y la zona de acción del TiO ₂ . | 35 |
| Figura 3-2. Diagrama del simulador solar empleado para las pruebas catalíticas. | 44 |
| Figura 3-3. Fotografía del simulador solar empleado para las pruebas catalíticas. | 45 |
| Figura 3-4. Esquema del reactor solar empleado en la pruebas fotocatalíticas a escala banco. | 46 |
| Figura 3-5. Fotografía del reactor solar empleado en la pruebas fotocatalíticas a escala banco. | 46 |
| Figura 3-6. Patrones de DRX para los sólidos dopados con iones de carga iónica +2. | 50 |
| Figura 3-7. Perfiles de pérdida de peso en función de la temperatura para el TiO ₂ dopado con distintos cationes de carga +2. | 51 |
| Figura 3-8. Espectros de IR para los materiales dopados con cationes de carga +2 en comparación con el TiO ₂ sin dopar. | 52 |
| Figura 3-9. Espectros de absorción en el UV-Vis de una dispersión en agua de los distintos sólidos dopados con cationes de carga +2 en comparación con el TiO ₂ sin dopar. | 53 |
| Figura 3-10. Patrón de DRX para el sólido dopado con hierro. | 54 |

| | |
|---|----|
| Figura 3-11. Perfil de descomposición térmica del catalizador dopado con hierro. | 55 |
| Figura 3-12. Espectro de FT-IR del catalizador dopado con hierro en comparación con el TiO ₂ sin dopar. | 56 |
| Figura 3-13. Espectros de absorción en el UV-Vis de una dispersión en agua del sólido dopado con hierro en comparación con el TiO ₂ sin dopar. | 56 |
| Figura 3-14. Patrón de DRX para el sólido dopado con cerio. | 57 |
| Figura 3-15. Perfil de descomposición térmica del catalizador dopado con cerio. | 58 |
| Figura 3-16. Espectro de FT-IR para el catalizador dopado con cerio. | 59 |
| Figura 3-17. Espectros de absorción en el UV-Vis de una dispersión en agua del sólido dopado con cerio en comparación con el TiO ₂ sin dopar. | 60 |
| Figura 3-18. Patrón de DRX de los iones con carga +5. | 61 |
| Figura 3-19. Perfil de descomposición térmica de los catalizadores dopados con cationes de carga +5. | 62 |
| Figura 3-20. Espectro de FT-IR para los sólidos dopados con cationes de carga +5. | 62 |
| Figura 3-21. Espectros de absorción en el UV-Vis de una dispersión en agua de los sólidos dopados con cationes de carga +5. | 63 |
| Figura 3-22. Patrones de DRX de los sólidos dopados con cationes de carga +6. | 64 |
| Figura 3-23. Perfiles de descomposición térmica de los sólidos dopados con cationes de carga +6. | 65 |
| Figura 3-24. Espectros de FT-IR de las muestras dopadas con cationes de carga +6. | 66 |
| Figura 3-25. Espectros de absorción en el UV-Vis de los sólidos dopados con cationes de carga +6. | 66 |
| Figura 3-26. Porcentajes de mineralización en el simulador de 250mL de una solución de 50ppm de distintos fenoles empleando 1000ppm de TiO ₂ sin dopar. | 67 |
| Figura 3-27. Actividades de los distintos catalizadores dopados relativas al TiO ₂ sin dopar. | 68 |
| Figura 3-28. Patrones de difracción de rayos X de los sólidos reducidos. | 72 |
| Figura 3-29. Espectros de FT-IR para los sólidos reducidos en comparación con el TiO ₂ de partida. | 73 |
| Figura 3-30. Espectros XPS para el Ti2p _{3/2} correspondientes a los sólidos reducidos en comparación con el TiO ₂ de partida. | 75 |
| Figura 3-31. Deconvolución del espectro de XPS para el O1s en la muestra de TiO ₂ . | 76 |
| Figura 3-32. Espectros XPS para el O1s correspondientes a los sólidos reducidos en comparación con el TiO ₂ de partida. | 76 |

| | |
|---|-----|
| Figura 3-33. Espectros absorción en el UV-Vis de una dispersión en agua de los distintos sólidos preparados. | 77 |
| Figura 3-34. Actividad de los distintos fotocatalizadores hacia la degradación del fenol en función al TiO ₂ sin dopar. | 79 |
| Figura 3-35. Difractogramas de los distintos sólidos preparados: de abajo hacia arriba: a) Fe/TiO ₂ , b) N/TiO ₂ , c) MM/TiO ₂ , d) FeN/TiO ₂ , NFe/TiO ₂ . | 80 |
| Figura 3-36. Espectro Mössbauer de la muestra NFe/TiO ₂ . | 81 |
| Figura 3-37. Espectros de XPS en la región del Ti2p _{3/2} para los distintos sólidos co-modificados en comparación con el TiO ₂ sin modificar. | 82 |
| Figura 3-38. Espectros de XPS en la región del Ti2p _{3/2} para los distintos sólidos co-modificados en comparación con el TiO ₂ sin modificar. | 83 |
| Figura 3-39. Espectros de absorción en UV-Vis de las suspensiones en agua de los sólidos co-modificados en comparación con el TiO ₂ de partida. | 83 |
| Figura 3-40. Porcentajes de mineralización de fenol empleando los distintos sólidos dopados en comparación con el TiO ₂ sin dopar. | 84 |
| Figura 3-41. Actividades fotocatalíticas de los distintos sólidos co-dopados relativas al TiO ₂ sin dopar y en comparación con los mono-dopados. | 85 |
| Figura 3-42. Mineralización de fenol empleando el catalizador MM/TiO ₂ en distintas relaciones R/TiO ₂ :Fe/TiO ₂ . | 87 |
| Figura 3-43. Mineralización de distintos fenoles empleando el catalizador MM/TiO ₂ en comparación con el TiO ₂ usando el simulador solar. | 87 |
| Figura 3-44. Mineralización de distintos fenoles empleando el catalizador MM/TiO ₂ en el reactor solar. | 88 |
| Figura 3-45. Patrones de difracción de rayos X para el TiO ₂ preparado por distintos métodos. | 104 |
| Figura 3-46: Mecanismo de formación de las fases cristalinas del TiO ₂ según condiciones de síntesis. | 106 |
| Figura 3-47. Espectros Uv-Vis de las dispersiones acuosas de las nanopartículas de TiO ₂ obtenidas por distintos métodos de síntesis. | 107 |
| Figura 3-48. Conversión de fenol de fenol en el tiempo empleando las nanopartículas de TiO ₂ preparadas y luz en la región del visible. | 108 |
| Figura 3-49. Imágenes de MEB del TiO ₂ preparado por sol-gel empleando el TiCl ₄ como precursor. | 110 |
| Figura 3-50. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K y distribución de | 110 |

| | |
|--|-----|
| diámetro de poro del sólido SG-TiCl ₄ calcinado a 500°C por 2h. | |
| Figura 3-51. Conversión final de fenol para los sólidos dopados con hierro en comparación con el TiO ₂ puro calcinados a 300°C y 500°C. | 112 |
| Figura 3-52. Espectros de absorción UV-Vis de suspensiones acuosas de los sólidos dopados y del TiO ₂ sin dopar. a) sólidos calcinados a 300°C y b) sólidos calcinados a 500°C. | 112 |
| Figura 3-53. Ampliaciones de los espectros de absorción en el UV-Vis la zona cercana a la absorción fundamental del rutilo. | 113 |
| Figura 3-54. Espectros de Mössbauer a temperatura ambiente de los sólidos dopados con hierro. | 114 |
| Figura 3-55. Estructura de bandas para un arreglo de esferas de silicio en aire y un arreglo tipo diamante de esferas huecas de sílice. | 122 |
| Figura 3-56. Diagrama representando el acoplamiento entre un cristal fotónico y un semiconductor en donde el salto de banda del semiconductor cae dentro del salto de banda fotónico. | 122 |
| Figura 3-57. Diagrama que ejemplifica las interacciones fotón-fotocatalizador y las interacciones del fotón con el sistema cristal fotónico-fotocatalizador. | 123 |
| Figura 3-58. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K de los sólidos esferas de sílice y MM/TiO ₂ -SiO ₂ . | 131 |
| Figura 3-59. Distribución de tamaños de poro calculado por el método BJH de las esferas de sílice y del sólido MM/TiO ₂ -SiO ₂ . | 131 |
| Figura 3-60. Esquema que ilustra la formación de las esferas de SiO ₂ a partir de la agregación de pequeños núcleos. | 132 |
| Figura 3-61. Esquema de la interacción entre las especies de SiO ₂ y TiO ₂ , indicándose las cargas superficiales presentes bajo las condiciones de síntesis. | 132 |
| Figura 3-62. Patrones de difracción de rayos X de los sistemas TiO ₂ -SiO ₂ . | 134 |
| Figura 3-63. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los sistemas TiO ₂ -SiO ₂ . | 136 |
| Figura 3-64. Espectros de absorción UV-Vis de los sistemas TiO ₂ -SiO ₂ en comparación con el soporte y el TiO ₂ sin dopar. | 137 |
| Figura 3-65. Representación $(\alpha hn)^{1/2}$ en función de la energía en eV para los sólidos preparados. | 138 |
| Figura 3-66. Conversión de fenol bajo luz visible empleando los fotocatalizadores del sistema TiO ₂ -SiO ₂ en comparación con el TiO ₂ sin soportar y el soporte de SiO ₂ . | 139 |

| | |
|--|-----|
| Figura 3-67. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K de los sólidos: esferas de carbón y MM/TiO ₂ -C. | 143 |
| Figura 3-68. Distribución de tamaños de poro calculado por el método BJH de las esferas de carbón y del sólido MM/TiO ₂ -C. | 143 |
| Figura 3-69. Modelo de crecimiento de las esferas de carbón. | 144 |
| Figura 3-70. Espectro de infrarrojo de las esferas de carbón sintetizadas a T = 300°C, t = 24h, [G] = 0,7M. | 145 |
| Figura 3-71. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los sistemas TiO ₂ -C. | 146 |
| Figura 3-72. Microanálisis por EDX de una zona del fotocatalizador MM/TiO ₂ -C. | 148 |
| Figura 3-73. Espectros de absorción UV-Vis de los sistemas TiO ₂ -C en comparación con el soporte y el TiO ₂ sin dopar. | 149 |
| Figura 3-74. Espectros de absorción UV-Vis de nanopartículas de carbón reportadas en la literatura y obtenidas por distintas fuentes. | 150 |
| Figura 3-75. Conversión de fenol bajo luz visible empleando los fotocatalizadores del sistema TiO ₂ -C en comparación con el TiO ₂ sin soportar y el soporte de Carbón. | 152 |
| Figura 3-76. Ilustración del mecanismo de los mecanismos de transferencia de carga entre las esferas de carbón y el semiconductor. | 154 |
| Figura 3-77. Ilustración de los mecanismos de transferencia de carga ocurridos en el sólido MM-TiO ₂ -C. | 156 |
| Figura 3-76. Conversión de una mezcla de fenoles con DQO inicial de 80ppm bajo luz solar. | 158 |
| Figura A-1. Irradiancia de distintas lámparas halógenas incorporadas al simulador solar. | 170 |
| Figura A-2. Variación de la conversión de fenol en función del tiempo para el catalizador MM/TiO ₂ en comparación con el TiO ₂ puro y la fotólisis. | 172 |
| Figura A-3. Variación de la conversión de p-cloro-o-fenol en función del tiempo para el catalizador MM/TiO ₂ en comparación con el TiO ₂ puro y la fotólisis. | 173 |
| Figura A-4. Variación de la conversión de 2-nitrofenol en función del tiempo para el catalizador MM/TiO ₂ en comparación con el TiO ₂ puro y la fotólisis. | 174 |
| Figura A-5. Mediciones de Irradiancia de la lámpara halógena de luz negra empleada para las reacciones de optimización del reactor solar. | 176 |
| Figura A-6. %Conversión de fenol en el reactor solar empleando 1000ppm de catalizador. Inserto: Representación de la Velocidad de reacción vs. Concentración para determinar la constante cinética. | 177 |
| Figura A-7. Efecto de la masa de catalizador en la degradación de 5ppm de fenol en el | 178 |

reactor solar.

| | |
|---|-----|
| Figura A-8 Mecanismos de transformación fotoquímica del fenol. | 179 |
| Figura A-9. Imágenes de MEB de los sólidos obtenidos durante la descomposición hidrotérmica de glucosa en ausencia y en presencia de la sal de níquel. | 183 |
| Figura A-10. Imágenes de MEB de los sólidos obtenidos con distintas concentraciones de Glucosa. | 184 |
| Figura A-11. Imágenes de MEB de los sólidos obtenidos variando la temperatura de reacción. | 185 |
| Figura A-12. Imágenes de MEB de los sólidos obtenidos variando el tiempo de reacción. | 186 |

CAPÍTULO 1

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ingeniería
Doctorado en Ciencias de la Ingeniería

[INTRODUCCIÓN]

1.1. Planteamiento del problema

Uno de los factores determinantes de la salud humana es la disponibilidad de agua dulce. El crecimiento de la población y la industrialización han provocado un aumento drástico en la demanda humana de agua. Las principales fuentes inmediatas de agua dulce para consumo humano (lagos, ríos, etc.) y los acuíferos de aguas subterráneas de poca profundidad resultan las más escasas de todo nuestro ecosistema. Si a eso añadimos los impactos cada vez mayores de las sequías e inundaciones provocadas por el cambio climático, encontramos que es muy grande el reto para que nuestro consumo de agua llegue a ser sostenible a nivel mundial.

Según la ley vigente en nuestro país, relacionada al control de la calidad de los cuerpos de agua, se puede considerar como contaminación de las aguas la “Acción o efecto de introducir elementos, compuestos o formas de energía capaces de modificar las condiciones del cuerpo de agua superficial o subterráneo de manera que se altere su calidad en relación con los usos posteriores o con su función ecológica para el desarrollo de la vida acuática y ribereña” [1]. Siendo algunos de estos parámetros los presentados en la Tabla 1:

Tabla N°1. Parámetros fisicoquímicos permitidos para el vertido de efluente según la normativa Venezolana.

| PARÁMETROS FÍSICOS-QUÍMICOS | LÍMITES MÁXIMOS |
|--|-----------------|
| Aceites minerales e hidrocarburos | 20 mg/l |
| Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO _{5,20}) | 60 mg/l |
| Demanda Química de Oxígeno (DQO) | 350 mg/l |
| Detergentes | 2,0 mg/l |
| Fenoles | 0,5 mg/l |
| pH | 6-9 |
| Sólidos flotantes | Ausentes |
| Sólidos suspendidos | 80 mg/l |
| Sólidos Sedimentables | 1,0 ml/l |

Existen dos tipos de fuentes de contaminación: una puntual, que ocurre cuando la sustancia contaminante es descargada directamente a un cuerpo de agua y una no puntual que se aplica en aquellos casos en los que la fuente no puede ser asociada a un punto específico de descarga. Fuentes

puntuales son, por ejemplo, los residuos de industrias, los efluentes de plantas de tratamiento, los derrames de crudo, entre otros. Mientras que, fuentes no puntuales pueden ser los compuestos químicos empleados en la agricultura que percolan al suelo y entran en contacto con agua subterránea o son arrastrados por las lluvias [2]. Cada sustancia contaminante puede tener un efecto diferente en las características del cuerpo receptor, desde efectos meramente físicos hasta consecuencias nocivas para seres vivos. Un grupo de sustancias que deben ser removidas son aquellas derivadas del fenol, que se producen en la industria química, del papel, petrolera, entre otras. Principalmente porque son acumuladas por los peces, especialmente las especies grasas como la trucha, el salmón y las anguilas y adicionalmente cuando llegan a las plantas de potabilización convencionales dan lugar a los clorofenoles, confiriendo al agua un sabor muy desagradable en cantidades tan pequeñas como 0,0000001g de fenol por cada litro de agua [3].

Los distintos procesos de tratamiento que existen para la descontaminación del agua pueden ser clasificados de varias maneras, una de las formas más empleadas es basándose en la naturaleza del tratamiento. En este sentido, pueden conocerse los procesos: físicos, químicos y biológicos. Cada uno de estos procesos se aplica para un objetivo específico, por lo general un tratamiento completo involucra varias etapas y en cada una de ellas se pueden ver involucrados uno o varios procesos unitarios. Actualmente, también pueden encontrarse procesos convencionales y no convencionales (Procesos Avanzados de Oxidación), estando estos últimos dirigidos a la remoción de materia orgánica disuelta un ejemplo de estos es la fotocatalisis heterogénea. Dicha técnica, que se basa en la degradación de las moléculas orgánicas a partir de la formación de un par redox en un sólido semiconductor, presenta varias ventajas frente a otros Procesos Avanzados de Oxidación porque con ciertas modificaciones es posible lograr que el sólido (comúnmente, TiO_2) absorba radiación visible para la formación del par redox, lo que permitiría el uso de luz solar como fuente de energía, disminuyendo en gran medida los costos de operación. En este sentido, el alcance del presente proyecto está orientado en la proposición de rutas sintéticas viables que generen sólidos que puedan ser empleados en el proceso anteriormente mencionado a escala banco (tratamiento de 20L de solución). Para ello, se prepararán sólidos con ciertas modificaciones estructurales y con ellos se estudiará la factibilidad de degradación soluciones sintéticas con altas concentraciones de fenoles empleando luz solar como fuente de energía. De encontrar un sistema altamente capaz de degradar dichas soluciones, entonces el aporte de este trabajo repercutirá en el cumplimiento de las normativas establecidas en el país, referentes a los límites de concentración permitidos para las descargas de dichos compuestos a las distintas fuentes receptoras de agua.

La consulta bibliográfica ha revelado, los distintos métodos empleados para la modificación del TiO_2 , pudiendo destacarse entre las técnicas más efectivas: el dopaje del semiconductor, la nanometrización y el empleo de sólidos fotónicos. Considerando estos tres procesos, es posible plantear las siguientes interrogantes: En un grupo dado de elementos dopantes, ¿Cuál resulta el más efectivo en la modificación de las propiedades ópticas del TiO_2 para la fotodegradación de una molécula sonda como el fenol?, ¿ Entre distintos métodos reportados para la síntesis de partículas nanométricas de TiO_2 , cuál permitirá sintetizar este sólido con las características deseables para su incorporación en distintos soportes basados en sólidos fotónicos? Y por último ¿Cuál resulta ser el material más efectivo en el proceso de confinación fotónica de forma tal de obtener un sistema fotocatalítico capaz de absorber en la región visible del espectro electromagnético? Para tratar de dar respuesta a las interrogantes planteadas se estableció como objetivo general de esta investigación: Evaluar la factibilidad de un proceso fotocatalítico de degradación de fenoles empleando novedosos materiales nanoestructurados soportados sobre cristales fotónicos.

1.2. Justificación de la Investigación

En la naturaleza ha existido a través de los años un equilibrio entre las fuentes de agua presentes en el planeta y el resto de los elementos que constituyen el ecosistema. En el caso del agua para consumo humano se conoce que sólo se encuentra disponible en una ínfima cantidad en comparación con toda el agua que cubre la superficie del planeta. Sin embargo, el crecimiento vertiginoso de la población en los distintos centros urbanos ha provocado que dicho equilibrio se haya debilitado hasta el punto en que se estima que dentro de pocos años, sencillamente no existirá suficiente agua dulce para sostener las necesidades de los seres vivos.

Por esta razón, en los últimos años se ha hecho evidente la necesidad de encontrar sistemas de tratamiento de agua y/o implementar sistemas de gestión ambiental de manera de aminorar el impacto sobre la calidad del agua que es empleada en los distintos procesos que permiten la vida en el planeta. En las aguas residuales del tipo doméstico y municipal los principales parámetros tratados son los sólidos suspendidos y la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO), mientras que cuando se trata de aguas industriales la presencia de altas cargas de compuestos orgánicos, como los fenoles, hacen insuficientes los procesos habitualmente empleados para tratar las aguas domésticas. En este sentido, las tecnologías emergentes se fundamentan en degradar eficientemente los sólidos

disueltos presentes en el agua residual, enfocadas principalmente en los compuestos orgánicos persistentes.

Una de las técnicas de degradación de estos compuestos que ha obtenido gran atención en el ámbito científico debido a su potencial para ser escalada a futuro es la Fotocatálisis Heterogénea. En este proceso, un material semiconductor al ser irradiado con fotones con la energía adecuada puede experimentar una excitación de los electrones ubicados en su banda de valencia hasta su banda de conducción. Esto permite la formación de un par redox que al alcanzar la superficie de la partícula y al interactuar con las distintas especies adsorbidas en la misma, pueden producir la oxidación de los contaminantes. El sólido más empleado para este proceso es el óxido de titanio (TiO_2), sin embargo, al poseer una diferencia de energía entre sus bandas de 3,2 eV sólo puede ser activado con fotones de longitud de onda menor a los 387 nm. Para poder hacer el proceso lo más rentable posible, sería ideal poder emplear la luz solar como fuente de excitación, pero para ello el TiO_2 debe ser modificado para lograr que sea capaz de absorber en la región visible del espectro. Existe además otra limitación a considerar, que es la recombinación de las cargas generadas, la cual disminuye la posibilidad de que los portadores de carga alcancen la superficie de la partícula, por ello resulta también un factor a optimizar dentro del proceso.

Entre los principales intentos que se han llevado a cabo para mejorar ambos aspectos se pueden mencionar: La sensibilización, con la cual se busca que los fotones de baja energía exciten los electrones de moléculas ancladas en la superficie del semiconductor, como colorantes, de manera que estos pasen luego a la banda de conducción del soporte. La mezcla de semiconductores, que permite mejorar la separación de las cargas fotogeneradas disminuyendo así su recombinación. El dopaje con metales: que provoca además diversos efectos sobre la estructura del TiO_2 , como la alteración del punto de carga cero (PZC), de la acidez superficial y/o de la temperatura de transición entre las fases cristalinas del TiO_2 (anatasa-rutilo) y con no metales: los cuales generan estados energéticos intermedios al salto de banda del material lo que extiende la zona de absorción del semiconductor hacia el rojo [4-17].

En este mismo orden de ideas, la nanometrización del TiO_2 también ha planteado cierta ventaja en el proceso de generación cargas, sin embargo, se ha reportado que existe un tamaño de partícula óptimo por debajo del cual, la recombinación de cargas se hace importante y afecta entonces las reacciones de óxido-reducción que dan lugar a la degradación de los contaminantes [18-20].

Así mismo, recientemente, se ha perfilado el uso de materiales macroporosos ordenados (3DOM), también conocidos como sólidos ó cristales fotónicos como sistemas fotocatalíticos, en vista a que son capaces de confinar fotones de determinadas longitudes de onda por el efecto de difracción de Bragg. Esto implica que el empleo de este tipo de materiales podría permitir el máximo aprovechamiento de los fotones incidentes en el sistema de tratamiento [21-23].

Sin embargo, a pesar de todas las pruebas realizadas hasta ahora, no se ha encontrado todavía un sistema fotocatalítico lo suficientemente eficiente en todos los aspectos mencionados al mismo tiempo. De manera que, el encontrar el fotocatalizador más eficaz aún forma parte de los retos que deben superarse antes de pensar en el escalamiento del proceso. En este sentido, lo que se busca con el presente trabajo es conjugar las ventajas provistas por el dopaje, la nanometrización y el empleo de sólidos fotónicos en un mismo sistema catalítico de forma tal de estudiar la posibilidad de que todas estas se sumen, generando así un sólido más fotoactivo.

1.3. Alcance

El proceso fotocatalítico empleado en la degradación de contaminantes orgánicos persistentes como los fenoles aún requiere del desarrollo de fotocatalizadores altamente eficientes bajo luz solar, que puedan ser obtenidos a partir de métodos de síntesis accesibles y fácilmente escalables. En este sentido, el alcance del presente proyecto está orientado en la proposición de rutas sintéticas viables que generen sólidos que puedan ser empleados en el proceso anteriormente mencionado a escala banco.

1.4. Aporte al conocimiento

Este trabajo busca desarrollar nuevos materiales que permitan el aprovechamiento de la luz solar en procesos terciarios de tratamiento de aguas residuales, lo que ayudará a proyectar una técnica de tratamiento efectiva para efluentes de origen industrial. Esto repercutirá en el cumplimiento de las normativas establecidas en el país referentes a las descargas de dichos efluentes a las distintas fuentes receptoras.

1.5. Bibliografía

- [1] Decreto 883, Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos. Gaceta N° 5021. República Bolivariana de Venezuela, 1995.
- [2] <http://www.lenntech.com/water-pollution-faq.htm#ixzz10kU495Jt>, consultada en Septiembre de 2010.
- [3] http://www.bvsde.paho.org/cd-gdwq/docs_quimicos/Clorofenoles.pdf, consultada en Noviembre de 2010.
- [4] Rehman, S.; Ullah, R.; Butt, A.; Gohar, N. *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 560-569.
- [5] Wu, C.; Chao, C.; Kuo, F. *Catalysis Today* 97 (2004) 103-112.
- [6] Wachs, I. *Catalysis Today* 100 (2005) 79-94.
- [7] Zaleska, A. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 42 (2008) 211-222.
- [8] Shara, T.; Ando, M.; Sugihara, S. *ApplCatal A: Gen* 2001;5:19.
- [9] Suda, Y.; Kawasaki, H.; Ueda, T.; Ohshima, T. *Thin Solid Films* 2004;453-454:162.
- [10] Yu J.C.; Yu, J.; Ho, W.; Ho, W.; Jiang, Z.; et al. *Chem Mater* 2002;14:3808-3816.
- [11] Nukumizu, K.; Nunoshige, J.; Takata T.; Kondo, J.; Hara, M.; Kobayashi, H. *Chemical Letters* 32, 2 (2003) 196-197.
- [12] Nagaveni N, Hegde MS, Ravishankar N, Subbanna GN, Madras G. *Langmuir* 20 (2004) 2900-2907.
- [13] Khan, S.; Al-Shahry, M.; Ingler Jr., *Science* 297 (2002) 2243-2245.
- [14] Wei, H.; Wu, Y.; Lun, N.; Zhao, F. *Journal of Materials Science* 39, 4 (2004) 1305-1308.
- [15] Song, s.; Wang, S.; Hong, F.; He, Z.; Cai, Q.; Chen, J. *Applied Surface Science* 257, 8(2011) 3427-3432.

- [16] Wang, E.; He, T.; Zhao, L.; Chen, Y.; Cao, Y. *Journal of materials chemistry* 21, 1(2011) 144-150
- [17] Biritha, N.; Yaakob, Z.; Silija, P. Resmi, M. Suraja, P. *Nanotechnology 2010: Advance materials, CNTs, particles, films and composites, NSTI-Nanotech 2010, Anaheim, Ca.* 1 (2010) 464-468.
- [18] Carp, O.; Huisman, C.; Reller, A. *Prog. in Solid State Chem.* 32 (2004) 33-177.
- [19] Wang, C.; Ying, J. *Chemical Materials* 11 (1999) 3113-3120.
- [20] Dennis, P.; Nirmala, N.; Melikechi, N.; Sagayaraj, P. *Crystal Reserch Technology.* 44, No. 5, (2009) 484 – 488.
- [21] Aliev, A.; Lee, S.; Baughman, R.; Zakhidov, A. *Journal of Luminescence* 125 (2007) 11–17.
- [22] McLachlan, M.; Barron, C.; Johnson, N.; De La Rue, R.; Mc Comb, D. *Journal of Crystal Growth* 310 (2008) 2644-2648.
- [23] Stein, A. *Microporous and Mesoporous Materials* 44-45 (2001) 227-239.

CAPÍTULO 2

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ingeniería
Doctorado en Ciencias de la Ingeniería

[DESARROLLO TEÓRICO]

2.1. Contaminación de las aguas

Según la ley vigente en nuestro país, relacionada al control de la calidad de los cuerpos de agua, se puede considerar como contaminación de las aguas la “Acción o efecto de introducir elementos, compuestos o formas de energía capaces de modificar las condiciones del cuerpo de agua superficial o subterráneo de manera que se altere su calidad en relación con los usos posteriores o con su función ecológica para el desarrollo de la vida acuática y ribereña” [1]. En este sentido, las aguas residuales (AR) constituyen la principal vía de introducción de contaminantes a cuerpos de aguas. De acuerdo a la composición y el origen se pueden considerar distintos tipos de aguas residuales [2]:

- ◆ Aguas Residuales Domésticas: son los líquidos provenientes de viviendas, edificios comerciales e institucionales.
- ◆ Aguas Residuales Industriales: son aquellas que han entrado en contacto con procesos de manufactura.
- ◆ Aguas Residuales Agrícolas: son aquellas provenientes de la cría de ganado y el procesamiento de productos animales y vegetales.
- ◆ Aguas Residuales Municipales: son los líquidos transportados por el alcantarillado y pueden involucrar los tipos anteriores así como las aguas de lluvia (la recolección de las mismas puede ser por sistemas separados ó mixtos) y las de infiltración.

Debido a que el origen de cada tipo de AR puede resultar bastante distinto uno del otro, se hace evidente que el clasificarlas permite establecer el tipo de tratamiento más adecuado para cada caso. La presencia de algunos parámetros representativos permite diferenciar cada tipo de AR, por ejemplo, una agua residual doméstica (ARD) se puede caracterizar típicamente a partir de los valores de Demanda Biológica de Oxígeno (DBO), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Sólidos Totales (entre estos: disueltos y suspendidos ya sean volátiles y/o fijos), Cantidad de Nitrógeno y Fósforo, entre otros. Por otro lado, la composición de un agua residual industrial (ARI) depende exclusivamente del proceso productivo, por lo general, estas aguas presentan un mayor valor en la DQO. Tanto la DBO como la DQO permiten evaluar la presencia de materia orgánica presente y precisamente la relación entre estos dos parámetros indica el grado de biodegradabilidad del agua residual en cuestión, esto resulta de vital interés al momento de diseñar el proceso de tratamiento, ya que como se verá más adelante, en muchos casos el esquema típico de tratamiento de un ARD resulta insuficiente para el tratamiento de un ARI aunque el valor de DBO resulte comparable con el generado por una población determinada (DBO equivalente de población). Además, estas pueden ser excesivamente alcalinas o ácidas y pueden contener elevadas o bajas

concentraciones de material coloreado, sustancias orgánicas tanto inertes como tóxicas, por lo que puede resultar necesario un pre-tratamiento si la descarga llegara a una planta de tratamiento municipal ó o un tratamiento completo si la misma fuera descargada directamente a una fuente de agua. La siguiente Tabla presenta algunos valores típicos de algunos parámetros físicos y químicos de ARI [4]:

Tabla 2-1. Valores comparativos de algunos parámetros físicos y químicos en aguas residuales de algunas industrias.

| INDUSTRIA | DBO ₅ (mg/L) | DQO (mg/L) | SS (mg/L) | pH |
|--|-------------------------|------------|------------|-------|
| Curtienda | 1000-2000 | 2000-4000 | 2000-3000 | 11-12 |
| Cervecería | 850 | 1700 | 90 | 4-8 |
| Destilería | 7 | 10 | Bajo | - |
| Granja Avícola | 500-800 | 600-1050 | 450-800 | 6,5-9 |
| Procesamiento de pulpa (proceso Kraft) | 100-350 | 170-600 | 75-300 | 7-9,5 |
| Refinería de petróleo | 100-500 | 150-800 | 130-600 | 2-6 |

En función de la población equivalente las anteriores industrias se comparan en la Tabla N°3 [5]:

Tabla 2-2. Poblaciones Equivalentes y Descarga de Aguas Residuales de algunas industrias.

| INDUSTRIA | UNIDAD (U) | POBLACIÓN EQUIVALENTE (habitante/U) | CANTIDAD DE AGUA RESIDUAL (m ³ /U) |
|--|-----------------------|-------------------------------------|---|
| Curtienda | 1 Ton piel | 1000-4000 | 40-140 |
| Cervecería | 1 hl | 100-350 | 1,7 – 2,4 |
| Destilería | 1m ³ | 100-140 | - |
| Granja Avícola | 1000 aves | 120-300 | 150-200(L/d) |
| Procesamiento de pulpa (proceso Kraft) | 1 Ton | 45-70 | 100-125 |
| Refinería de petróleo | 1m ³ crudo | 700 | 3-70 |

En la tabla se refleja por ejemplo, que las industrias más contaminantes son la de curtiembre y la refinera de petrleo inclusive resultan de las más contribuyentes en cuanto a la carga de agua residual. Esto puede significar, que las AR de estas industrias deben ser tratadas antes de entrar en contacto con cualquier otra fuente de agua. Observando los valores de DBO, DQO y pH, reflejados en la Tabla 2-2, se puede notar que los procesos de tratamiento deben ser bastante eficaces para poder reducir dichos valores a unos menos perjudiciales.

2.2. Procesos de Tratamientos de Aguas Residuales

Los distintos procesos de tratamiento que existen para la descontaminación del agua pueden ser clasificados de varias maneras, una de las formas más empleadas es basándose en la naturaleza del tratamiento. En este sentido, pueden conocerse los procesos: físicos, químicos y biológicos. Cada uno de estos procesos se aplica para un objetivo específico, por lo general un tratamiento completo involucra varias etapas y en cada una de ellas se pueden ver involucrados uno o varios procesos unitarios. Actualmente, también pueden encontrarse procesos convencionales y no convencionales, estando estos últimos dirigidos a la remoción de materia orgánica disuelta. Por lo general, lo que se quiere lograr en un tratamiento de aguas residuales (dependiendo de la naturaleza de la misma) son los tres siguientes pasos:

- Remoción de materia suspendida y coloidal.
- Remoción de materia disuelta.
- Desinfección (de ser necesario).

La materia en suspensión puede ir desde partículas de varios centímetros y muy densas (normalmente inorgánicas), hasta suspensiones coloidales muy estables y con tamaños de partícula de hasta unos pocos nanómetros (normalmente de naturaleza orgánica). La concentración de los mismos, tanto antes como después del tratamiento, juega un papel fundamental a la hora de la elección del sistema más conveniente. Las operaciones para eliminar este tipo de contaminación de aguas suelen ser las primeras en efectuarse, dado que la presencia de partículas en suspensión suele ser indeseable en muchos otros procesos de tratamiento. Por lo general, se aplican operaciones mecánicas (tratamientos físicos). Sin embargo, en muchos casos, y para favorecer esa separación, se utilizan aditivos químicos (denominándose en este caso tratamientos químico-físicos).

Por su parte, al igual que en el caso de la materia en suspensión, la materia disuelta puede presentar concentraciones y características bastante diversas, puede incluir desde altas concentraciones de compuestos inorgánicos (como salmueras) ó de compuestos orgánicos biodegradables así como pequeñas cantidades de compuestos inorgánicos tóxicos (como metales pesados) ó compuestos orgánicos persistentes (por ejemplo: pesticidas, bifenilos policlorados, etc.). En este sentido, la elección de la técnica de tratamiento también depende de cada caso en particular. Se han desarrollado diversos métodos que van desde procesos biológicos (comúnmente empleados en tratamientos de aguas domésticas) hasta químicos. Actualmente, se han destacado un grupo de procesos de oxidación conocidos como Procesos Avanzados de Oxidación, los cuales son más eficaces en el procesamiento de aguas residuales que contienen contaminantes orgánicos persistentes.

2.2.1. Procesos Avanzados de Oxidación (PAO):

Estos procesos pueden ser definidos de la siguiente manera [6]:

“Todos aquellos procesos de oxidación en fase acuosa que involucren la participación de radicales hidroxilo en su mecanismo, resultando en la destrucción de compuestos contaminantes”

Los diferentes métodos existentes se diferencian entre sí por la forma en que generan dichos radicales, los cuales tienen un poder oxidante muy elevado lo que los hace muy reactivos y poco selectivos, esto es deseable en los mecanismos de degradación de contaminantes. Si bien, los procesos de oxidación directa también involucran la presencia de radicales libres, razón por la que en oportunidades son clasificados como PAO la diferencia es que los radicales hidroxilo ($^{\circ}\text{OH}$) son generados como consecuencia de las condiciones de reacción (actúan de manera indirecta) en cambio los PAO se basan específicamente en su formación.

Estos procesos pueden llevarse a cabo tanto en medio homogéneo como en medio heterogéneo y pueden requerir de algún tipo de energía externa o no. La siguiente tabla enumera los distintos procesos desarrollados hasta ahora clasificados según su naturaleza:

Tabla 2-3. Procesos Avanzados de Oxidación.

PROCESOS HOMOGÉNEOS

▪ Sin aporte de energía externa

Ozonación en medio alcalino (O_3/OH^-)

Ozonación con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) y ($O_3/H_2O_2/OH^-$)

Peróxido de hidrógeno y catalizador – Fenton (H_2O_2/Fe^{2+})

▪ Con aporte de energía externa

❖ Radiación ultravioleta

Ozonación y radiación ultravioleta (O_3/UV)

Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (H_2O_2/UV)

Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($O_3/H_2O_2/UV$)

Foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$)

❖ Ultrasonido

Ozonación y ultrasonidos (O_3/US)

Peróxido de hidrógeno y ultrasonidos (H_2O_2/US)

❖ Electroquímica

Oxidación electroquímica

Oxidación anódica

Electro-Fenton

PROCESOS HETEROGÉNEOS

▪ Sin aporte de energía externa

Ozonización catalítica ($O_3/Cat.$)

▪ Con aporte de energía externa (radiación ultravioleta)

Ozonización fotocatalítica ($O_3/TiO_2/UV$)

Fotocatálisis heterogénea ($O_2/TiO_2/UV$)

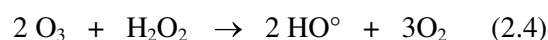
En algunos casos se emplean reactivos costosos como el O_3 y el H_2O_2 , sin embargo, su máximo potencial se explota cuando se consiguen integrar con otros tratamientos, como la adsorción o los tratamientos biológicos, a fin de conseguir la máxima economía de oxidante. Una característica común a todos los procesos avanzados de oxidación es su capacidad para tratar efluentes con concentraciones menores que 5 g/L de DQO, ya que para mayores concentraciones, el elevado consumo de agente oxidante se convierte en una limitante. A continuación se presenta una tabla resumen con las principales características de algunos PAO:

Tabla 2-4. Principales características de los Procesos Avanzados de Oxidación.

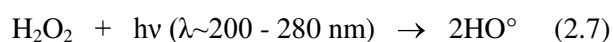
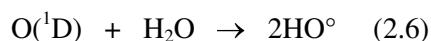
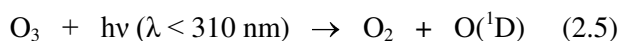
OZONIZACIÓN EN MEDIO HOMOGÉNEO

(O_3/OH°) ; $(O_3/H_2O_2/OH^\circ)$; (O_3/UV) ; $(O_3/H_2O_2/UV)$; (O_3/US)

El ozono es inestable en agua, este tiende a descomponerse en una secuencia de reacciones que generan radicales entre los que se encuentra el radical hidroxilo. A valores de pH elevados, la velocidad de auto-descomposición de ozono en agua se incrementa y con ella, la velocidad de generación de radicales. En estas condiciones, la oxidación de los compuestos orgánicos contenidos en el efluente, se produce por la combinación de dos mecanismos: la vía directa que representa la reacción entre la molécula orgánica y el ozono disuelto, y la vía indirecta, mediante la cual los radicales hidroxilo actúan como oxidantes. La adición de peróxido de hidrógeno combinado con el ozono provoca el comienzo de un ciclo de descomposición que inicia con la siguiente reacción:



La adición al medio de ozono, peróxido de hidrógeno o una mezcla de ambos incrementa la velocidad de las reacciones fotoquímicas debido a que son compuestos que al absorber luz ultravioleta se descomponen para originar radicales libres. Tanto la fotólisis de ozono (por medio del oxígeno singlete) como la del peróxido de hidrógeno originan radicales hidroxilo lo que acelera su descomposición:



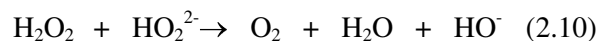
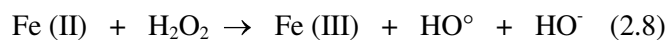
Por otro lado, Los ultrasonidos generan burbujas de cavitación que crecen durante los ciclos de compresión-descompresión hasta alcanzar un tamaño crítico desde el cual implotan, transformando así la energía en calor. En el interior de las burbujas de cavitación, las condiciones de temperatura y presión pueden alcanzar los 5000°C y 1000 bar, condiciones en las cuales incluso las moléculas de agua se descomponen homolíticamente generando radicales HO° y H° , en presencia de moléculas que se

descompongan fácilmente como el O_3 y el H_2O_2 se generan radicales HO° con mayor facilidad. Sin embargo este es un proceso que está aún en fase de desarrollo. La principal desventaja de todos los procesos que implican el uso de ozono es el coste de su generación mediante descarga eléctrica.

FENTON Y FOTO-FENTON

(Fe^{+2}/H_2O_2); ($Fe^{+2}/H_2O_2/UV$)

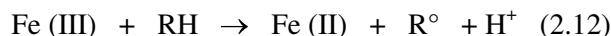
Se trata de un sistema catalítico homogéneo en el cual una sal de hierro, habitualmente $FeSO_4$, genera radicales gracias a la interacción del peróxido de hidrógeno con la forma reducida, $Fe(II)$. El mecanismo es el siguiente:



La interacción con la forma reducida del hierro genera en última instancia radicales hidroxilo, aunque éstos pueden intervenir también en la oxidación directa del hierro:



La regeneración de la forma reducida se produce normalmente mediante la intervención de un compuesto orgánico del medio:



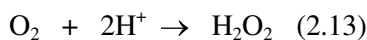
La velocidad de generación de radicales está determinada por la reacción del $Fe(II)$ con el peróxido de hidrógeno, por lo que la concentración de hierro limita la velocidad de oxidación. También en este caso, la velocidad de degradación de contaminantes orgánicos resulta notablemente acelerada por la irradiación con luz Ultravioleta-Visible (longitudes de onda mayores de 300 nm). En estas condiciones, la fotólisis de complejos $Fe(III)$, permite la regeneración de la forma reducida del catalizador favoreciendo el ciclo catalítico.

PROCEOS ELECTROQUÍMICOS

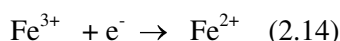
(oxidación anódica); (electrofenton)

Los procesos electroquímicos para la oxidación de contaminantes orgánicos se basan en el empleo de energía eléctrica para romper los enlaces de las moléculas. La principal ventaja de este tipo de procesos es evitar la introducción de reactivos en disolución. En la oxidación anódica, los compuestos orgánicos se oxidan mediante los radicales hidroxilo generados en un ánodo a partir de la oxidación de moléculas de agua. Los compuestos orgánicos reaccionan con oxidantes moleculares generados electroquímicamente,

como el peróxido de hidrógeno que se produce en cátodos, por ejemplo de grafito, a partir del oxígeno disuelto en el medio:



La capacidad oxidativa del peróxido de hidrógeno puede incrementarse en medio ácido con la introducción de una sal de Fe(II) de una forma similar a la que se describió al tratar el reactivo de Fenton. En este caso, se une la reducción catódica directa a las vías ya descritas para la regeneración del catalizador a partir del Fe(III):

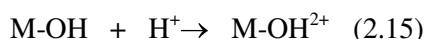


El ánodo suele ser de Pb/PbO₂ ó de platino. Este tipo de procesos presenta como desventaja fundamental su costo elevado en comparación con otros procesos de oxidación avanzada. Además, es necesario convertir el efluente en conductor para lo que suele ser necesario añadir una sal.

OZONIZACIÓN EN MEDIO HETEROGÉNEO

(O₃/cat.); (O₃/TiO₂/UV)

Los principales catalizadores que se utilizan en ozonación son los óxidos de metales de transición (MnO₂, TiO₂, Al₂O₃), metales u óxidos soportados (Cu/Al₂O₃, TiO₂/Al₂O₃), carbón activado granular (GAC) y sistemas mesoporosos, como los silicatos MCM o SBA. La mayoría de los catalizadores de ozonización se comportan como sustancias anfóteras en medio acuoso, siendo capaces de intercambiar cationes o aniones. Por ejemplo, un centro activo Brönsted puede encontrarse cargado positiva o negativamente en función del pH del medio:

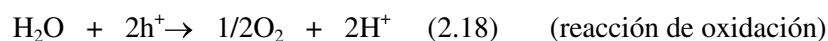
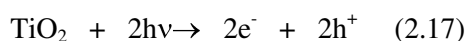


Esto afecta las propiedades químicas de la superficie en aspectos fundamentales como la posibilidad de inhibición de la reacción por competencia con especies cargadas presentes en el medio. En el caso de la oxidación fotocatalítica, ésta se basa en la fotoexcitación de un semiconductor sólido como resultado de la absorción de radiación electromagnética. La radiación provoca la excitación de electrones en la banda de valencia del sólido, lo que origina la formación de huecos caracterizados por un potencial de oxidación muy elevado. El dióxido de titanio (TiO₂) puede ser activado mediante radiación ultravioleta hasta 380 nm, los oxidantes presentes en el medio pueden interactuar con el par redox generado haciendo más efectivo el proceso a medida que el oxidante sea más reactivo. Este proceso será estudiado con detalle en el siguiente apartado.

Los procesos heterogéneos ofrecen la ventaja (frente a los homogéneos) de la relativamente fácil recuperación del catalizador y en el caso de los procesos activados con luz resultan, en la gran mayoría de los casos, mucho más efectivos que los procesos sin aporte de energía externa. En este sentido, la *Fotocatálisis Heterogénea* presenta varias ventajas frente a los otros Procesos Avanzados de Oxidación porque con ciertas modificaciones es posible lograr que el fotocatalizador absorba radiación visible, lo que permitiría el uso de luz solar como fuente de energía disminuyendo en gran medida los costos de operación.

2.3. Fotocatálisis Heterogénea

En un intento por lograr la conversión fotoelectroquímica de la energía solar, Fujishima y Honda encontraron que empleando óxido de titanio (TiO_2) en su fase cristalina rutilo se lograba cerrar el circuito eléctrico con un electrodo de platino al iluminar el material semiconductor con luz ultravioleta (UV) con una longitud de onda (λ) menor a 415nm. La fotocorriente fluía del electrodo de platino hacia al de TiO_2 , revelando que la reacción de oxidación ocurre en electrodo de TiO_2 (evolución de O_2) mientras que la reacción de reducción se lleva a cabo en el electrodo del metal (evolución de H_2). Esto demostraba que la molécula de agua se puede escindir en H_2 y O_2 sin aplicación de un voltaje externo según las siguientes reacciones químicas:



No es sino hasta el año 1977 cuando Frank y Bard expusieron por primera vez las posibilidades de descomponer cianuro (CN^-) en agua empleando TiO_2 , generando desde entonces un gran interés en las aplicaciones ambientales de este proceso [7].

El proceso fotocatalítico se basa en la naturaleza electrónica de los materiales semiconductores como el TiO_2 . En este sentido, cuando un semiconductor (TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , CdS , ZnS , etc.) es iluminado con fotones cuya energía es igual o mayor que su energía de separación de bandas (band-gap energy (EG), en inglés) ocurre la generación de pares electrón-hueco a partir de la foto-excitación de los electrones

ubicados en la banda de valencia hacia la banda de conducción del material. Esta interacción permite el desarrollo de una serie de reacciones de óxido-reducción en la superficie del fotocatalizador que pueden ocasionar la transformación y/o degradación de compuestos químicos [8].

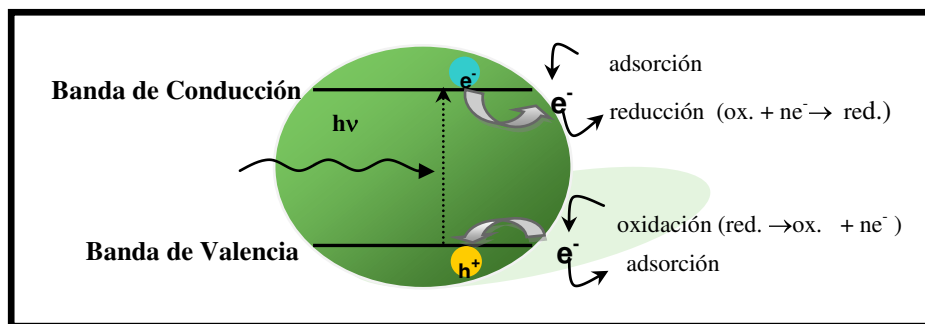


Figura 2-1. Esquema del proceso fotocatalítico en una partícula de TiO₂, ref. [8].

El potencial redox de los huecos fotogenerados es 2,53V en función del electrodo estándar de hidrógeno (EEH) en una solución a pH 7, al reaccionar con una molécula de agua se pueden producir radicales hidroxilo (OH°) cuyo potencial redox es ligeramente menor (2,27V), siendo más positivo incluso que el de la molécula de O₃. Por otro lado, el potencial de los electrones foto-inducidos a la banda de valencia es -0,52V, el cual es suficientemente negativo como para reducir la molécula de oxígeno a superóxido. La figura 2-2, muestra los potenciales redox de diferentes procesos que ocurren en la superficie del TiO₂ cuando es iluminado en una solución a pH 7:

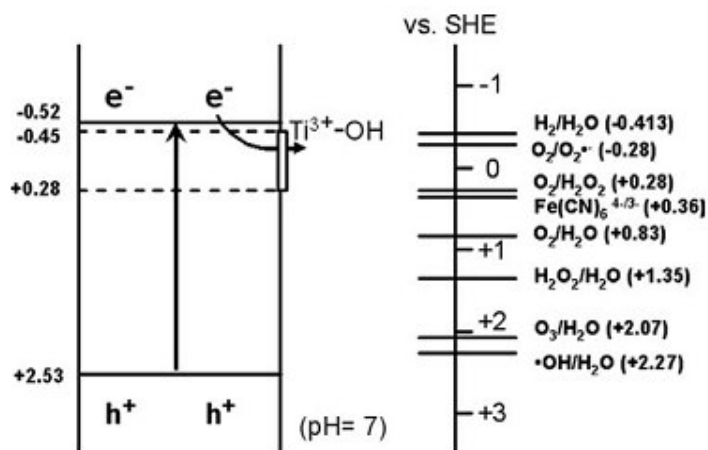


Figura 2-2. Potenciales redox (vs. el electrodo estándar) de diferentes procesos ocurridos en la superficie del TiO₂ al ser iluminado en una solución a pH 7, ref. [8].

Estos portadores de carga pueden también recombinarse disipando la energía absorbida como calor, ser atrapados en estados electrónicos superficiales metaestables ó unirse a la doble capa eléctrica. Ahora bien, la transferencia de éstos a especies adsorbidas superficialmente, dependerá del potencial redox de cada adsorbato. En este sentido, a pesar que la excitación por el fotón absorbido es el paso inicial del proceso es necesario que el mismo tenga la energía necesaria para ser absorbido por el catalizador y no por los reactantes [9]. Pueden darse dos situaciones de acuerdo a la excitación inicial: (i) Cuando la fotoexcitación ocurre en una molécula del adsorbato, la cual interactúa luego con una partícula del catalizador en estado fundamental, se tiene una fotoreacción catalizada. (ii) Cuando la excitación toma lugar en el catalizador y luego este transfiere un electrón ó energía a una molécula del adsorbato en estado fundamental, el proceso es descrito como una fotoreacción sensibilizada, el siguiente esquema ilustra los dos tipos de fotocatalísis [10]:

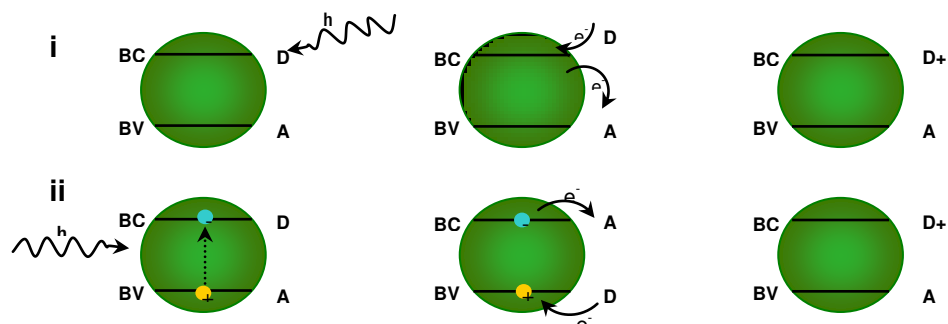


Figura 2-3. Esquemas seguidos en el proceso fotocatalítico según la excitación inicial: **i)** Fotoreacción catalizada (excitación inicial del adsorbato), **ii)** Fotoreacción sensibilizada (excitación inicial del sólido).

Para un catalizador con niveles de energía no accesibles para el adsorbato, como en el caso de SiO₂ y Al₂O₃, sólo hay posibilidad de un ambiente bidimensional para las moléculas del reactante, por lo que el sólido catalizador, no participa en el proceso electrónico, esto es lo que ocurre en el caso (i) de la Figura 2-3. Pero, cuando el catalizador cuenta con niveles de energía accesibles hay una fuerte interacción electrónica entre el sustrato y el adsorbato (catalizador), por lo que ocurre una mediación en el proceso de transferencia electrónica, ilustrado en el caso (ii) de la misma figura.

Una vez ocurre la generación foto-inducida de los portadores de carga, las reacciones de óxido-reducción que se pueden desarrollar en la superficie del catalizador incluyen las siguientes [11]:



- ✓ Recombinación de los portadores de carga: $e^-_{tr} + h^+_{bv} (h^+_{tr}) \rightarrow e^-_{bc} + \text{calor}$ (2.23)
- ✓ Scavenging de los electrones fotogenerados: $O_2(\text{ads}) + e^- \rightarrow O_2^{\circ-}$ (2.24)
- ✓ Generación de hidroxilos: $h^+ + H_2O \rightarrow OH^\circ + H^+$ (2.25)
- $h^+ + OH^- \rightarrow OH^\circ$ (2.26)
- ✓ Degradación por hidroxilos: $R-H + OH^\circ \rightarrow R^\circ + H_2O$ (2.27)
- ✓ Degradación por huecos fotogenerados: $R + h^+ \rightarrow R^+ \rightarrow \rightarrow \rightarrow CO_2 + H_2O$ (2.28)
- ✓ Protonación de superóxidos: $O_2^{\circ-} + OH^\circ \rightarrow HOO^\circ$ (2.29)
- ✓ Co-scavenging de los electrones fotogenerados: $HOO^\circ + e^- \rightarrow HO_2^-$ (2.30)
- ✓ Formación de peróxido de hidrógeno: $HOO^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$ (2.31)

Los e^-_{tr} y h^+_{tr} representan, respectivamente, los electrones de la banda de conducción y los huecos de la banda de valencia que son fotogenerados. Ahora bien, en ausencia del scavenger de electrones (Ec. 2.24), los electrones y huecos fotogenerados se recombinan en apenas unos picosegundos después de la excitación inicial, por lo que la presencia de estas especies es vital para prolongar el tiempo de vida de los portadores de carga. En el caso del oxígeno, forma especies superóxido que subsecuentemente pueden producir el radical hidroperoxil (HO_2^-) el cual a su vez genera peróxido de hidrógeno (Ecs. 2.24; 2.29-2.31).

Es importante notar, que estas reacciones ocurren por la presencia de moléculas de agua y oxígeno disuelto. Sin la presencia del agua, por ejemplo, los radicales hidroxilo no podrían ser formados, esto se ha evidenciado en algunos trabajos en donde sin la presencia del medio acuoso, la reacción no procede. Por otro lado, es bien sabido que algunos compuestos orgánicos simples (como el ácido oxálico o fórmico) pueden ser mineralizados por oxidación electroquímica cuando los electrones atrapados (e^-_{tr}) son capturados por iones metálicos en sistemas donde no hay moléculas de agua presentes. La contradicción entre ambos casos, puede resultar de la diferencia en la adsorción de las especies orgánicas en la superficie del semiconductor. Es decir, como la adsorción de moléculas como el ácido oxálico o el fórmico es fuerte, se sugiere que la oxidación puede ocurrir directamente a través de los huecos fotogenerados que ocupan la capa de valencia (Ec. 2.28). Se han llevado a cabo innumerables estudios mecanísticos del proceso con compuestos orgánicos típicos como, fenol, clorofenol y ácido oxálico empleando TiO_2 como fotocatalizador, encontrándose por ejemplo que los compuestos aromáticos son hidroxilados en posiciones

activadas para ataques nucleofílicos, sugiriendo el ataque por especies OH° , dándose así sucesivas adiciones oxidativas que provocan eventualmente la ruptura del anillo. Los intermediarios encontrados principalmente son aldehídos y ácidos carboxílicos que luego se decarboxilan para dar como productos finales CO_2 y H_2O .

A pesar, que la capacidad oxidativa de las especies h^+_{tr} es relativamente elevada la posibilidad de una oxidación directa aún es muy debatida. En contraposición a la oxidación directa (vía huecos fotogenerados) se ha sugerido recientemente, un mecanismo remoto de degradación en el cual, las moléculas de H_2O_2 y/o HO_2° son capaces de desorberse de la superficie del TiO_2 para luego oxidar las moléculas del contaminante, la siguiente figura representa el proceso de fotocatalisis remota [12]:

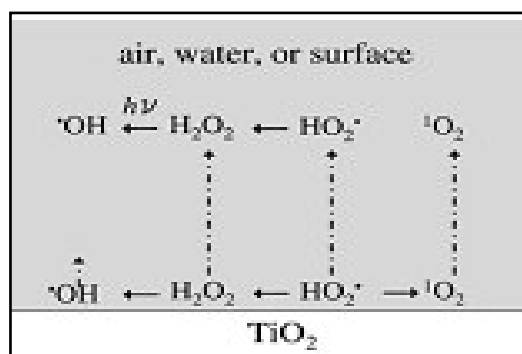


Figura 2-4. Especies activas de oxígeno y algunos pasos relacionados a la fotocatalisis remota, ref. [12].

2.3.1. Parámetros físicos que afectan el proceso fotocatalítico.

La velocidad y eficiencia del proceso fotocatalítico dependen de una serie de factores que gobiernan la cinética de la degradación, a continuación se estudiarán brevemente los parámetros fundamentales que se ven directamente involucrados en las reacciones:

- **pH** [9]: el pH de la solución acuosa afecta significativamente la superficie del semiconductor, incluyendo la carga superficial de las partículas, el tamaño y forma de los agregados, inclusive las posiciones de las bandas de valencia y conducción. El pH al cual la superficie de un óxido no está cargada se define como punto de carga cero (PZC, por sus siglas en inglés), por ejemplo para el TiO_2 se encuentra $4,5 < \text{PZC} < 7$ dependiendo del método de síntesis. Fuera de este rango el catalizador estará cargado positiva o negativamente en su superficie de acuerdo a las siguientes reacciones:



Las constantes de equilibrio de estas reacciones son $\text{pK}_{\text{TiOH}_2} = 2,4$ and $\text{pK}_{\text{TiOH}} = 8,0$, la abundancia de todas las especies en función del pH son $-\text{TiOH} \geq 80\%$ cuando $3 < \text{pH} < 10$; $-\text{TiO}^- \geq 20\%$ si $\text{pH} > 10$; $-\text{TiOH}_2^+ \geq 20\%$ cuando $\text{pH} < 3$.

En el PZC la interacción entre las partículas del catalizador y las moléculas del contaminante es mínima debido a la ausencia de fuerzas electrostáticas. Cuando se tiene un $\text{pH} < \text{PZC}$ la superficie del catalizador se carga positivamente y se ejerce una fuerza de atracción con aquellas especies en cargadas negativamente en solución. A valores de $\text{pH} > \text{PZC}$ el catalizador se encontrará cargado negativamente y repelerá aquellos compuestos aniónicos presentes en la solución. Durante el transcurso de la degradación se van generando diferentes intermediarios que provocan cambios importantes en el pH de la solución, por esto se trabaja generalmente con un tampón que permita trabajar en el rango adecuado de pH según la naturaleza del catalizador.

- Temperatura [8]: debido a que la activación es fotónica, los sistemas fotocatalíticos no requieren calentamiento y pueden ser operados a temperatura ambiente. La energía de activación real es nula mientras que la energía de activación aparente es bastante pequeña en un rango de temperaturas entre 20 y 80°C. Sin embargo, a bajas temperaturas la actividad y la energía de activación aumentan, esto porque el paso limitante resulta ser la desorción del producto final y por tanto, la energía de activación aparente tiende a ser igual al calor de adsorción del producto. En el caso contrario, es decir al aumentar la temperatura y acercarse al punto de ebullición del agua, ocurre una evaporación del solvente y además la adsorción del reactante (que suele ser un proceso exotérmico) se convierte en el paso límite.
- Flujo radiante (Φ) [9]: Se ha encontrado una dependencia proporcional en la velocidad de reacción con el flujo de radiación lo que confirma que la activación del proceso catalítico es fotoinducida. Sin embargo, por encima de cierto valor, la velocidad de reacción se hace proporcional a $\Phi^{0,5}$, aunque se han reportado diferentes valores para esta transición, se ha podido observar que con un típico flujo de radiación UV solar de entre 20 y 30W/m²h (0,2-0,3 moles de

fotones/m²h en tre 300 y 400nm) ocurre esta relación. Muchos autores atribuyen esta transición a un exceso de portadores de carga fotogenerados, aunque basándose en las primeras etapas del proceso (formación del par electrón-hueco, recombinación de cargas y oxidación directa de las especies contaminantes) y sabiendo que en un semiconductor tipo-n como el TiO₂, los huecos fotoinducidos están en mucha menor proporción que los electrones ($[h^+] \ll [e^-]$, siendo entonces éstas las especies activas limitantes, a cualquier instante se tiene que:

$$r = k_o[h^+][R] \quad (2.34)$$

$$\frac{d[h^+]}{dt} = k_f\Phi + k_r[e^-][h^+] + k_o[h^+][R] = 0 \quad (2.35)$$

En el caso de altos flujos de radiación la concentración instantánea de electrones y huecos son iguales ($[h^+] = [e^-]$), siendo entonces $k_r[h^+]^2 \gg k_o[h^+][R]$, por lo que:

$$k_f\Phi = k_r[h^+]^2 \quad (2.36)$$

$$r = k_o \left(\frac{k_f}{k_r} \right)^{1/2} [R] \varphi^{1/2} \quad (2.37)$$

Bajo estas condiciones, el rendimiento cuántico disminuye debido a que la velocidad de formación del par redox se hace mayor que la velocidad fotocatalítica lo que favorece la recombinación. De igual manera, cuando Φ : $k_r[h^+]^2 \ll k_o[h^+][R]$, por lo que la velocidad se hace directamente proporcional al flujo:

$$r = \left(\frac{k_o k_f}{k_r} \right) \Phi$$

En el último caso, a flujos muy elevados ocurre otra transición de dependencia $\varphi^{1/2} \alpha \varphi^0$, en este punto la reacción fotocatalítica sólo dependerá de la transferencia de masa en la reacción. Este efecto se puede explicar por diferentes razones, ya sea la falta de scavengers de electrones (ej. O₂) o de moléculas de contaminantes en la superficie del fotocatalizador y/o bloqueo de los sitios activos por los productos no adsorbidos.

- Especies disueltas en el medio [13]: Las aguas residuales por lo general contienen altas concentraciones de especies iónicas, las cuales pueden cambiar la fuerza iónica de la solución trayendo como consecuencia la desmejora de la actividad catalítica. En el caso de los aniones,

muchos de estos pueden actuar como scavengers de los radicales OH° inhibiendo así la reacción de degradación. Tal es el caso de los aniones comúnmente hallados en aguas residuales, como el cloruro, el carbonato, el sulfato y el nitrato. Sin embargo, especies como el tiosulfato, el bromato o el yodato resultan más bien beneficiosas porque aumentan la separación de cargas a través de la formación de otras especies oxidantes también altamente reactivas. Por otro lado, en el caso de los cationes, se ha podido observar que algunos iones metálicos inhiben la actividad fotocatalítica pero algunos otros, como el hierro, son capaces de incrementar la degradación de compuestos orgánicos. Básicamente, los iones metálicos pueden actuar como scavengers de electrones mejorando la separación de cargas, sin embargo, este proceso depende del potencial redox de los distintos iones, en el caso del hierro particularmente, su bajo potencial de reducción permite la interacción con los electrones fotogenerados para reducirse a especies Fe(II) . La siguiente figura muestra las tendencias para cada situación expuesta con algunas especies iónicas comunes empleando TiO_2 como fotocatalizador en la degradación de fenol.

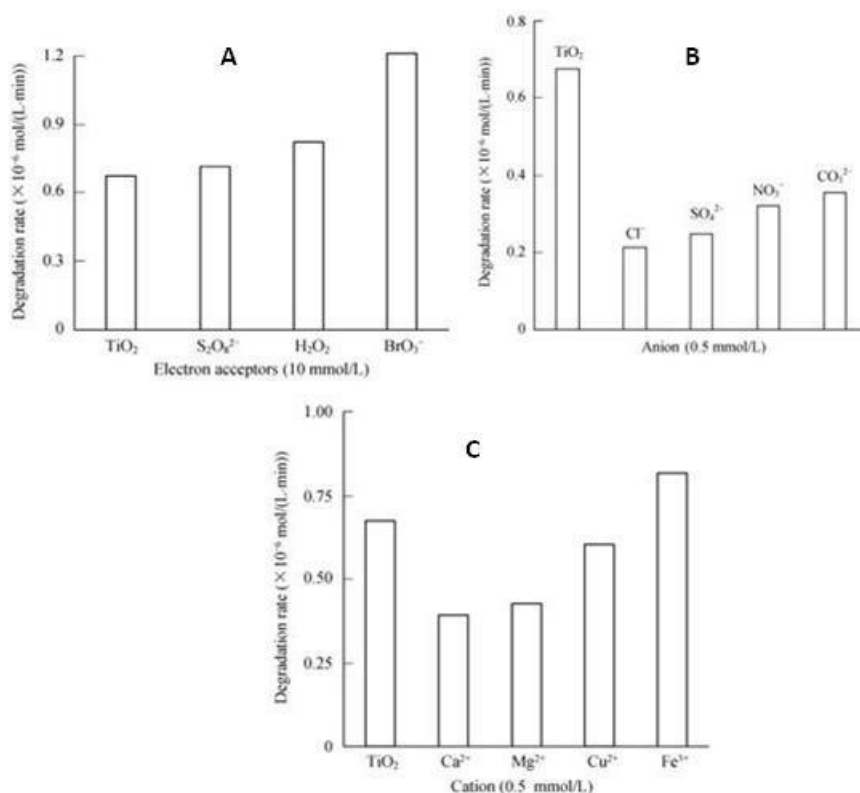


Figura 2-5. Variación en la velocidad de degradación del fenol con la presencia de algunas especies iónicas en solución: A) Savengers de electrones, B) Scavengers de hidroxilos, C) Cationes polivalentes.

Ref. [13].

- Naturaleza y concentración del contaminante [9, 14]: Son varios los efectos sobre la degradación que han sido observados al estudiar la dependencia con la concentración del contaminante, por ejemplo, bajo condiciones similares una variación en la concentración conlleva a mayores tiempos de irradiación para alcanzar la mineralización. Debido a la naturaleza fotónica de la reacción, concentraciones excesivamente altas de contaminantes saturan la superficie del catalizador reduciendo la eficiencia fotónica lo que significa una desactivación del mismo. A bajas concentraciones, la dependencia es más bien lineal con la concentración del sustrato para muchos sistemas. Sin embargo, no todos los compuestos tienen el mismo efecto en el tiempo de irradiación y esto depende también de la naturaleza química del contaminante. El 4-clorofenol por ejemplo, sigue un mecanismo en el que hay una evolución constante de intermediarios (ej. Hidroquinona, benzoquinona) mientras que el ácido oxálico se transforma directamente a CO_2 y H_2O .

Casi de manera unánime, los distintos autores que han trabajado el aspecto cinético de las reacciones fotocatalíticas han empleado el modelo de Langmuir-Hinshelwood para describir el comportamiento del sistema. Si bien es cierto que el mismo se ajusta al comportamiento del proceso, hay que tener muy en cuenta las limitaciones que se ven implicadas al manejar este modelo cinético, la más resaltante es el hecho de considerar que la adsorción de las moléculas ocurre en la oscuridad (la constante de adsorción es independiente del flujo de fotones). Actualmente se está trabajando en el desarrollo de nuevos modelos matemáticos que puedan ajustarse mejor a la naturaleza de las reacciones fotocatalíticas, entre ellos el modelo directo-indirecto, en el cual se plantean dos mecanismos de transferencia de carga interfacial: el de transferencia indirecta (IT), que implica la transferencia adiabática de los huecos atrapados en los átomos de oxígeno terminales del TiO_2 hacia las especies de sustrato disueltas y el de transferencia directa (DT) el cual involucra la transferencia inelástica de los huecos libres a especies de sustrato adsorbidas. Mientras que el mecanismo IT es el único que tiene lugar en ausencia de adsorción específica, tanto el mecanismo IT como el DT actúan de manera simultánea en los casos en que existe adsorción específica. De cualquier manera, el desarrollo de cualquier modelo matemático que represente la cinética de mineralización de un contaminante orgánico resulta más apropiado si se lleva a cabo empleando parámetros de calidad tales como Demanda Química de Oxígeno (DQO), Carbono Orgánico Total (COT) ó Carbono Orgánico Disuelto (COD). La mayoría de los estudios llevados a cabo hasta la fecha han empleado un amplio intervalo de compuestos orgánicos modelo pero raramente han dado información útil

sobre la cinética, muchos de estos estudios se han hecho principalmente para probar la fotoeficiencia de un nuevo catalizador. En el caso de aguas residuales reales, se ha observado que debido a la persistencia de la mayoría de los orgánicos disueltos, la fotomineralización resulta muy lenta y los tiempos de irradiación bastante elevados, lo que implica que el uso del proceso fotocatalítico como único proceso de tratamiento implicaría costos de tratamiento muy altos.

- Naturaleza y concentración del fotocatalizador [15]: En la mayoría de las configuraciones el semiconductor es usado como una suspensión y la velocidad de reacción generalmente aumenta hasta un valor límite de concentración del catalizador. Este valor depende de la geometría del reactor y de las condiciones de iluminación, lo que se debe garantizar es que todas las partículas sean iluminadas. Por encima de esta cantidad de partículas la turbidez impide que la luz pueda penetrar y alcanzar aquellas partículas del sólido ubicadas más lejos de la fuente de luz. En cualquier situación esta masa de catalizador debe ser determinada para asegurar la total absorción de los fotones que ingresan en el reactor, por lo general, se han reportado valores que alcanzan unos pocos cientos de miligramos por litro. Por otro lado, muchos óxidos simples y sulfuros poseen energías de band-gap suficientes para catalizar o promover un amplio rango de reacciones de interés, el fotocatalizador ideal en un sistema de fotocatalisis heterogénea para aplicaciones solares debe poseer, idealmente, las siguientes características [16]:

-
- ✓ Actividad fotocatalítica estable.
 - ✓ Buen traslape del espectro de absorción con el espectro de emisión solar.
 - ✓ Altos valores de rendimiento cuántico*.
 - ✓ Compatibilidad con un amplio rango de sustratos y ambientes de reacción.
 - ✓ Bajo costo.
 - ✓ Facilidad para ser recuperado del medio de reacción.
-

*El rendimiento cuántico se define como el número de eventos que ocurren por cada fotón absorbido por el sistema [17].

En el siguiente gráfico se presentan los valores de E_g en comparación con el vacío y el EEH para diversos materiales semiconductores [18] y a continuación se indican los valores de longitud de onda asociada a cada E_g :

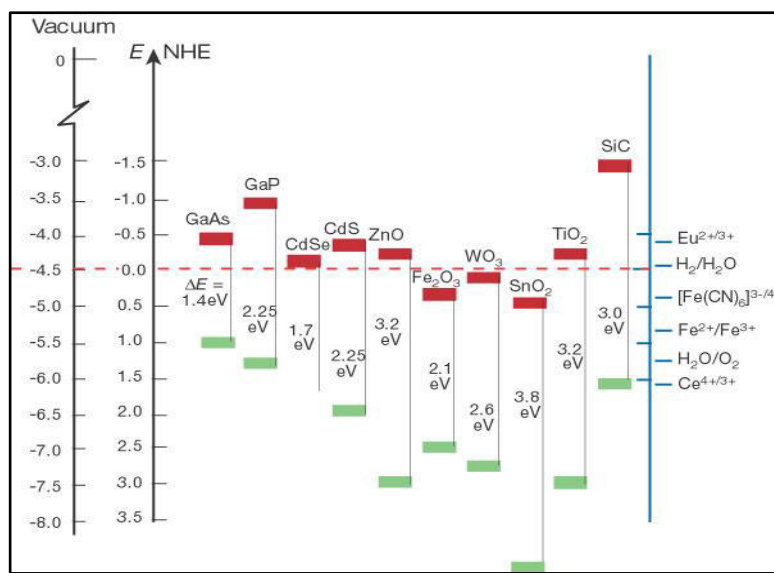


Figura 2-6. Valores de energía para el salto de banda (E_g) para diversos materiales semiconductores, ref. [18].

Tabla 2-5. Valores de longitud de onda asociada a la energía de separación de bandas para los principales semiconductores.

| SEMICONDUCTOR | E(eV) | Longitud de onda (nm) |
|--------------------------------|-------|-----------------------|
| GaAs | 1,40 | 884 |
| CdSe | 1,70 | 728 |
| GaP | 2,10 | 589 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,25 | 550 |
| CdS | 2,25 | 550 |
| SiC | 3,0 | 412 |
| TiO ₂ | 3,20 | 387 |
| ZnO | 3,20 | 387 |
| WO ₃ | 3,60 | 344 |
| SnO ₂ | 3,80 | 326 |

El uso de los semiconductores de sulfuros metálicos es inapropiado debido a que rápidamente sufren corrosión fotoanódica. Por otro lado, los óxidos de hierro polimorfos (α -Fe₂O₃, α -FeOOH, β -FeOOH, δ -FeOOH y γ -FeOOH) a pesar de ser económicos y poseer bajas energías de bandgap, sufren corrosión fotocatódica. El ZnO parece una alternativa razonable, sin embargo, éste es inestable debido a que su disolución da Zn(OH)₂ en la superficie de las

partículas del ZnO provocando la desactivación del catalizador. De las posibilidades mencionadas anteriormente, el dióxido de titanio (TiO_2) es el más aprovechado en aplicaciones ambientales, ya que es biológica y químicamente inerte, es estable frente a la fotocorrosión y corrosión química, es fácilmente separado de las soluciones acuosas bajo ciertas condiciones y además es de bajo costo [19].

2.4. Óxido de titanio (TiO_2)

El óxido de titanio o Titania cristaliza en tres posibles estructuras: el rutilo (tetragonal; $D_{4h}^{14}\text{-P4}_2/\text{mm}$; $a = b = 4,58\text{Å}$, y $c = 2,95\text{ Å}$); la anatasa (tetragonal; $D_{4h}^{19}\text{-I4}_1/\text{amd}$; $a = b = 3,78\text{Å}$, y $c = 9,502\text{Å}$) y la Brookita (romboédrica; $D_{2h}^{15}\text{-Pbca}$; $a = 5,436\text{ Å}$; $b = 9,166\text{Å}$, $c = 5,315\text{ Å}$). También existen otras estructuras cristalinas como la cotunita, sintetizada a altas presiones y resulta uno de los materiales cristalinos más duros que se conocen. Sin embargo, para aplicaciones fotocatalíticas sólo el rutilo y la anatasa presentan actividad. En la Figura 6 se muestran las celdas unitarias de las fases cristalinas en las que se refleja que cada átomo de titanio se encuentra rodeado de seis átomos de oxígeno formando un octaedro distorsionado, en el cual los enlaces axiales son más largos. Para el rutilo, los octaedros crecen en la dirección del plano [110], mientras que en la anatasa el eje que comparten los octaedros es el que forma el plano [001]. Adicionalmente, se ha determinado empleando métodos *ab initio* que entre las tres superficies de menor índice presentes en el rutilo ([001], [100] y [110]), la [110] resulta termodinámicamente ser más estable y para la anatasa es la [101]. Una vista complementaria de la estructura cristalina está dada por la triple coordinación de iones oxígeno en bloques de Ti_3O con arreglos del tipo trigonal planar. En la unidad Ti_3O presenta una conformación tipo “Y” presente en el rutilo, mientras en la anatasa se acerca más bien a una conformación tipo “T”, y en la brookita coexisten ambos tipos de conformaciones [20].

La estructura del rutilo está más densamente empaquetada que la anatasa, siendo sus densidades 4,2400 y 3,8030 g/cm^3 respectivamente. Este volumen adicional de la anatasa afecta propiedades como la compresibilidad y la constante dieléctrica del material, lo que le confiere propiedades interesantes. A su vez, cálculos termodinámicos basados en datos calorimétricos predicen que el rutilo es la fase más estable en un amplio rango de temperaturas y presiones. Sin embargo, la pequeña diferencia en la energía libre de Gibbs (4-20kJ/mol) entre las fases principales sugiere que las estructuras polimorfas metaestables, son tan estables como el rutilo a condiciones normales de presión y temperatura. Mediciones de los tamaños de

partícula señalan que la estabilidad relativa de las fases se puede revertir cuando el tamaño de partícula disminuye lo suficiente debido a los efectos de superficie-energía (la tensión superficial y la energía libre superficial dependen del tamaño de partícula). Se ha determinado que la anatasa es la fase más estable termodinámicamente a tamaños de partícula menores a 11nm, la brookita es más estable entre 11 y 35nm, mientras que la fase rutilo lo es a tamaños de partícula superiores a los 35nm. [21].

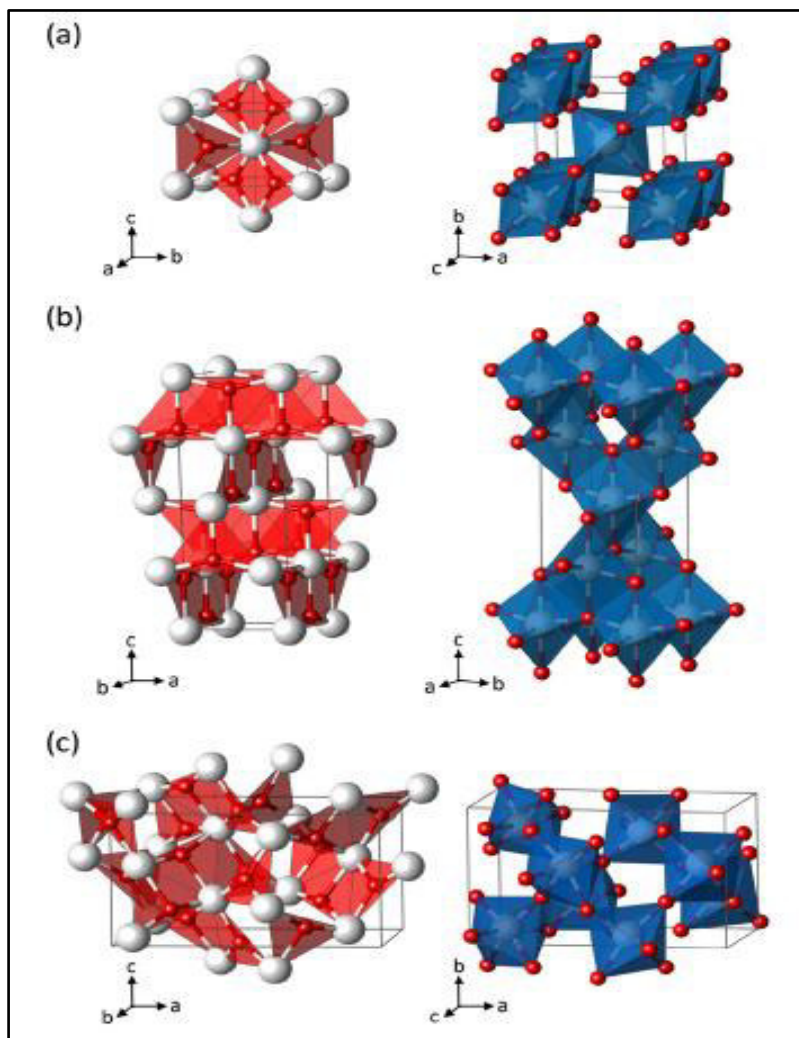


Figura 2-7. Representación del arreglo de poliedros TiO_6 (derecha) y de bloques Ti_3O (izquierda) que conforman las tres principales fases cristalinas del TiO_2 : a) anatasa, b) rutilo y c) brookita. Tomado de Landman y col, ref. [22].

La entalpía de transformación anatasa \rightleftharpoons rutilo es baja, durante este proceso los planos de oxígeno semi-cerrados [112] de la anatasa son conservados y se presentan como planos [100] en el rutilo, ocurriendo un rearrreglo cooperativo de los iones de titanio y oxígeno. El mecanismo propuesto implica una perturbación

espacial de la red de iones oxígeno y la mínima cantidad de rupturas de enlaces Ti-O como resultado de la nucleación superficial y crecimiento. El proceso de nucleación está fuertemente influenciado por el contacto interfacial entre los sólidos nanocristalinos y una vez iniciado se difunde rápidamente permitiendo el crecimiento de grano. Esta conversión monotrópica de la anatasa a rutilo ha sido ampliamente estudiada, debido a que la fase del TiO_2 es uno de los parámetros más críticos en la aplicación del TiO_2 , ya sea como fotocatalizador, como membrana cerámica, como pigmento, etc. Esta transformación se logra típicamente con un tratamiento térmico y depende de factores tales como, la cantidad de defectos de superficiales y de red, el tamaño de partícula, la presión, entre otros [21].

En las aplicaciones ópticas, se conoce que el principal mecanismo de absorción en semiconductores puros son las transiciones directas inter-bandas. Sin embargo, en semiconductores “indirectos” como el TiO_2 estas transiciones directas son prohibidas por la simetría del cristal. En estos casos, un aumento en la absorción de la luz puede ser observado en nanocristales debido a transiciones indirectas de electrones en la interfase entre átomos. Estas transiciones indirectas son permitidas debido a la gran cantidad de densidades de estado para los electrones existentes en la banda de valencia. Por lo que la presencia de estructuras tipo nano y micro-cristalinas así como una alta porosidad es fundamental para favorecer las transiciones electrónicas dentro de este tipo de semiconductores. Es conocido por estudios de los espectros de fotoemisión del TiO_2 que la banda de valencia ocupada está compuesta por orbitales 2p mientras que la banda de conducción (vacía) se compone de orbitales 3d del Ti, 4s y 4p, siendo los de menor energía los orbitales 3d del Ti [23]. Por lo que la incorporación de dopantes que alteren ambos niveles energéticos ha resultado una técnica exitosa para aumentar las transiciones electrónicas y a su vez extender la absorción del material hacia el visible debido a la generación de estados energéticos intermedios entre las bandas de valencia y conducción del TiO_2 (band-gap).

2.5. Bibliografía

- [1] Decreto 883, Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos. Gaceta N° 5021. República Bolivariana de Venezuela, 1995.
- [2] Romero, Jairo. Tratamiento de aguas residuales, teoría y principios de diseño. Editorial Escuela Colombiana de ingeniería. Colombia, 2000.
- [3] Da Cámara, Leslie; Hernández, Mario; Paz Luiselena. Manual de diseño para plantas de tratamiento de aguas residuales alimenticias. Disponible en: www.frbb.utn.edu.ar
- [4] Abdulrzak Alturkmani, Industrial Wastewater Fundamentals. Disponible en: www.4enveng.com, consultada en Diciembre de 2010.
- [5] Manual de Disposición de Aguas Residuales: origen, descarga, tratamiento y análisis de las aguas residuales, Tomo I. Institut Fresenius GmbH. 1984.
- [6] Esplugas, S; Gimenez, J; Contreras, S; Pascual, E; Rodriguez, M. Water Research 36 (2002) 1034-1042.
- [7] Fujishima, A.; Zhang, X. C.R. Chimie 9 (2006), 750-760.
- [8] Hermann, J-M. Catalysis Today 53 (1999) 115-129.
- [9] Malato, S.; Fernández, P.; Maldonado, M. Blanco, J.; Genjak, W. CatalysisToday 147 (2009) 1-59.
- [10] Linsebigler, A.; Lu, G.; Yates, J. Chemical Reviews, 95, 3 (1995) 735-758.
- [11] Chong. M.; Jin, B.; Christopher W.; Chow, K.; Saint, C. Wat. Res. 44 (2010) 2997-3027.
- [12] Fujishima, A.; Zhang, X.; Trykc, D. Surface Science Reports 63 (2008) 515-582.
- [13] Kashif, N.; Ouyang, F. Journal of Environmental Sciences 21(2009) 527–533.

- [14] Montoya, J.; Velásquez J.; Salvador, P. *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009) 50–58.
- [15] Ahmed, S.; Rasul, M.; Martens, W.; Brown, R.; Hashib, M. *Desalination* 26, 1-2 (2010), 3-18.
- [16] Rajeshwar, K.; Chenthamarakshan, C.; Goeringer, S.; Djukic, M. *Pure & Applied Chemistry*, 73, 12 (2001) 1849-1860.
- [17] Braslavsky, S.; Houk, K. *Glossary of terms used in photochemistry. Pure & Applied Chemistry*, 60, 7 (1988) 1055-1106.
- [18] Grätzel, M. *Nature* 414 (Nov. 2001) 338-344.
- [19] Hoffmann, M.; Martin, S.; Choi, W.; Bahnemann, D. *Chem. Rev.* 1995, 95, 69-96.
- [20] Diebold, U. *Surface Sci. Report* 48 (2003) 53-229.
- [21] Carp, O.; Huisman, C.; Reller, A. *Prog. in Solid State Chem.* 32 (2004) 33-177.
- [22] Landmann, E.; Schmidt, W. J. *Phys.: Condens. Matter* 24 (2012) 195503-195508.
- [23] Linsebigler, A.; Lu, G.; Yates, Y. *Chem. Rev.* 1995, 95, 735-758.

CAPÍTULO 3

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ingeniería
Doctorado en Ciencias de la Ingeniería

[RESULTADOS Y DISCUSIONES]
PARTE I: TiO₂ CO-DOPADO

3.1. Consideraciones preliminares: TiO₂ co-dopado.

3.1.1. Modificación del TiO₂

Debido a sus propiedades ópticas, el uso eficiente del TiO₂ con luz solar se ve limitado por el amplio valor de su energía de salto de banda (3.0 eV para el rutilo y 3,2eV para la anatasa), por lo que cae en la zona del UV. Es conocido que la fracción de la energía solar que tiene componente UV es muy pequeña, representando cerca del 10% de la energía total. Sin embargo, a nivel de la superficie terrestre la irradiancia del sol disminuye alrededor de 1000 W/m² por las diferentes interacciones con los componentes atmosféricos, fraccionando su energía de la siguiente manera: 44% es componente visible, 3% componente UV (con el sol en el zénit) y el resto en componente IR. Esto implica que la irradiancia que alcanza la luz solar en la superficie de la tierra es cerca de 527 W/m² de radiación IR, 445 W/m² de componente Vis y apenas 32 W/m² de radiación UV [1], por lo que los sistemas a ser desarrollados deben ser capaces de absorber la energía IR y visible para poder aprovechar al máximo la incidencia solar. La siguiente imagen muestra una representación del espectro de emisión del sol extraterrestre y terrestre donde se muestra la limitada zona de acción del TiO₂ en comparación con la Irradiancia Solar directa sobre la superficie de la tierra:

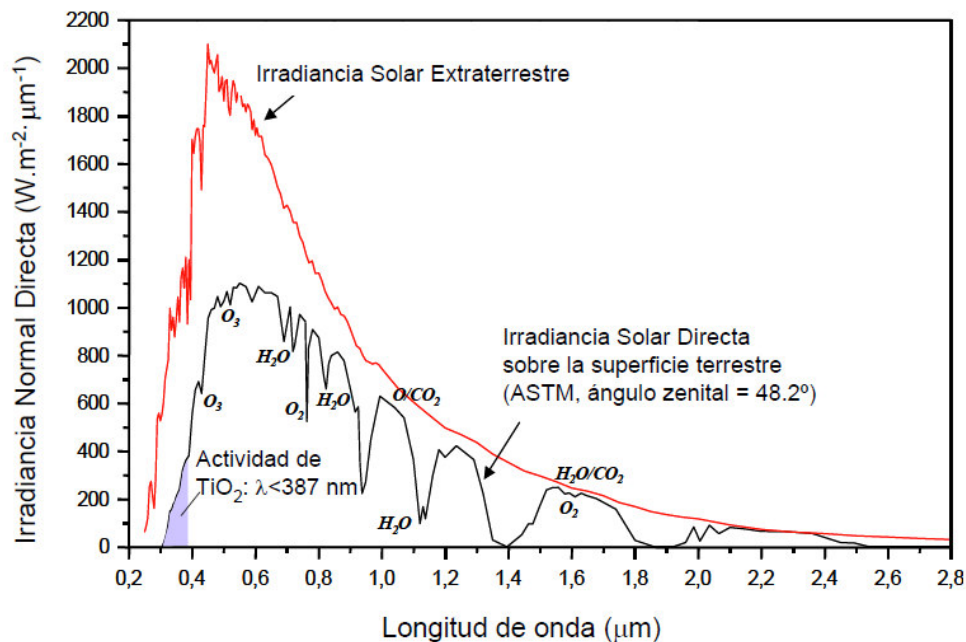


Figura 3-1. Irradiancia solar extraterrestre y en la superficie terrestre, donde se representan las zonas de interacción de los fotones con las distintas especies atmosféricas y la zona de acción del TiO₂.

Entonces, en la búsqueda del mayor aprovechamiento de la luz solar para la fotocatalisis con TiO₂ se han desarrollado diversas estrategias para aumentar la captura de los electrones (portadores mayoritarios) y disminuir la recombinación del par electrón-hueco. Entre las estrategias más importantes destacan: (i) la optimización de la velocidad de la reacción redox, por ejemplo añadiendo captadores de electrones, (ii) la modificación de la estructura del catalizador, dopándolo con iones metálicos y no-metálicos, añadiendo compuestos capaces de transferir carga al catalizador (sensibilización), acoplado las oscilaciones de los electrones en la banda de conducción con nanopartículas metálicas ó modificando la superficie del TiO₂ con otros semiconductores para alterar las propiedades de transferencia de carga. De estas tácticas resulta de nuestro interés el dopaje del TiO₂ y la modificación de la estructura a partir de la reducción del mismo.

3.1.1. Dopaje con iones metálicos.

Los efectos asociados a la incorporación de dopantes metálicos y/o no-metálicos en los materiales semiconductores como el TiO₂ son muy diferentes y a pesar que han sido extensamente analizados no se han podido relacionar de una manera concluyente a la variación (o no) de la actividad fotocatalítica del semiconductor. Es sabido que la presencia de especies dopantes genera niveles de impurezas en la energía del salto de banda, logrando una disminución de la misma si estos niveles energéticos consiguen superponerse a los de las bandas del semiconductor. Sin embargo, los mismos también pueden actuar como centros de recombinación de cargas impidiendo que se lleven a cabo las reacciones redox, ejecutoras de la degradación de los contaminantes [2]. Se ha reportado, no obstante, que los metales de transición (o sus óxidos) pertenecientes a elementos del grupo VIII de la tabla periódica pueden actuar como captadores de electrones, favoreciendo la separación de cargas y logrando inclusive extender la zona de absorción del material a la región del visible [3].

En este sentido, se puede tener un dopaje tipo-p, que implica la presencia de cationes en la red del TiO₂ con valencia menor a Ti⁺⁴ (Al⁺³, Cr⁺³, Ga⁺³, Ln⁺³, etc.) ó un dopaje tipo-n logrado por la inclusión de cationes con valencia mayor a +4 (Nb⁺⁵, Ta⁺⁵, Sb⁺⁵, etc.). Los dopantes tipo-p por ejemplo, actúan como centros aceptores, que atrapan los electrones fotogenerados [4].

También se ha comprobado que la presencia de óxidos de valencia alta son capaces de introducir sitios ácidos superficiales tipo Brønsted alterando el punto de carga cero; esto puede favorecer la adsorción de algunas moléculas según el pH de la solución, se han estudiado extensivamente V, Mo, W y Nb [5].

La transición de fases anatasa ↔ rutilo (TAR) resulta además otro factor a analizar, ya que se ha demostrado que los aditivos que incrementen las vacancias de oxígeno, actúan como promotores en la

TAR, mientras que aquellos que incrementen los defectos intersticiales retardan esta transición. Por ejemplo, la presencia de Si, Zr y Al produce una elevación en la temperatura de TAR, mientras que Co, Mn y V crean vacancias de oxígeno, lo que se traduce en una disminución de esta temperatura de transición [6].

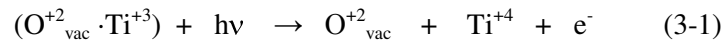
En vista a todas estas derivaciones, desde comienzos del año 2000 se han presentado innumerables reportes sobre los efectos en la actividad fotocatalítica del TiO₂ de metales en estado reducido, ionizados e implantados en la estructura cristalina y de óxidos ya sea de metales alcalinos y alcalinos-térreos o de metales de transición (incluyendo los lantánidos). Si se dopa con partículas metálicas cuya función trabajo sea mayor que la de la titania, los electrones son removidos del TiO₂ en la cercanía de cada partícula metálica, esto resulta en la formación de una barrera Schottky en cada una de estas zonas, disminuyendo la recombinación electrón-hueco y acelerando entonces la transferencia de estos electrones a las moléculas de oxígeno disueltas; el platino es el elemento más estudiado en este estado reducido [7-9].

La implantación iónica, por otro lado, permite que los iones metálicos con radios iónicos adecuados puedan sustituir especies Ti⁺⁴ en la red cristalina o ubicarse en los intersticios de manera que ocurra una superposición entre la banda de conducción (debida a los orbitales 3*d* del Ti) y los orbitales *d* de los metales de transición provocando un corrimiento hacia el rojo en la absorción óptica [10, 11]. Iones como el Fe⁺³ y el V⁺⁵ al poseer un radio iónico menor que el del Ti⁺⁴ pueden intercambiarse, mientras que especies como el Zn⁺², Ag⁺ o algunos lantánidos no pueden modificar la estructura cristalina pero proveen otros efectos: el ZnO al ser un semiconductor se acopla interfacialmente con el TiO₂ haciendo una mezcla de semiconductores [12]; la plata no modifica la energía de band-gap pero actúa como captador (scavenger) de los electrones fotogenerados retardando la recombinación [13]. Los iones de lantánidos como el Tb, Eu y Sm retardan la transformación de fases y evitan la aglomeración de partículas [14].

3.1.2. TiO₂ reducido.

Así mismo, se ha reportado otra manera de extender la absorción del TiO₂ hacia el visible que consiste en la creación de vacancias de oxígeno, ya que las mismas juegan un rol fundamental en la adsorción de las moléculas oxidantes, como por ejemplo el O₂, el cual se adsorbe de manera no disociativa para producir radicales superóxido y en consecuencia otros radicales capaces de oxidar la materia orgánica adsorbida [15]. El tratamiento térmico, por ejemplo, genera defectos puntuales, como vacancias de oxígeno superficiales que producen cambios profundos en las propiedades electrónicas superficiales, y a su vez, la

presencia de estas vacancias crea un estado reducido general en el cristal de TiO₂. Estas vacancias afectan la conducción eléctrica del material, que se puede explicar por la siguiente reacción [16]:



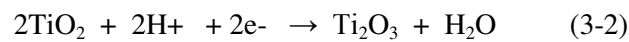
Siendo O_{vac} , las vacancias de oxígeno. La conducción eléctrica está relacionada al equilibrio entre las especies Ti^{+3} , Ti^{+4} , O^{+2} y e^{-} y se encuentra determinada principalmente por la temperatura y la presión de oxígeno en los alrededores, también puede observarse que a altas temperaturas existe conducción iónica; a temperaturas mayores de los 1000°C resulta de los átomos intersticiales de titanio (Ti^{+3}) y a temperaturas menores de las vacancias de oxígeno (O_{vac}^{+2}).

La interacción Ti-O permite la formación de una gran variedad de fases estables y distintas estructuras cristalinas, esto implica que el TiO₂ puede ser reducido con facilidad. La reducción del bulk es reflejada en cambios de color pronunciados en el cristal que pueden ir desde al blanco hasta el azul oscuro, así mismo, estos defectos intrínsecos resultan en un dopaje tipo-n y alta conductividad. La estructura que resulta en los cristales reducidos (TiO_{2-x}) es bastante compleja ya que presenta varios tipos de defectos, entre ellos, vacancias de oxígeno doblemente cargadas, especies Ti^{+3} y Ti^{+4} intersticiales y defectos planares. El mecanismo de difusión difiere según el tipo de defecto, el oxígeno migra vía intercambio de sitio (difusión de la vacancia) mientras que el titanio difunde a través del cristal como átomos intersticiales, la cual ocurre relativamente rápido entre los canales ubicados en la dirección [001]. La habilidad de manejar los defectos en el cristal es una de las principales ventajas del empleo de sistemas como el TiO₂, debido a que las imperfecciones, como las vacancias, introducen cambios en la estructura electrónica del material. En general, diferentes autores han demostrado que la distribución electrónica de la superficie no es muy diferente a la de la estructura, encontrándose que los estados ocupados se corresponden con los orbitales 2p del oxígeno y que la banda de conducción deriva de los orbitales 3d del titanio. Cuando hay vacancias de oxígeno presentes, los electrones que ocupaban la banda de valencia actúan como centros dadores de electrones que crean una capa de acumulación en una región cercana a la superficie, esto provoca una disminución en la separación de bandas.

Los cristales reducidos de TiO₂ presentan un dopaje tipo n, lo que le confiere cualidades aprovechables en procesos fotocatalíticos. Sin embargo, a pesar de ser la anatasa el sólido con actividad fotocatalítica apreciable, se han realizado pocos estudios de esta fase cristalina en su estado reducido en comparación con el rutilo [17]. La mayoría de los investigadores han enfocado sus esfuerzos en lograr modificaciones electrónicas a partir de la incorporación de heteroátomos (dopantes extrínsecos) a la red cristalina

logrando disminuir la energía del salto de banda. Sin embargo, ciertos autores como Ihara y col. [18] han sugerido que son las vacancias de oxígeno generadas en los bordes de los granos, los responsables de esta disminución en la energía del salto de banda, mientras que los dopantes actúan más bien como bloqueadores de la re-oxidación del material.

Al mismo tiempo, debido a la idea de que la respuesta en el visible puede ser incrementada si el número y la fuerza de los sitios ácidos superficiales aumentan, algunos investigadores han propuesto la impregnación con ácidos fuertes, como el fosfórico y el sulfúrico [19]. En este sentido se podría promover la siguiente reacción:



Aunque ambos tipos de modificación (incorporación de iones metálicos y reducción del TiO₂) han sido ampliamente estudiadas en la degradación de un gran número de moléculas, las mejoras reportadas resultan limitadas cuando se emplea un único tipo de dopaje. Por esta razón, recientemente se han reportado algunos trabajos en los que se plantea que el co-dopaje (metal / no-metal) logra mejores rendimientos [20-22]. Sin embargo, para nuestro conocimiento ningún estudio que involucre la combinación del dopaje metálico con la reducción ha sido publicado, en este sentido se proyecta la innovación de este trabajo.

3.2. Objetivos: TiO₂ co-dopado.

3.2.1. Objetivo General

Evaluar la actividad fotocatalítica de sistemas de óxido de titanio co-dopado relacionándola con sus características texturales y ópticas.

3.2.2. Objetivos Específicos

- ◆ Sintetizar sólidos de óxido de titanio dopado con óxidos metálicos a partir de la incorporación de las sales metálicas empleando el método de impregnación a sequedad.
- ◆ Sintetizar sólidos de óxido de titanio reducido pre-tratado con ácidos oxácidos.
- ◆ Caracterizar los distintos materiales obtenidos a partir de la determinación de sus propiedades texturales, cristalinas y ópticas empleando distintas técnicas analíticas.
- ◆ Evaluar la actividad fotocatalítica de los sólidos sobre la degradación de soluciones acuosas de fenol, 4-cloro-2-metilfenol y 2-nitrofenol empleando un simulador solar.
- ◆ Establecer los sistemas óptimos en base al porcentaje de degradación de los compuestos ya mencionados.
- ◆ Sintetizar un catalizador de óxido de titanio co-dopado con el metal encontrado como dopante óptimo y el sólido reducido más activo.
- ◆ Probar los fotocatalizadores co-dopados en un simulador solar.
- ◆ Estudiar la efectividad del sólido co-dopado óptimo en un reactor solar a escala banco.

3.3. Metodología Experimental: TiO₂ co-dopado

3.3.1. Síntesis de los catalizadores

La cantidad de dopante empleada se calculó asumiendo la formación de una monocapa atómica (metal ó no-metal) en la superficie del TiO₂. El acrónimo X/TiO₂ será empleado para designar el elemento depositado en la superficie del óxido de titanio.

3.3.1.1. Dopaje con óxidos metálicos

Para la síntesis se emplearon las sales indicadas en la tabla 1 y se utilizó como soporte un óxido de titanio >99% anatasa. Durante la impregnación, la cantidad adecuada de sal metálica se disolvió en ~20mL de agua destilada para los sistemas: Ca/TiO₂, Ba/TiO₂, Sr/TiO₂, Cu/TiO₂, Ce/TiO₂ y Fe/TiO₂; mientras que para los sólidos W/TiO₂, Mo/TiO₂, Nb/TiO₂ y V/TiO₂, se empleó como solvente hidróxido de amonio 15M. El óxido de titanio se suspendió en esta solución, la cual fue llevada posteriormente a un rotavaporador en un baño a 80°C. El sólido una vez seco se calcinó en una mufla en atmósfera de aire a 500°C durante 12h.

3.3.1.2. Reducción del TiO₂ con pre-tratamiento ácido.

En este caso el pre-tratamiento ácido se realizó con los siguientes ácidos: Bórico (B/TiO₂); Nítrico (N/TiO₂); Fosfórico (P/TiO₂) y Sulfúrico (S/TiO₂). En este proceso, se puso en contacto en una cápsula petri el TiO₂ con la mínima cantidad necesaria de una solución acuosa al 10% del respectivo ácido inorgánico para formar una pasta húmeda. Se impregnó el sólido hasta sequedad con agitación constante y en una plancha a 80°C. El sólido seco fue sometido posteriormente a reducción a 500°C en atmósfera de hidrógeno (99%) con un flujo de 60mL/min durante 2h. Para ello, una serie de mini-reactores de cerámica ($\phi=5\text{mm}$; L=5cm) fueron llenados con los sólidos pre-tratados y ubicados en el centro de un reactor del mismo material de mayores dimensiones, el cual fue debidamente empacado y llevado a un horno tubular.

En la siguiente tabla se presentan los compuestos de partida para el dopaje del TiO₂:

Tabla 3-1. Compuestos de partida para la síntesis de los sistemas de TiO₂ dopado.

| | |
|---|---|
| Óxido de titanio (>99% anatasa, Casa Riedel de Häen) | TiO ₂ |
| Nitrato de calcio-hidratado | Ca(NO ₃) ₂ *4H ₂ O |
| Cloruro de estroncio-hidratado | SrCl ₂ *6H ₂ O |
| Acetato de bario | Ba(C ₂ H ₃ O ₂) |
| Nitrato de cerio-amonio | (NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ |
| Nitrato de cobre-hidratado | Cu(NO ₃) ₂ *2,5H ₂ O |
| Acetilacetato de vanadio | V(C ₂ H ₈ O ₂) ₂ |
| Niobiato(bisacuoxobisoxalato) de amonio | (NH ₄)[Nb(O)(C ₂ O ₄)(H ₂ O) ₂]*3H ₂ O |
| Heptamolibdato de amonio-hidratado | (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ *4H ₂ O |
| Ácido túngstico | H ₂ WO ₄ |
| Nitrato de hierro | Fe(NO ₃) ₃ |
| Ácido bórico | H ₃ BO ₃ |
| Ácido nítrico | HNO ₃ |
| Ácido fosfórico | H ₃ PO ₄ |
| Ácido sulfúrico | H ₂ SO ₄ |

3.3.1.3. Co-dopaje

Una vez escogidos los catalizadores más activos entre los preparados anteriormente (M/TiO₂ y NM/TiO₂), se sintetizaron catalizadores co-dopados por tres vías, de forma tal de evaluar el efecto de la incorporación de ambos dopantes:

i) Se realizó una mezcla mecánica de ambos sólidos, para lo cual ambos materiales en una relación en masa 50:50 fueron íntimamente mezclados en un mortero de cerámica empleando unas gotas de ácido acético para formar una pasta que fue luego llevada a secado en una estufa a 150°C. Este material se designó como MM/TiO₂. Siendo las letras MM las iniciales de mezcla mecánica.

ii) El sólido dopado se sometió a las condiciones de reducción mencionadas en el apartado anterior, empleando el pre-tratamiento ácido establecido como el óptimo. Este material será descrito como NM-

M/TiO₂. Siendo NM= no metal del ácido oxácido escogido en el pre-tratamiento y M = metal escogido como dopante.

iii) El sólido reducido se impregnó con la sal del metal escogido como dopante óptimo. Este material se mencionará de ahora en adelante como M-NM/TiO₂.

3.3.2. Caracterización de los sólidos preparados

Las distintas técnicas planteadas para la caracterización de los materiales sintetizados en la primera parte son mencionadas a continuación:

3.3.2.1. Área Específica (método B.E.T.)

Este análisis se realizó a través de la fisisorción de N₂ a 77K y empleando método de B.E.T. se calcularon los valores de área específica y volumen promedio de poro de los sólidos dopados y el soporte, para ello se empleó un equipo Quantachrome modelo Quantasorb.

3.3.2.2. Difracción de Rayos X

El estudio en un rango de medida (2θ) desde 0° hasta 80° permitió analizar los cambios en los picos de difracción del soporte por efecto de la incorporación de las distintas especies dopantes. El difractómetro empleado es un Bruker D8 Advance. El generador de rayos X, es un KRISTALLOFLEX K 760-80F que trabaja con una potencia de 3000W.

3.3.2.3. Análisis Térmico

Para el análisis de los sólidos se empleó flujo de nitrógeno de 100mL/min en un rango de temperaturas de 25 a 900°C. Con estas medidas se pudo evaluar el efecto de la incorporación de los óxidos metálicos en la transformación de fases anatasa ↔ rutilo. Para llevar a cabo estas medidas, se usó un equipo marca TA instruments, modelo: STG 2960.

3.3.2.4. Espectroscopia de Infrarrojo

Este análisis se llevó a cabo con un equipo Perkin Elmer spectrum 100, utilizando pastillas de KBr como soporte. Las pastillas fueron preparadas antes del análisis y mantenidas en un desecador. Las imágenes obtenidas fueron manipuladas para restar el efecto del fondo y de las impurezas del KBr empleado como soporte.

3.3.2.5. Espectroscopía de absorción UV-Vis

Para esta técnica se prepararon suspensiones acuosas de los sólidos en concentraciones aproximadas a 1g/L. Se realizó un barrido entre 190 y 1000nm empleando un espectrofotómetro de un solo haz marca JENWAY modelo 6175.

3.3.2.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

Esta caracterización se realizó en un instrumento marca Leybold modificado por Specs empleando radiación de un ánodo de Aluminio (1486,6 eV) y el software CASAXPS para la manipulación de la data.

3.3.3. Pruebas fotocatalíticas

Para encontrar el sistema óptimo M/TiO₂ y NM/TiO₂ se empleó un simulador solar que cuenta con sistema de agitación mecánico, un sistema de burbujeo continuo de aire, un sistema de reflujos con termostato que se conecta a la doble pared del reactor y una fuente de luz. El recipiente tiene una capacidad de 500mL y la fuente de iluminación es una lámpara halógena de 150W. Las siguientes figuras representan un esquema y una fotografía del simulador solar a emplear para las pruebas catalíticas de esta primera parte:

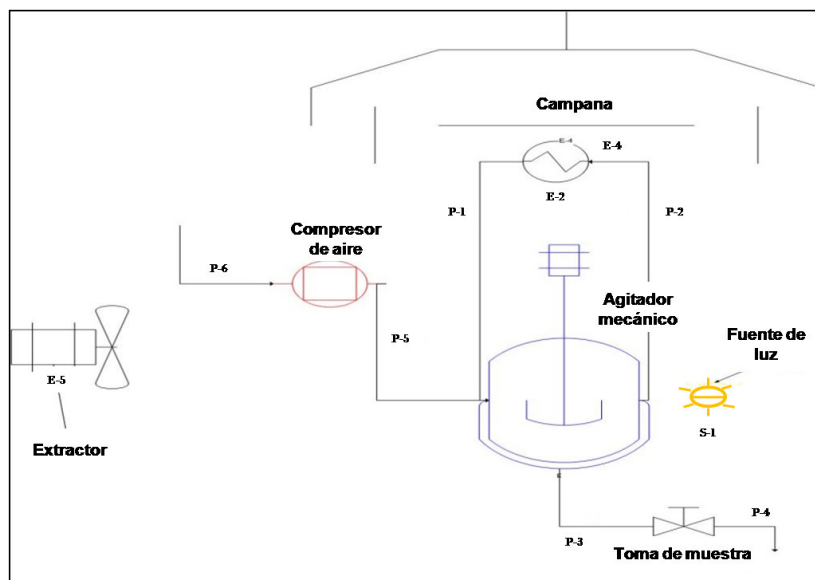


Figura 3-2. Diagrama del simulador solar empleado para las pruebas catalíticas.



Figura 3-3. Fotografía del simulador solar empleado para las pruebas catalíticas.

Para estos experimentos se tomaron 250mL de solución de contaminante con una concentración de 0,5g/L y una concentración de catalizador de 1g/L colocado en suspensión. Las pruebas a escala banco se llevaron a cabo en un reactor solar que consta de una bomba de agua de 1/2hp de potencia la cual impulsa la solución acuosa a tratar desde el tanque de almacenamiento de 40L de capacidad hasta el reactor tubular. Este último es una secuencia de cinco tubos de vidrio (dos tubos de 25cm ubicados en los extremos del reactor y tres de 50cm en el centro) conectados entre sí por uniones de PVC tomando forma de arqueada. Todas las conexiones son de 3/4" de diámetro interno resultando en un volumen iluminado aproximado de 570mL. El reactor se encuentra reposando en un sistema que permite variar la inclinación del mismo respecto al plano horizontal, esto con el objeto de aprovechar al máximo la incidencia de luz solar en el espacio de trabajo. El catalizador fue colocado en suspensión en el sistema y recirculado junto a la solución a degradar. Una llave ubicada en el fondo del tanque de almacenamiento permite la recolección de las muestras líquidas. A su vez, al montaje anterior se le puede incorporar un arreglo de lámparas tubulares ubicándolas entre los tubos de vidrio que conforman el reactor fotocatalítico, esto significa la incorporación de cuatro lámparas. Con esto pudimos evaluar la posibilidad de emplear otras fuentes de luz en situaciones donde las condiciones climáticas no favorezcan el uso de luz solar. En las figuras 3-4 y 3-5 se muestran el diagrama del equipo y una fotografía del mismo:

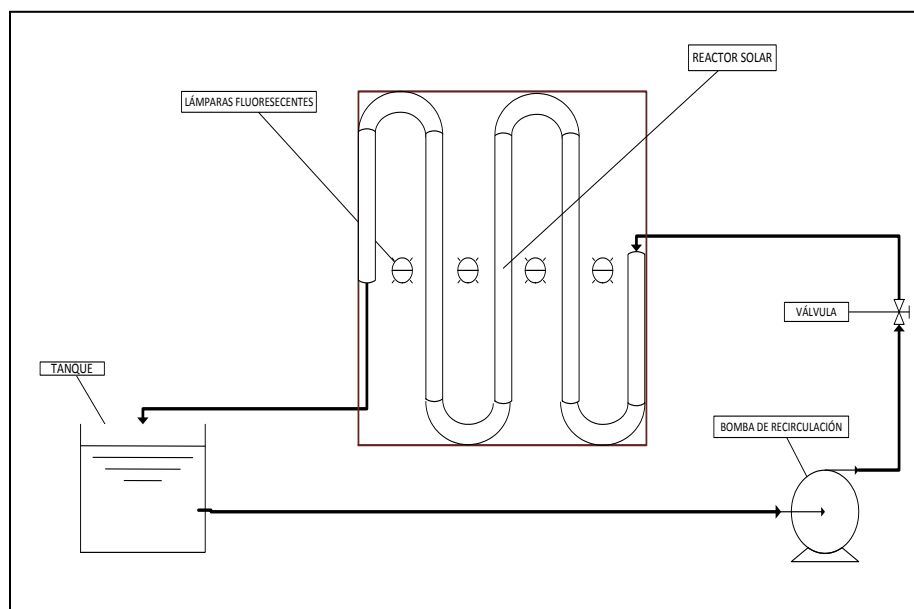


Figura 3-4. Esquema del reactor solar empleado en las pruebas fotocatalíticas a escala banco



Figura 3-5. Fotografía del reactor solar empleado en las pruebas fotocatalíticas a escala banco.

En cualquiera de los casos cada muestra captada, será centrifugada durante 20min aproximadamente. Inmediatamente, se analizará cada alícuota por la determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO). El procedimiento empleado aparece como la norma D1252 del libro anual de estándares (1995) de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM). Se maneja el método colorimétrico, el cual consiste en medir la disminución de la absorbancia del dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇). Para ello, se toma un tubo de ensayo de 16*100mm y se mezclan las siguientes soluciones en el orden dado: 1.5mL de solución de dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇), la cual se prepara disolviendo 10,216g de K₂Cr₂O₇ en 500mL de agua y 167mL de H₂SO₄ concentrado (esta solución se llevó a un volumen final de 1000mL). Luego, 3,5mL de mezcla ácida (5,5g Ag₂SO₄ / Kg H₂SO₄ conc) y 2,5mL de muestra (para un volumen total de 7,5mL en el tubo de ensayo). Los tubos se llevan a calentamiento (debidamente tapados) a una temperatura de 150°C durante 2 horas. Posteriormente se dejan enfriar y se mide la absorción del dicromato a 490nm en un Spectronic 20 marca Bausch and Lomb. Las conversiones se evaluarán como la variación de la DQO en cada intervalo de tiempo, cuyo valor es extrapolado de una curva de calibración preparada con soluciones de diferentes concentraciones de cada uno de los compuestos y relacionando esta concentración al valor de DQO teórico.

3.4. Resultados y discusiones: TiO₂ co-dopado

En esta sección se discutirán por separado los resultados obtenidos para los sólidos dopados con distintos metales y los sólidos reducidos con diferentes pre-tratamientos ácidos. Esta comparación permitió escoger un metal como dopante óptimo y el método reductivo más efectivo para preparar posteriormente sólidos co-dopados a partir de combinaciones de los mismos. Las comparaciones se realizaron en un reactor a escala laboratorio y el sólido más activo fue probado posteriormente en un reactor a escala banco empleando distintas fuentes de luz, incluyendo luz solar.

3.4.1. TiO₂ dopado con iones metálicos:

Se empleará el acrónimo X/TiO₂ para referirse a los sólidos preparados, donde X es el símbolo químico del ión metálico dopante en cada caso. Se trabajó con un TiO₂ en fase anatasa para todos los casos y la cantidad incorporada de cada ión fue la necesaria para la formación una monocapa del metal en la superficie del soporte (véase apéndice 1). En la tabla 3-2 se comparan los distintos materiales de partida organizándolos por carga iónica del dopante y mostrando tanto el radio iónico del catión como el contenido nominal de las sales respectivas, siendo ésta la especie esperada en función de las condiciones de síntesis empleadas:

Tabla 3-2. Materiales de partida de los distintos dopantes empleados y contenido nominal en el soporte.

| Muestra | Sal de partida | Carga iónica del catión | Radio iónico (nm) | % masa sal del dopante |
|---------------------|--|----------------------------|----------------------|---------------------------|
| TiO ₂ | - | +4 | 0,68 | - |
| Ca/TiO ₂ | Ca(NO ₃) ₂ *5H ₂ O | +2 | 0,99 | 5,2 |
| Sr/TiO ₂ | SrCl ₂ *6H ₂ O | | 1,13 | 4,8 |
| Ba/TiO ₂ | Ba(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ | | 1,35 | 4,3 |
| Cu/TiO ₂ | Cu(NO ₃) ₂ *2H ₂ O | | 0,69 | 11,2 |
| Fe/TiO ₂ | Fe(NO ₃) ₃ *9H ₂ O | +3 | 0,64 | 5,2 |
| Ce/TiO ₂ | (NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ | +4 | 1,01 | 11,9 |
| V/TiO ₂ | V(C ₅ H ₈ O ₂) ₂ | +5 | 0,59 | 14,2 |
| Nb/TiO ₂ | NH ₄ [NbO(C ₂ O ₂)(H ₂ O) ₂](H ₂ O) ₄ | | 0,70 | 14,5 |
| Mo/TiO ₂ | (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ *4H ₂ O | +6 | 0,62 | 7,0 |
| W/TiO ₂ | H ₂ WO ₄ | | 0,62 | 9,8 |

Se muestra en la tabla 3-3 el valor del área superficial específica (ASE) y el volumen de poro del TiO₂ antes y después del dopaje. Se puede observar para los sólidos dopados con metales de carga +2 que los cationes alcalino-térreos provocaron un ligero aumento del área y del volumen de poro a diferencia del cobre que a pesar de poseer la misma carga iónica produjo el efecto contrario. Este mismo cambio se evidenció cuando se incorporó el hierro, el cerio y el vanadio, con en este último se obtuvo la mayor disminución de ambos parámetros en comparación con el resto de los elementos estudiados. La disminución del volumen de poro y en consecuencia del área específica, se puede relacionar al proceso de sinterización de las partículas. Ha sido reportado, que la adición superficial de ciertos óxidos puede afectar la sinterización de las partículas. Este proceso suele verse acelerado por aquellos aditivos que posean una temperatura Tamman baja, ya que pueden dispersarse con mayor facilidad provocando la condensación de los grupos hidroxilos superficiales [5].

Tabla 3-3. Valores Área Superficial Específica y Volumen de poro de los sólidos dopados.

| Muestra | Área Específica (± 10%)m ² /g | Volumen de poro (ml/g) |
|------------------------|---|---------------------------|
| TiO ₂ | 9,7 | 33,3 |
| Ca/TiO ₂ | 9,9 | 33,8 |
| Sr/TiO ₂ | 11,5 | 39,4 |
| Ba/TiO ₂ | 11,2 | 38,5 |
| Cu/TiO ₂ | 8,0 | 27,5 |
| Fe/TiO ₂ | 9,2 | 31,3 |
| Ce/TiO ₂ | 9,3 | 31,7 |
| V/TiO ₂ (1) | 2,4 | 8,4 |
| Nb/TiO ₂ | 9,7 | 33,3 |
| Mo/TiO ₂ | 10,8 | 36,9 |
| W/TiO ₂ | 9,7 | 33,3 |

De los cationes estudiados podemos ver como el vanadio y el cobre causan una mayor disminución del volumen de poro y en consecuencia del área específica, seguidos en menor extensión por el hierro y el cerio. Siendo sus temperaturas Tamman ($T_{\text{Tam}}=1/2T_{\text{fusión}}$) aproximadas de 329, 600, 780 y 1190°C respectivamente, podemos ver que a mayor movilidad de los átomos a través del soporte mayor será la posibilidad de sinterización de las partículas del mismo. Consecuentemente aquellas especies que sean

menos móviles, retardan la sinterización debido a que se anclan en los sitios superficiales responsables del crecimiento de las partículas, estabilizando entonces la fase cristalina del soporte.

En función de facilitar la discusión sobre el efecto de los dopantes sobre la estructura del TiO₂, se agruparon los diferentes sólidos en términos de la carga iónica del dopante. A continuación se muestran los resultados de la caracterización del TiO₂ dopado con estos iones metálicos, según los resultados de FT-IR, DRX, TGA y Absorción en el UV-Vis de una dispersión en agua del sólido.

3.4.1.1. Metales con carga iónica +2

Los iones estudiados con esta carga son el Calcio, Bario, Radio (elementos alcalino-térreos) y Cobre (metal de transición), los primeros no presentan diferencias relevantes en cuanto a los efectos sobre la estructura cristalina de la titania a diferencia del cobre según se verá a continuación. En primer lugar, la Figura 3-6 muestra los patrones de DRX para estos sólidos, las señales observadas en todos los casos se corresponden perfectamente con las señales del TiO₂ en su fase anatasa, según la Ficha 84-1286 de la base de datos JCPDS. Los difractogramas comparados revelan un cambio en la señal ubicada a $2\theta = 25,3$ relacionada al índice (101) del TiO₂ en el sólido dopado con cobre y en menor medida en el sólido dopado con calcio. Se revela un ligero desplazamiento de las señales y la forma de los picos cambia de manera más evidente en comparación con el estroncio y el bario.

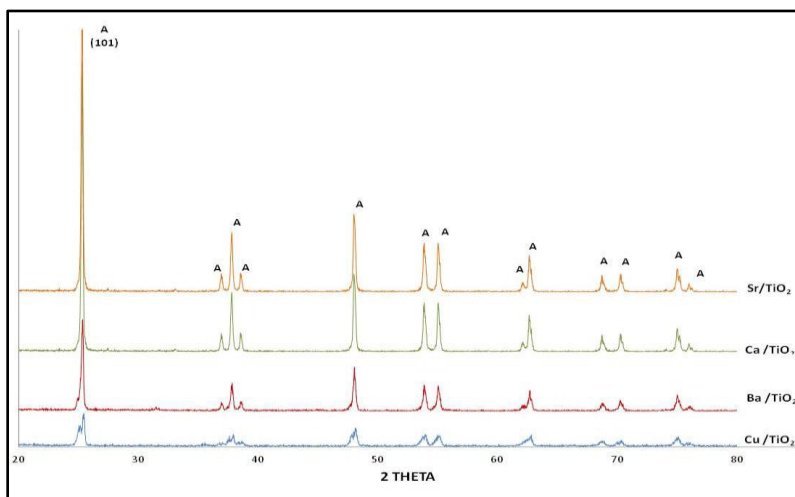


Figura 3-6. Patrones de DRX para los sólidos dopados con iones de carga iónica +2.

El estudio textural sugirió la posible sinterización de las partículas de anatasa en el material Cu/TiO₂ lo que se ve apoyado por el difractograma de esta muestra, sin embargo, no aparecen señales de otra fase cristalina del TiO₂, es probable que una mayor cantidad del dopante y/o una temperatura de calcinación ligeramente mayor induzcan el cambio de fase del TiO₂.

Por otra parte, con la intención de estudiar la evolución de las especies con la temperatura se realizó un estudio térmogravimétrico (TGA) sobre todas las muestras. En la siguiente figura se muestra el perfil de pérdida de masa en función de la temperatura:

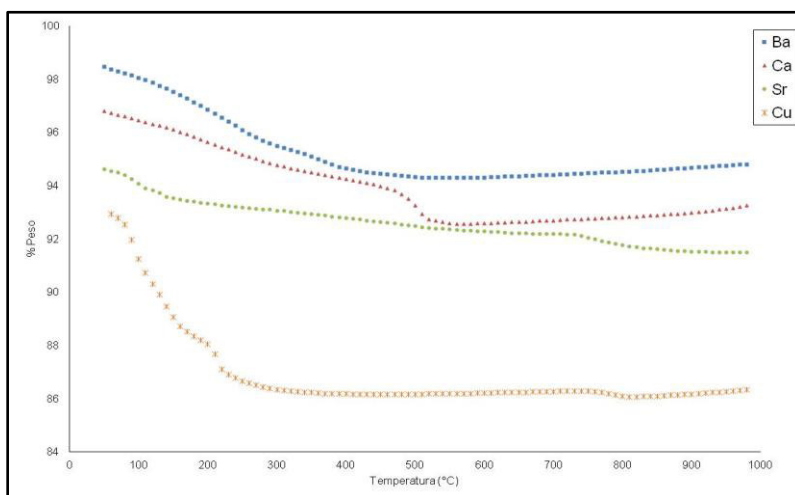


Figura 3-7. Perfiles de pérdida de peso en función de la temperatura para el TiO₂ dopado con distintos cationes de carga +2.

En ninguno de los casos se observa una variación importante de masa que pudiera asociarse a cambios en la fase cristalina del material, lo cual es de esperarse de acuerdo a los resultados obtenidos por ASE y DRX. Los cambios observados hasta 200°C se pueden asociar a la pérdida de agua; que en el caso del cobre presenta una pendiente más pronunciada, mientras que en los perfiles de los metales alcalino-térreos la pendiente es menos inclinada pero la pérdida de masa se experimenta en un mayor rango de temperatura indicando que la asociación de las moléculas de agua en cada caso es distinta. En cuanto al perfil del TiO₂ dopado con cobre, se conoce que la descomposición térmica del sulfato de cobre penta-hidratado (CuSO₄·5H₂O) ocurre en varias etapas que involucran en primer lugar la pérdida de dos moléculas de agua en dos pasos, y la pérdida de la última molécula de agua (CuSO₄·H₂O) entre 190 y 240°C, mientras que la sal anhidra es estable hasta los 800°C, temperatura a la cual se descompone para formar el óxido de

cobre (CuO) [23]. Sin embargo, estos cambios son muy pequeños en el sólido preparado debido a la poca cantidad de la sal incorporada. Para el caso del perfil del material dopado con calcio, la pérdida de masa alrededor de 500°C está asociada al proceso de desnitrificación (descomposición del nitrato de partida a NO_x) [24]. Por otro lado, se observa en el perfil del estroncio que la pérdida de agua ocurre hasta los 100°C y la sal de partida presenta una gran estabilidad con la temperatura ocurriendo la formación del óxido a 700°C. Por último, en el material dopado con bario, la pérdida en masa inicial también está asociada a la descomposición del contra-ión (acetato).

Se investigaron posibles cambios en los enlaces químicos superficiales por espectroscopia infrarroja (FT-IR). En la Figura 3-8 se muestran los espectros de los sólidos dopados en comparación con el TiO₂ sin dopar:

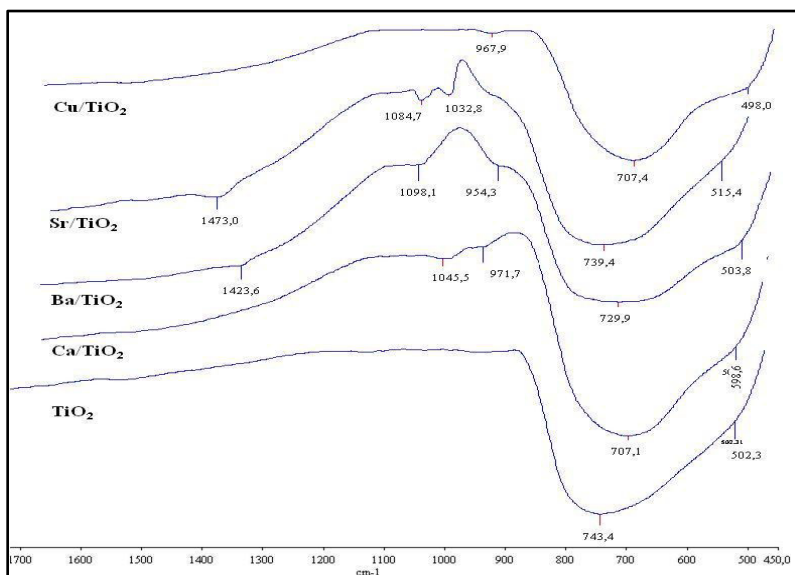


Figura 3-8. Espectros de IR para los materiales dopados con cationes de carga +2 en comparación con el TiO₂ sin dopar.

Nota: No se presenta una leyenda en el eje “y” debido a que las muestras no fueron preparadas por pesada, por lo que las intensidades de las bandas no resultan comparables.

Se observa para el material de partida una banda ancha que aparece alrededor de 740 cm⁻¹ con un hombro cercano a los 500cm⁻¹, asociada al enlace Ti-O-Ti [25]. El estudio de FT-IR nos permitió distinguir cambios en este enlace por la presencia de los dopantes. El cobre y el calcio presentaron el mayor corrimiento de esta banda, observándose a 707 cm⁻¹ en ambos casos. Las señales cercanas a 1000cm⁻¹ en Ba/TiO₂ y Sr/TiO₂ son atribuidas al contra-ión del precursor e impurezas en la sal respectivamente. Estos

corrimientos podrían justificarse evaluando el tamaño de los cationes comparados (véase tabla 1), por un lado, el radio del Cu⁺² es comparable con el del Ti⁺⁴ por lo que se entendería un posible intercambio de cationes, con lo que se vería desestabilizada la estructura cristalina (por la diferencia de cargas entre los cationes) y por lo tanto se aceleraría la sinterización de las partículas. En el caso, de los metales alcalino-térreos, al poseer un radio iónico mucho mayor que el del Ti⁺⁴ no existe esta posibilidad de penetración y esto estabilizaría la fase anatasa. Sin embargo, el sólido dopado con calcio (Ca⁺²) a pesar de no presentar evidencias concluyentes con el estudio de DRX sobre alteraciones en la estructura cristalina, exhibe el mismo corrimiento de la banda Ti-O-Ti que el Cu⁺². Se ha reportado que el Ca⁺² distorsiona ligeramente los parámetros de red del TiO₂ causando un cambio en la celda unidad del cristal debido a una parcial incorporación intersticial del catión a la estructura (sin dopar: $a = 0,3788 \text{ \AA}$ y $c = 0,9412 \text{ \AA}$; dopado con 1,25%at. Ca⁺² a 500°C: $a = 0,3791 \text{ \AA}$ y $c = 0,9548 \text{ \AA}$) [25], lo cual coincide con nuestras observaciones.

Los espectros de absorción UV-Vis de las suspensiones acuosas presentados en la Figura 3-9, revelan una banda intensa de absorción cercana a los 220 nm y una banda ancha cerca de los 400nm para el caso del material de soporte. Se puede notar como dichas bandas cambian con la presencia de los cationes dopantes. El Ca⁺² intensifica ambas señales de manera notoria. Por el contrario, el efecto de los otros cationes es disminuir la intensidad de las bandas del TiO₂. Estos perfiles pueden estar relacionados a la estabilidad de las partículas en la suspensión (que se relaciona a su vez con la acidez superficial del catalizador), indicando que la dispersión de las partículas de los sólidos Sr/TiO₂, Ba/TiO₂ y Cu/TiO₂ es menor que en el soporte.

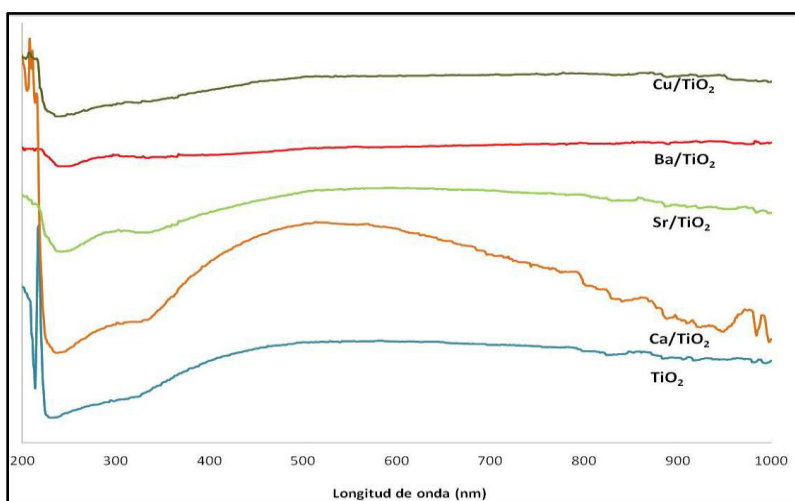


Figura 3-9. Espectros de absorción en el UV-Vis de una dispersión en agua de los distintos sólidos dopados con cationes de carga +2 en comparación con el TiO₂ sin dopar.

3.4.1.2. Metales con carga iónica +3

El elemento de carga +3 usado en este estudio fue el hierro. En el patrón de DRX para el catalizador dopado con hierro, mostrado en la Figura 3-10, todas las señales obtenidas se corresponde exactamente con las señales reportadas para el TiO₂ en su fase anatasa, sin embargo se observó un pequeño desplazamiento de las señales a mayores valores de 2θ lo que podría estar sugiriendo una penetración del catión Fe⁺³ en la estructura cristalina (debido a su gran movilidad a la temperatura trabajada y menor radio iónico), esto podría explicar la disminución en el área específica y el volumen de poro observado para este sólido.

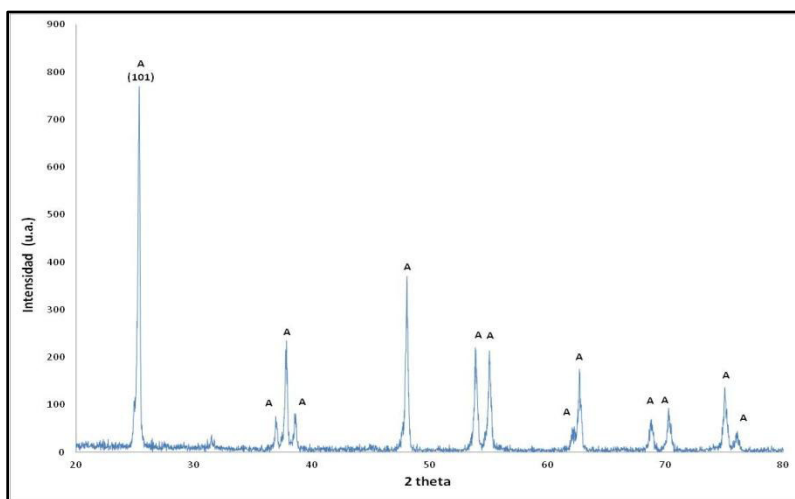


Figura 3-10. Patrón de DRX para el sólido dopado con hierro, A= anatasa.

En La Figura 3-11 se presenta el perfil termogravimétrico de la muestra dopada con hierro, se puede observar que la descomposición térmica del nitrato de hierro noahidratado ocurre en una única etapa con una pérdida en masa de un 5% entre T ambiente y 300°C, eliminándose el vapor de agua y los gases nítricos (NO_x) dando como resultado el óxido férrico [24]. Se observa estabilidad en el material hasta una temperatura cercana a los 800°C, en la cual se percibe un cambio en el perfil, el mismo puede ser atribuido a la modificación de la estructura debido a la penetración del catión dopante en la red cristalina.

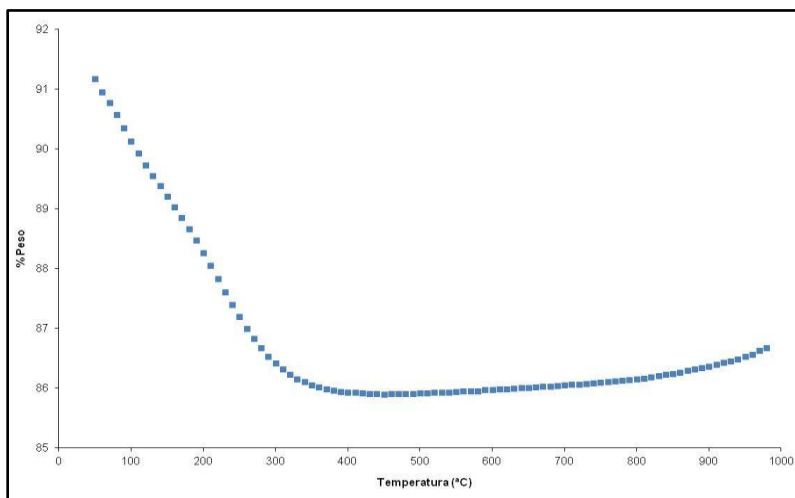


Figura 3-11. Perfil de descomposición térmica del catalizador dopado con hierro.

Luego, el espectro de FT-IR para este catalizador muestra un gran corrimiento en la banda del Ti-O-Ti ($\cong 40 \text{ cm}^{-1}$) comparable con el ocasionado por el Cu^{+2} . Este resultado corrobora el planteamiento realizado anteriormente sobre el crecimiento del tamaño de grano por efecto de la movilidad del ión en el soporte. La incorporación de una cantidad del dopante por encima del valor necesario para la formación de la monocapa quizá produzca un efecto más marcado de este fenómeno, sin embargo, no resulta de nuestro interés un cambio drástico en la cristalinidad del TiO₂ en vista a que su actividad fotocatalítica depende fuertemente de esta. En la Figura 3-12 se muestra el espectro de FT-IR para este sólido:

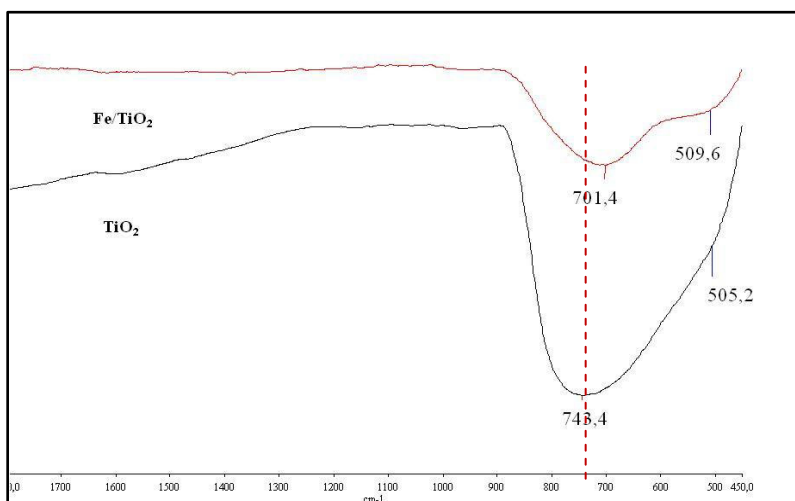


Figura 3-12. Espectro de FT-IR del catalizador dopado con hierro en comparación con el TiO₂ sin dopar.

El estudio de absorción en el UV-Vis de este sólido indica que la presencia del hierro como dopante provoca un ensanchamiento de la banda cercana a 220 nm, mientras que el salto que se revela a 400 nm en el TiO₂ experimenta un evidente un aumento de la absorción y la aparición de un máximo de absorción cercano a 450 nm. Esto resulta una característica importante para ese sólido porque indica que presenta buena dispersión en agua y a su vez capacidad de absorción de fotones en el visible. En la figura 3-13 se muestra el espectro UV-Vis del catalizador dopado con hierro en comparación con el TiO₂ sin dopar.

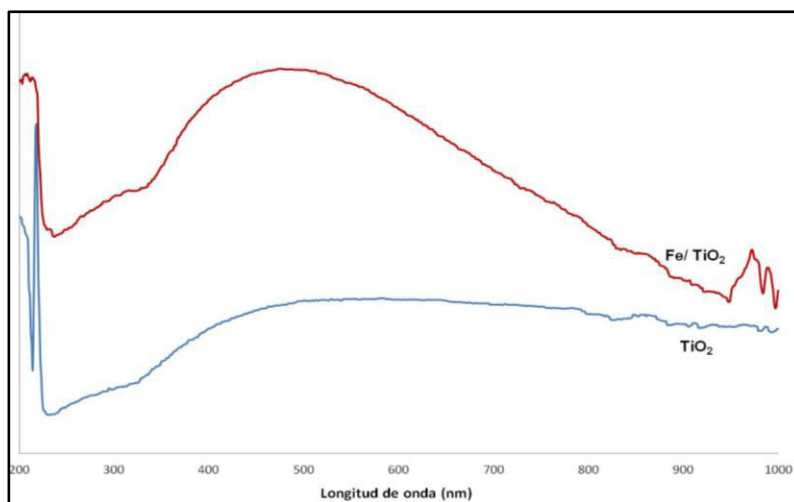


Figura 3-13. Espectro de absorción en el UV-Vis de una dispersión en agua del sólido dopado con hierro en comparación con el TiO₂ sin dopar.

3.4.1.3. Metales con carga iónica +4

El elemento escogido para el estudio de los cationes con carga +4 fue el cerio, considerando también que este elemento pertenece al grupo de los lantánidos. En primer lugar, el perfil de DRX mostró un leve desplazamiento de las señales del TiO₂ hacia menores valores de 2θ , además se detectaron señales con muy baja intensidad a $2\theta = 28.54$ y 56.38 que coinciden con los principales picos de difracción del CeO₂ en su fase cúbica, según lo reportado en la ficha 81-0792 de JCPDS. En la Tabla 6 se reflejan los valores de las señales reportadas para la anatasa y las obtenidas en la muestra dopada con cerio.

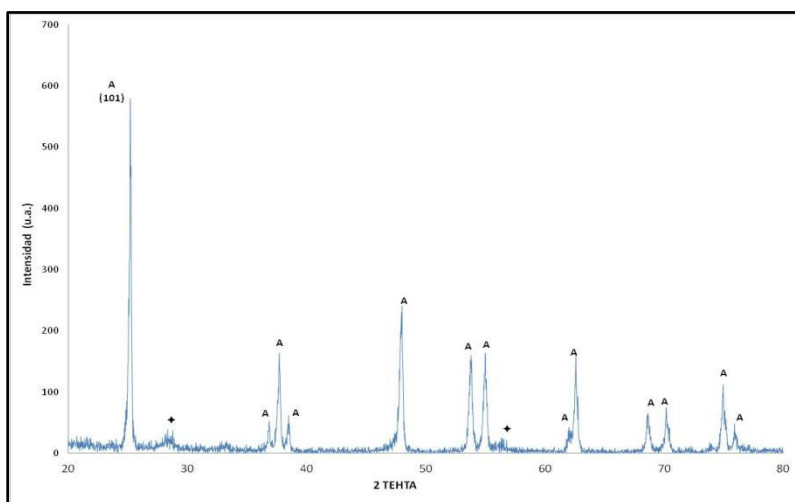


Figura 3-14. Patrón de DRX para el sólido dopado con cerio. A=anatasa, ◆=CeO₂ cúbico.

Tabla 3-4. Señales de DRX del catalizador Ce/TiO₂ en comparación con las señales presentadas en las bases de datos para el TiO₂ anatasa.

| Señales TiO ₂ anatasa (ficha JCPDS 84-1286) | Señales del patrón de DRX para el Ce/TiO ₂ |
|--|---|
| 25.3 | 25.1 |
| - | 28.54 (CeO₂, FCC) |
| 36.9 | 36.8 |
| 37.8 | 37.6 |
| 38.6 | 38.4 |
| 48.1 | 47.9 |
| 53.9 | 53.7 |
| 55.1 | 54.9 |
| - | 56.38 (CeO₂, FCC) |
| 62.1 | 62.0 |
| 62.7 | 62.6 |
| 68.8 | 68.6 |
| 70.3 | 70.2 |
| 75.1 | 74.9 |
| 76.1 | 75.9 |

Mohammadi y Fray realizaron un estudio de nanocompuestos de CeO₂/TiO₂ preparados por un método hidrotérmico [26]. Ellos encuentran que la presencia de cerio en altas proporciones no permite la

cristalización de la anatasa, indicando que el CeO₂ desestabiliza la estructura cristalina del TiO₂, reportaron además la presencia de especies no estequiométricas del TiO₂ a relaciones en peso de 3:1 CeO₂:TiO₂ y transformación de fases anatasa-rutilo a una temperatura tan baja como 700°C. El radio iónico del Ce⁺⁴ (1.01 Å) es mayor que el del Ti⁺⁴ (0.68 Å) por lo que le resulta difícil entrar a la red cristalina de la anatasa. El hecho de que este catión esté afectando la estructura cristalina del TiO₂ indica que este efecto podría estar ocurriendo más bien por razones electrónicas. En este sentido hemos reportado el efecto del lantano (también un metal de transición interna), sobre las propiedades electrónicas del TiO₂ evidenciado por XPS [27].

Seguidamente, se muestra el perfil de descomposición térmica de este sólido en la Figura 3-15. Éste muestra que el proceso ocurre en varias etapas, una primera etapa hasta unos 120°C que puede ser atribuida a la pérdida de agua, una segunda etapa entre 120 y 200°C asignable a la descomposición del grupo NH₄⁺, mientras que entre 300 y 400°C ocurre la desnitrificación del material, formándose finalmente la fase estable de CeO₂ a partir de los 500°C. Adicionalmente, se observa el mismo comportamiento que en la muestra dopada con hierro sobre los 600°C, el cual también es atribuible a la desestabilización de la red cristalina de la anatasa.

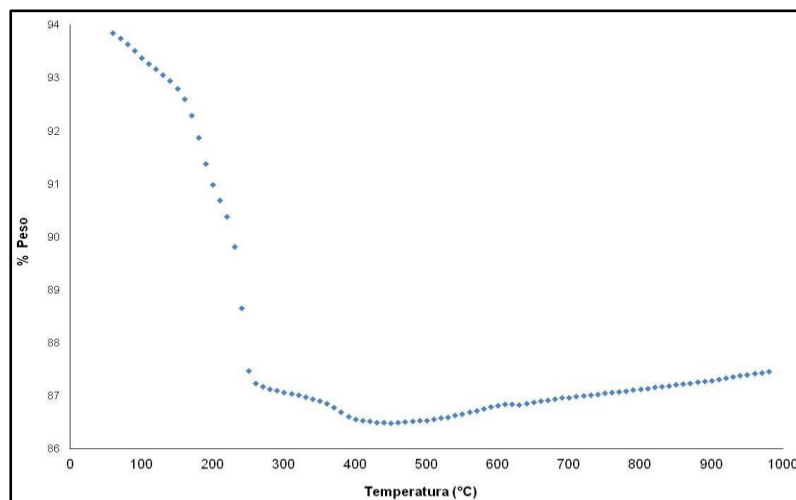


Figura 3-15. Perfil de descomposición térmica del catalizador dopado con cerio.

Las variaciones en el difractograma para esta muestra pueden ser apoyadas por el espectro de FT-IR presentado en la figura 3-16, donde se observa un gran corrimiento de la banda atribuida al estiramiento del enlace Ti-O-Ti, obteniéndose una variación de 48 cm⁻¹. En el mismo trabajo de Mohammadi, se reporta el efecto de la concentración de CeO₂ sobre este enlace, siendo mayor el desplazamiento de la

señal a medida que aumenta la concentración de CeO₂ en el material. Adicionalmente, ellos reportan que cerca de 540cm⁻¹ se presenta una señal característica del estiramiento Ce-O, banda que puede ser atribuida a la señal en 500cm⁻¹ observada en el espectro de la muestra CeO₂/TiO₂. Este resultado afirma que ocurre un debilitamiento de la red cristalina de la anatasa por la presencia de este dopante.

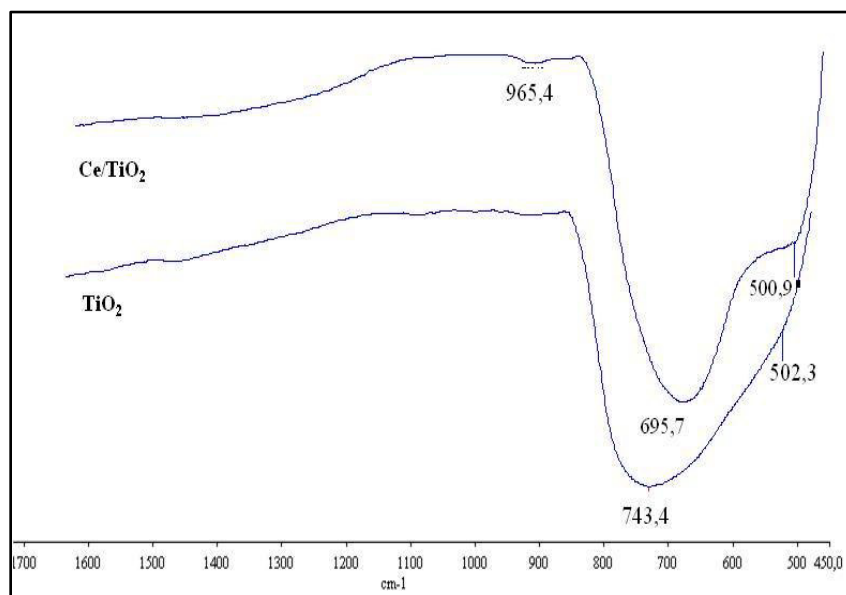


Figura 3-16 Espectro de FT-IR para el catalizador dopado con cerio.

Por su parte, el espectro de absorción UV-Vis presentado en la Figura 3-17 no revela cambios significativos con respecto al del TiO₂ sin dopar, sólo se puede mencionar la disminución de intensidad en el salto observado cerca de los 400 nm. Si bien, la presencia del cerio causa modificaciones de la estructura cristalina del TiO₂, dichos cambios no parecen afectar significativamente la dispersión de las partículas en el líquido y/o la absorción de los fotones. Al ser la carga iónica del cerio igual a la del titanio (+4) no se espera un efecto muy marcado en cuanto a la acidez superficial del material, por lo que la dispersión de las partículas en agua no debe cambiar de manera apreciable.

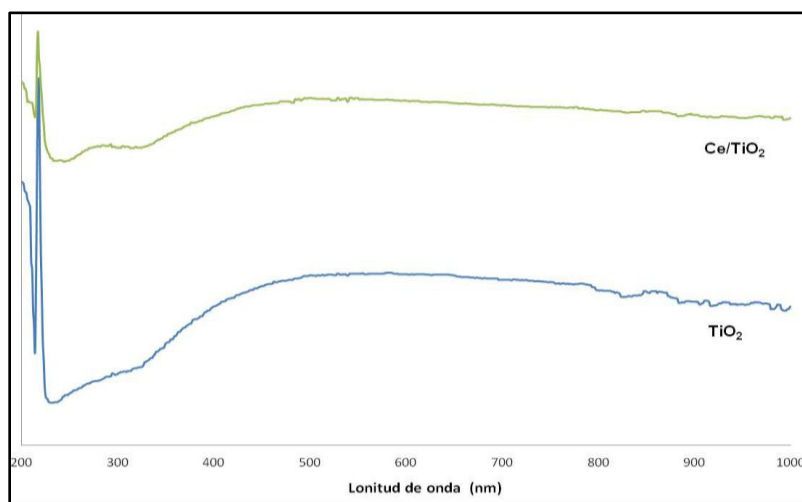


Figura 3-17. Espectros de absorción en el UV-Vis de una dispersión en agua del sólido dopado con cerio en comparación con el TiO₂ sin dopar.

3.4.1.4. Metales con carga iónica +5

En este caso, se estudiaron los iones V⁺⁵ y Nb⁺⁵ pertenecientes al grupo 5 de la tabla periódica. Como se puede observar en la figura 3-18, la presencia del vanadio acelera la transformación (casi completa) de la anatasa a rutilo (90,2 % rutilo; 9,8 % anatasa), esto puede atribuirse a que el catión V⁺⁵ posee un radio iónico de 0,59Å, que es menor al del Ti⁺⁴, sumado al hecho de que el V₂O₅ posee la menor temperatura Tamman de todos los elementos estudiados, indicando que la movilidad de esta especie en el soporte es alta (recuérdese que el sólido fue calcinado a 500°C y la temperatura Tamman calculada del V₂O₅ es ≈ 300°C). Esto explica la gran disminución del área del soporte al incorporar el vanadio como dopante (véase tabla 3-3). Aunque no se presentan señales atribuibles al V₂O₅ se espera la existencia de esta especie por las condiciones de síntesis empleadas, lo que sugiere que se encuentran presente con pequeños tamaños de partícula y muy bien dispersas en la superficie. El niobio por su parte, no provoca cambios en la estructura del soporte, obteniéndose entonces un patrón de DRX similar al del TiO₂ sin dopar.

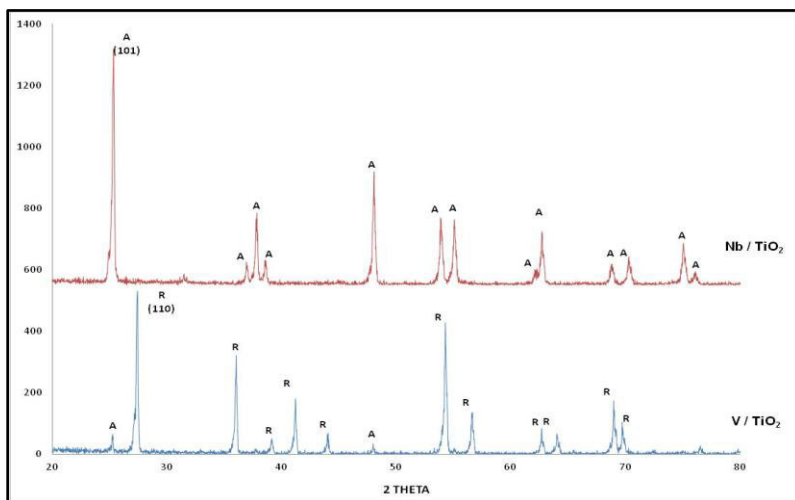


Figura 3-18. Patrón deDRX de los iones con carga +5. A= anatasa, R = rutilo.

Se ha reportado [28] que el crecimiento del V₂O₅ sobre la superficie no ocurre uniformemente, más bien forma islas que dejan parte del soporte descubierto causando así la sinterización de las partículas. Esta coordinación ocurre a partir de especies VO₄ presentando un enlace terminal V=O y tres enlaces V-O-M con la superficie del soporte. Por el contrario, al incorporarse Nb₂O₅ en altas concentraciones, se forman especies NbO₅/NbO₆ que pueden anclarse a la superficie con entre 3 y 5 enlaces Nb-O-M y un solo enlace terminal Nb=O [29], esto permite un mayor cubrimiento del soporte evitando así la sinterización de partículas (estabilizando, en consecuencia, la fase cristalina).

El perfil de descomposición térmica para el catalizador dopado con vanadio indica pérdida de masa entre temperatura ambiente y 200°C que es provocada por la salida de los grupos orgánicos de la sal de partida. El material dopado con niobio, por su parte, muestra una pérdida importante de masa hasta los 300°C, que ocurre en varias etapas, las cuales están relacionadas a la pérdida de: agua de hidratación (entre T ambiente y 100°C), grupos orgánicos (entre 100 y 150°C) y grupos amonio (entre 150 y 300°C).

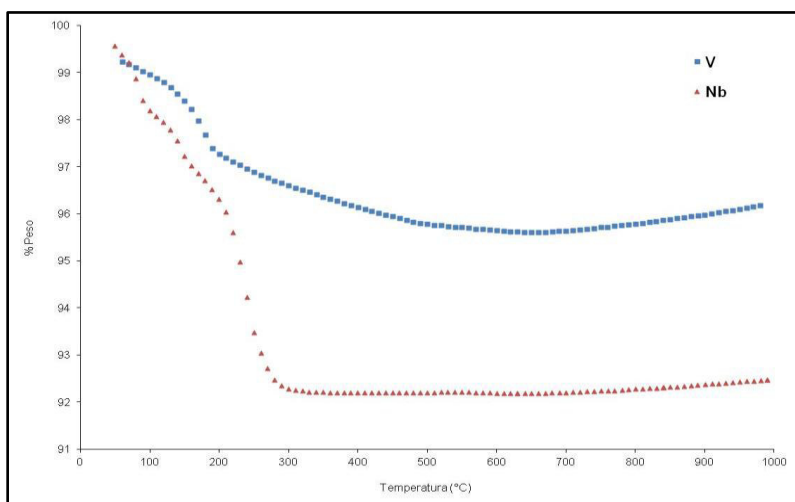


Figura 3-19. Perfil de descomposición térmica de los catalizadores dopados con cationes de carga +5.

En cuanto al estudio por FT-IR de los cationes de carga +5 que se presenta en la Figura 3-20, se puede observar que la presencia del niobio provoca muy poco corrimiento de la señal Ti-O-Ti, mientras que el vanadio causa la aparición de dos bandas que pueden atribuirse a cada una de las fases de TiO₂ presentes en este sólido, por un lado la anatasa aparece a 738cm^{-1} y el rutilo a 653cm^{-1} .

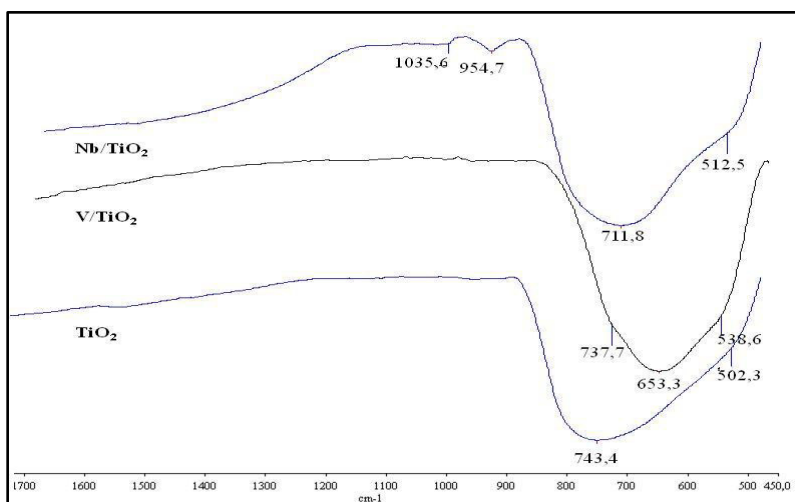


Figura 3-20. Espectro de FT-IR para los sólidos dopados con cationes de carga +5.

Por otro lado, los espectros de absorción de la dispersión de los sólidos muestran que la incorporación del vanadio cambia el comportamiento de absorción del soporte, notándose inclusive la desaparición del salto

en la absorción que aparece cercano a los 400 nm para el TiO₂ sin dopar. El niobio por otro lado, presenta el mismo perfil del material puro, con una menor intensidad, señal de que la dispersión de estas partículas en agua es menor. En la figura 3-21 s podrán apreciar los respectivos espectros.

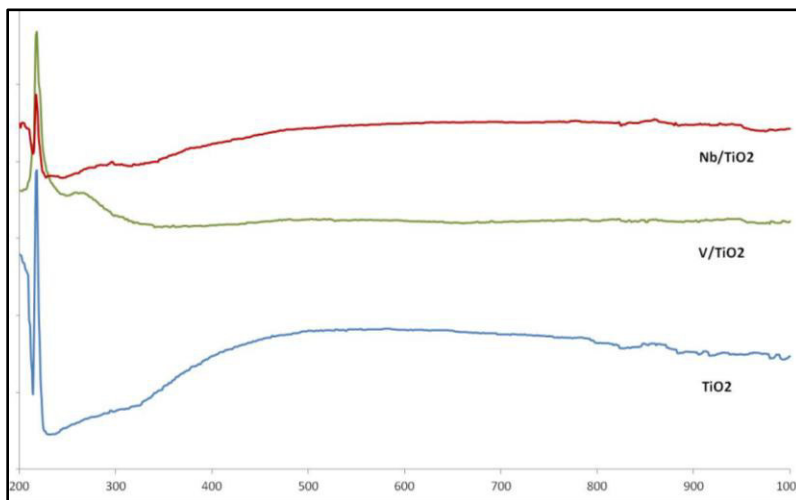


Figura 3-21. Espectros de absorción en el UV-Vis de una dispersión en agua de los sólidos dopados con cationes de carga +5.

3.4.1.5. Metales con carga iónica +6

Para estudiar el efecto de cationes de carga +6, se emplearon sales de molibdeno y tungsteno como dopantes. Los resultados de DRX para ambos casos se presentan en la Figura 3-22, en la misma se observa la aparición de fases oxídicas de ambos metales. En primer lugar, para el caso del sólido dopado con tungsteno se observaron picos entre 23-25°, 33-35° y 50-55°, correspondientes a ciertos planos de la estructura del WO₃. Se encuentran reportadas señales para el WO₃ ortorrómbico a $2\theta = 27.8$ y 32.6° , el cual se forma generalmente por calentamiento del WO₃ amorfo a temperaturas entre 320 y 720°C [30]. Por otro lado, la incorporación de molibdeno produce MoO₃ ortorrómbico en la superficie determinado por la aparición de señales a $2\theta = 25.8^\circ$; 39° y 69° atribuidos a los planos (020), (110) y (040), respectivamente. Para la identificación de las señales se emplearon las fichas (JCPDS N° 72-0677) en el caso del óxido de tungsteno y (JCPDS N°35-0609) en el caso del óxido de molibdeno.

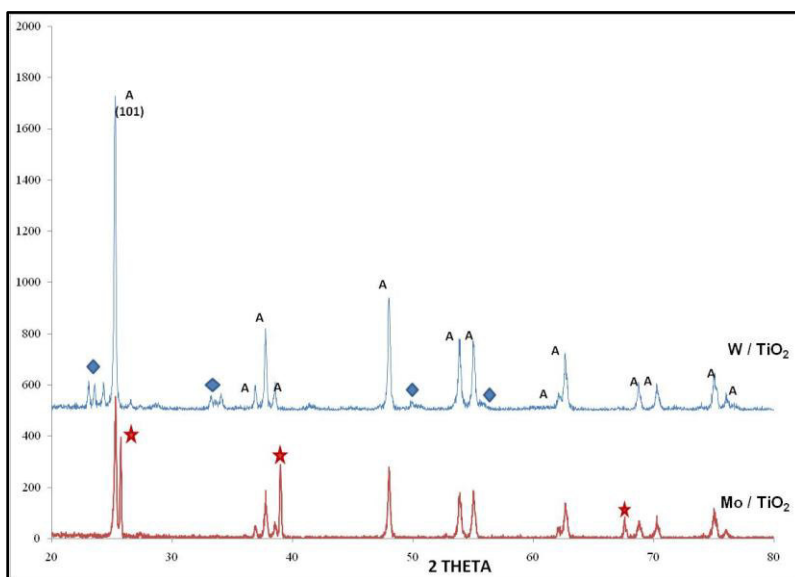


Figura 3-22. Patrones de DRX de los sólidos dopados con cationes de carga +6. A= anatasa, ★ = MoO₃, ◆ = WO₃.

Resulta interesante resaltar que a pesar que ambos cationes poseen radios iónicos menores al del Ti⁺⁴ (véase Tabla 3-2) en ninguno de los casos ocurrió incorporación de los mismos en la estructura cristalina del TiO₂ y tampoco indujeron la transformación de fases (ej., caso del vanadio). Una posible explicación es que las temperaturas *Tamman* de ambos óxidos son muy altas con respecto a la temperatura de calcinación, por lo que la movilidad de dichos iones bajo las condiciones de preparación es poca. Así mismo, en ambos casos, se ha reportado que el crecimiento de los cristales de estos compuestos es epitaxial sobre los cristalitos de anatasa, permitiendo la separación de los mismos y evitando así su transformación a rutilo. En el caso del WO₃, es conocido que a bajos contenidos la principal especie incorporada es el WO₄ coordinado tetraédricamente en la superficie del soporte, mientras que a mayores contenidos se hace predominante la especie WO₆ coordinada octaédricamente [31].

Luego, la descomposición térmica de las sales soportadas de los cationes indica para el caso del tungsteno, una única etapa relacionada a la deshidratación del precursor ($H_2WO_4 \rightarrow WO_3 + H_2O$) para formar el WO₃ ortorrómbico entre T ambiente y 250°C. La figura 3-23 presenta estos perfiles:

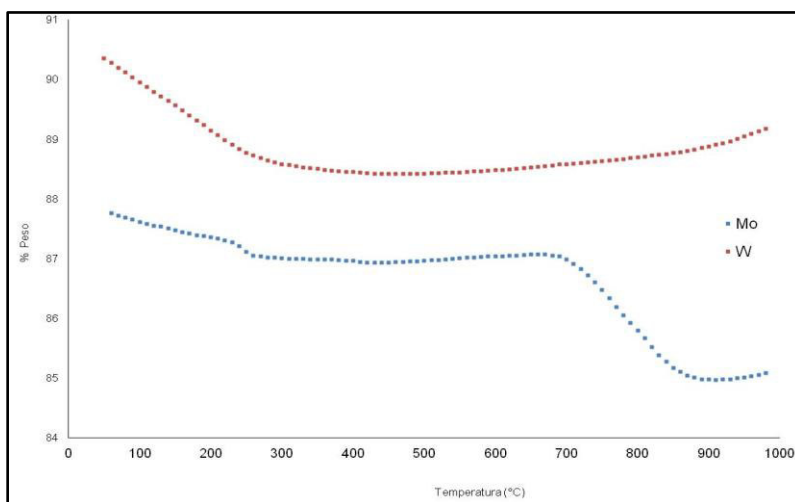
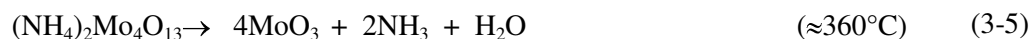
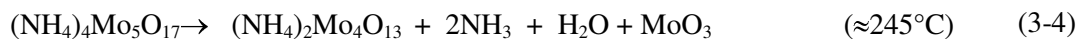
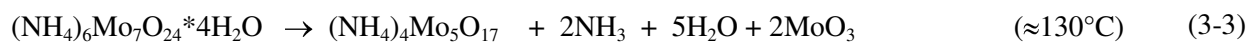


Figura 3-23. Perfiles de descomposición térmica de los sólidos dopados con cationes de carga +6.

En el caso del molibdeno, se ha reportado la siguiente secuencia de descomposición térmica del heptamolibdato de amonio [32]:



En el caso del perfil de molibdeno de la figura anterior se pueden ver reflejadas estas etapas de formación del óxido. Sin embargo, a 700°C ocurre una pérdida de masa de mayor proporción que no está relacionada a la formación del mismo, sino a la sublimación del trióxido de molibdeno, que ocurre a partir de 600°C [33].

Los espectros de FT-IR muestran por su parte, un corrimiento de la señal Ti-O-Ti a menores valores de número de onda, además de la aparición de bandas entre los 900 y 1000 cm⁻¹ que en ambos casos están asociadas a los óxidos de tungsteno y molibdeno presentes en la superficie y evidenciados por DRX y TGA. En el caso del WO₃, la banda en 984,5 cm⁻¹ está asociada al estiramiento W-O y la banda en 1100 cm⁻¹ al estiramiento W-OH [34]. En el caso del MoO₃, el estiramiento del enlace Mo-O (terminal) está reportado a 999 cm⁻¹, mientras que las vibraciones de estiramiento del enlace Mo-O-Mo se reportan cercanas a los 900 cm⁻¹ [39].

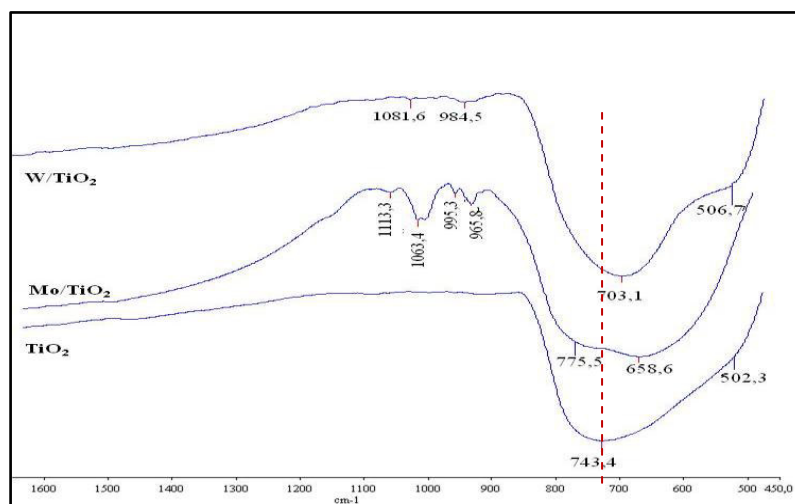


Figura 3-24. Espectros de FT-IR de las muestras dopadas con cationes de carga +6.

Por último, los espectros de absorción en el UV-Vis de las dispersiones en estos catalizadores no revelan cambios significativos de la respuesta del soporte, sólo se puede notar la presencia de ciertas bandas de muy baja intensidad sobre los 800 nm en los sólidos dopados que están ausentes en el soporte.

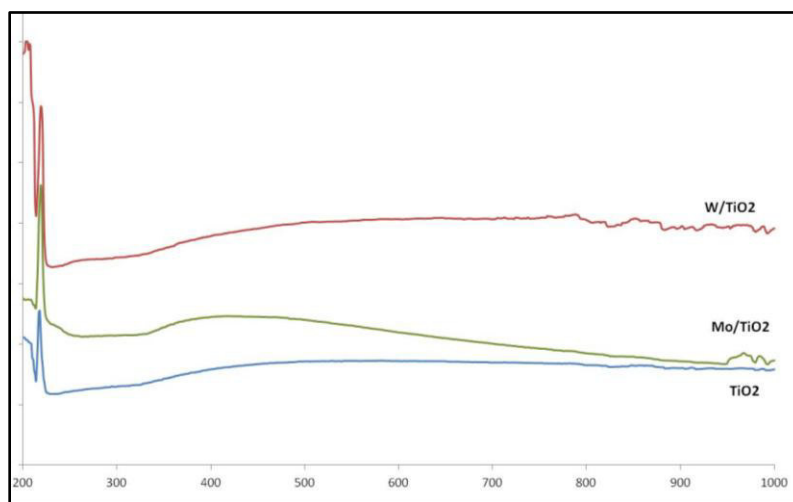


Figura 3-25. Espectros de absorción en el UV-Vis de los sólidos dopados con cationes de carga +6.

Se estudió la mineralización de distintos fenoles con el objetivo de analizar el efecto de los grupos sustituyentes sobre la degradación del fenol, para ello se emplearon: fenol, 4-cloro-2-metilfenol (PCOC) y 2-nitrofenol (2NP). La Figura 3-26 muestra una comparación entre los valores de mineralización

obtenidos en cada caso. La degradación fotocatalítica cambia notablemente al variar los grupos sustituyentes (el porcentaje de mineralización incluye el efecto de fotólisis).

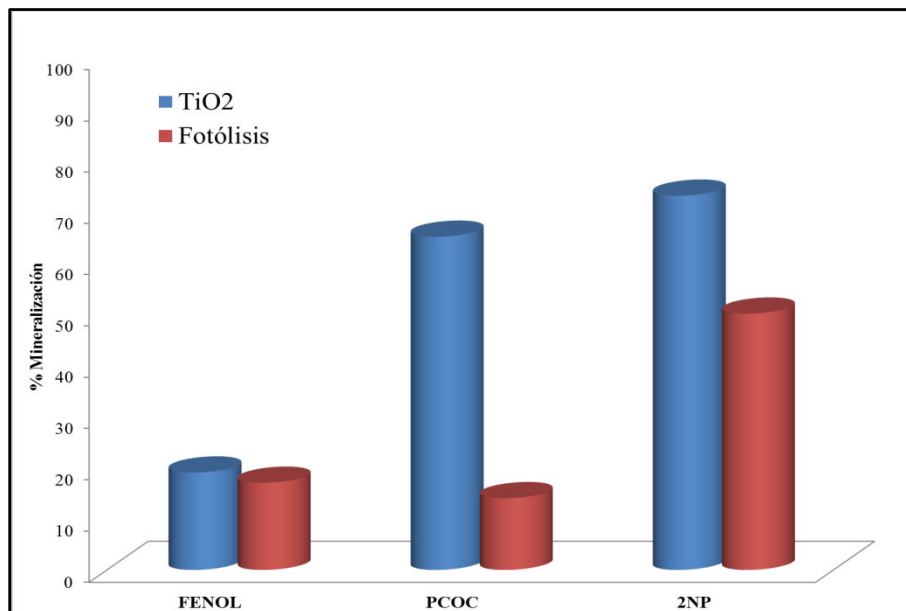


Figura 3-26. Porcentajes de mineralización en el simulador de 250mL de una solución de 50ppm de distintos fenoles empleando 1000ppm de TiO₂ sin dopar.

El proceso de degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos debe entenderse como una contribución de dos mecanismos: uno directo, que ocurre por la interacción de las moléculas adsorbidas en el catalizador con los foto-huecos generados, y uno indirecto que involucra la oxidación de las moléculas por radicales altamente reactivos, como por ejemplo el radical hidroxilo. El predominio de alguno de ellos depende de las condiciones de reacción y de la naturaleza misma del compuesto. Por ejemplo, el pH inicial de la solución es neutro y se sabe que el pzc del TiO₂ es de 7,1 [36], por lo tanto, la superficie de las partículas estará compuesta principalmente por especies neutras (Ti-OH) según los siguientes equilibrios:



Ahora bien, las moléculas en estudio poseen los siguientes valores de pKa: fenol= 9,9; PCOC= 9,7 y el 2NP=7,2, por lo que se encontrarán como especies no disociadas en solución al pH inicial excepto el 2NP. Todo esto indica que la adsorción de las moléculas en la superficie del sólido no se ve favorecida completamente. Siendo así, la naturaleza química de las moléculas determinará cuál estará más activada para un ataque nucleofílico de las especies oxidantes. En este sentido, la presencia de un grupo nitro (atractor electrónico) en el 2NP activa a la molécula hacia un ataque nucleofílico. Por su parte, en el caso del PCOC, la existencia de una competencia entre los efectos inductivos del metilo y el cloro provoca que la misma esté menos activada que el 2NP. Por último, el fenol no posee ningún grupo que compense el efecto dador del grupo -OH que permita su activación para el ataque de las especies oxidantes ocasionando que posea la menor reactividad dentro del grupo. Al ser el fenol la especie más refractaria dentro del grupo, se escogió para realizar la comparación de las actividades de los distintos sólidos dopados que fueron preparados y caracterizados, en este sentido, la Figura 3-27 muestra la tendencia obtenida para este grupo, donde el molibdeno, el tungsteno y el cerio disminuyen la actividad del TiO₂, mientras que del resto de los cationes dopantes la aumentan; el hierro permitió mejorar la actividad del sólido semiconductor en mayor proporción.

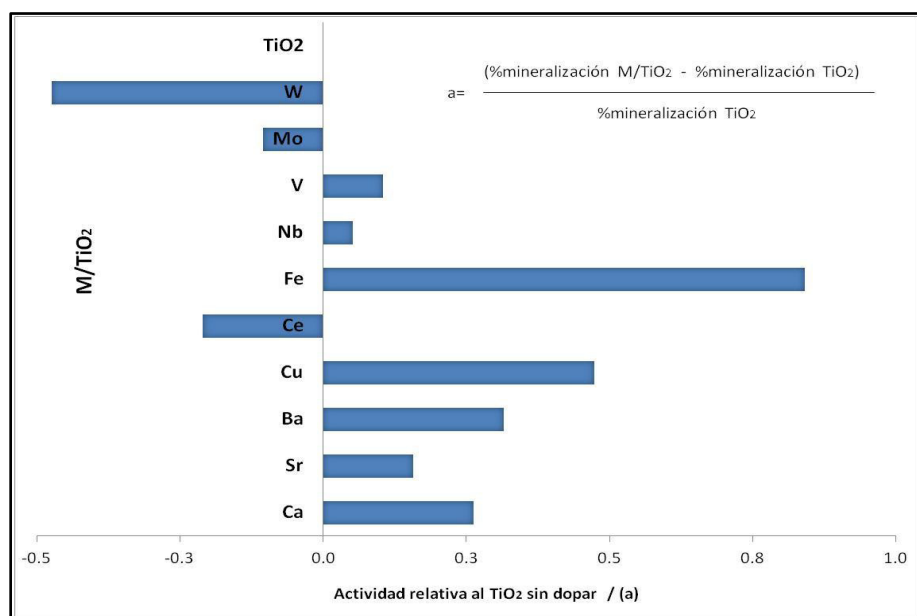


Figura 3-27. Actividades de los distintos catalizadores dopados relativas al TiO₂ sin dopar. [fenol] =50ppm, [catalizador] = 1000ppm.

Los metales de carga +2 (Ca, Ba, Sr, y Cu) aumentan discretamente la actividad, de los cuales el cobre resultó ser el mejor dopante. En este grupo no se observa una fácil correlación entre los valores de actividad y el efecto del dopante sobre la estructura que fue estudiado anteriormente, recordando, el calcio y el cobre produjeron los mayores desplazamientos de la banda Ti-O-Ti en el infrarrojo, mientras que los espectros UV-Vis de la dispersión en agua revelaron un cambio en el perfil de absorción bien marcado para el caso del sólido dopado con calcio. Es sabido que el cobre posee un muy bajo potencial de reducción ($E^{\circ}(\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+}) = 0,34\text{V}$), por lo que los electrones fotogenerados pueden reducir las especies Cu^{+2} incorporadas en la superficie aumentando la separación de cargas [37]. Por otra parte, los defectos cristalinos generados por la presencia del calcio pueden inhibir la recombinación de cargas aumentando así la actividad fotocatalítica [25].

Por otro lado, el sólido dopado con hierro resultó ser el mejor dopante del grupo, según la caracterización realizada este catión cambió de manera evidente el espectro de absorción del TiO₂ indicando una mejora en la absorción de fotones y/o en la dispersión del sólido en agua, adicionalmente la posible penetración del catión Fe^{+3} en la red cristalina del TiO₂ sugerida por el estudio de DRX podría generar defectos en la red permitiendo también introducir estados energéticos intermedios en el bandgap debido al solapamiento de los orbitales *d* del hierro y el titanio disminuyendo la energía de bandgap del material.

Los metales de carga +5 (V y Nb) prácticamente no varían la actividad del TiO₂ puro, en el caso del niobio la caracterización demostró que este catión no cambia la estructura cristalina del catalizador lo cual describe este resultado. Sin embargo, en el caso del sólido dopado con vanadio, que presentó una completa modificación de su estructura cristalina se esperaba más bien una disminución de la actividad en comparación con el material sin dopar. Se ha reportado que la fase rutilo del TiO₂ no posee ninguna actividad fotocatalítica. Sin embargo, la presencia del vanadio permite que el sólido presente una actividad comparable a la de la fase anatasa, sugiriendo que este dopante mejora la actividad de la fase rutilo del TiO₂. A partir de aquí surge la inquietud de llevar a cabo estudios sobre la fase rutilo dopada, recordando además la existencia de una mezcla de fases anatasa-rutilo en este sólido que podría estar jugando un rol importante en la transferencia de cargas a través de las interfases entre ambas estructuras cristalinas.

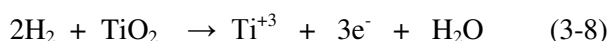
En el caso de los elementos de carga +6 y el cerio (carga +4) se observó una disminución de la actividad del TiO₂, el factor común en estos materiales fue la formación de cristales de tamaño considerable de sus respectivos óxidos en la superficie. Estos cristales podrían estar limitando la interacción entre los fotones

y las partículas de TiO₂ evitando así la formación del par redox, iniciador del proceso fotocatalítico. Se ha reportado sin embargo, que estos metales poseen un efecto benéfico sobre la actividad fotocatalítica del TiO₂, quedaría entonces la evaluación de diferentes cantidades de dopante de manera de establecer si la formación de dichos cristales afecta la actividad y no la naturaleza en sí de estos dopantes.

Los resultados obtenidos tanto en la caracterización como en la actividad de los sólidos sobre la degradación del fenol, están indicando la compleja relación existente entre los diversos parámetros involucrados en las reacciones de este tipo. Según lo observado con estos experimentos no se puede vincular la actividad de un sólido a una característica en particular del sólido dopado, tanto la naturaleza del dopante como su efecto sobre la estructura cristalina del TiO₂ juegan un papel importante en la búsqueda de un sólido fotocatalíticamente activo en la región visible del espectro. Sin embargo, debido a que el hierro se presentó como un dopante más efectivo se escogió este metal para la preparación del sólido co-dopado.

3.4.2. TiO₂ reducido:

El proceso de reducción estuvo precedido por un tratamiento ácido con la finalidad de estudiar si la presencia de protones en la superficie favorece la reducción del titanio así como la posibilidad de incorporar hetroátomos no-metálicos a la estructura. En función de estas hipótesis, se estudió la influencia de cinco ácidos inorgánicos y se compararon algunos parámetros superficiales en función del TiO₂ puro y el TiO₂ reducido sin ningún pre-tratamiento ácido. El tratamiento térmico en presencia de hidrógeno puede permitir la reducción del titanio a través de la siguiente ecuación química:



Entre los parámetros caracterizados se encuentran el área específica calculada por el método B.E.T. y la relación O/Ti obtenida por XPS. Los resultados presentados en la tabla 3-5 muestran una pequeña variación del área específica de la titania por efecto de los tratamientos realizados, es de resaltar, un ligero aumento de este valor en el caso de los sólidos pre-tratados con ácido nítrico y con ácido bórico y un pequeño descenso en el caso del sólido que fue pre-tratado con ácido fosfórico, este último como indica la propia tabla, presenta un 8% at. de incorporación de fósforo en la superficie del sólido, lo que podría explicar la disminución en el valor del área del TiO₂.

La característica más resaltante presentada en la tabla es la relación O/Ti, debido a que este parámetro permite indicar el grado de reducción que experimentó el sólido. Se puede observar en primer lugar, que el TiO₂ de partida presenta una superficie altamente hidroxilada debido a que la relación O/Ti es superior al valor estequiométrico (O/Ti = 2). Esta relación disminuye, como es de esperarse, luego del tratamiento reductivo (R/TiO₂), en este caso se obtuvo un valor de O/Ti = 2,7. Sin embargo, esta relación se ve aumentada por el pre-tratamiento con los ácidos bórico, sulfúrico y fosfórico, lo que indica que estos ácidos desfavorecen la formación de las vacancias de oxígeno. En el caso de los ácidos bórico y fosfórico, podría explicarse si las especies generadas en la superficie son iones borato (BO₃⁻³) y fosfato (PO₄⁻³) que quedan fuertemente adsorbidas en la superficie incluso después del tratamiento reductivo. El pre-tratamiento con ácido sulfúrico prácticamente no varía las características físicas ni la relación atómica en el TiO₂ de partida, de hecho durante la síntesis fue posible distinguir un fuerte olor a H₂S durante la descarga de los microreactores indicando que el uso del tratamiento reductivo más bien favoreció la formación del sulfuro de hidrógeno. Por otra parte, el pre-tratamiento con ácido nítrico, provoca, aparentemente, el mismo grado de reducción que el sólido reducido sin un pre-tratamiento ácido, lo cual resulta interesante si se considera la capacidad oxidante del ácido nítrico, en este caso tampoco se incorporó el hetroátomo de nitrógeno al sólido.

Tabla 3-5. Área específica B.E.T. de los fotocatalizadores sintetizados, relaciones O/Ti y porcentaje de incorporación superficial de heteroátomos.

| Fotocatalizador | A.E. (m ² g ⁻¹) ^a | Relación O/Ti ^b | ncorporación superficial de heteroátomos |
|--------------------|---|----------------------------|--|
| TiO ₂ | 9,70 | 3,4 | NA |
| R/TiO ₂ | 8,86 | 2,7 | NA |
| N/TiO ₂ | 12,40 | 2,7 | - |
| B/TiO ₂ | 11,89 | 3,8 | 3% |
| S/TiO ₂ | 9,99 | 3,6 | - |
| P/TiO ₂ | 7,98 | 5,3 | 8% |

a: error = ±10%, b: determinado de las medidas de XPS, NA: no aplica.

Luego, los patrones de difracción de rayos X muestran que el tratamiento reductivo no provocó ningún cambio en la estructura cristalina, por transformación de fases debido a que las todas las señales presentes

se corresponden con la anatasa, sin embargo, se pudo distinguir un leve corrimiento de la señal mas intensa a $2\theta = 25,3$. Esto podría estar sugiriendo que las modificaciones ocurridas son más bien superficiales y se traducen en la formación de vacancias aniónicas y no en la reducción del titanio hasta Ti⁺³ que se encontraría intersticialmente y produciría deformaciones en la estructura cristalina de la anatasa.

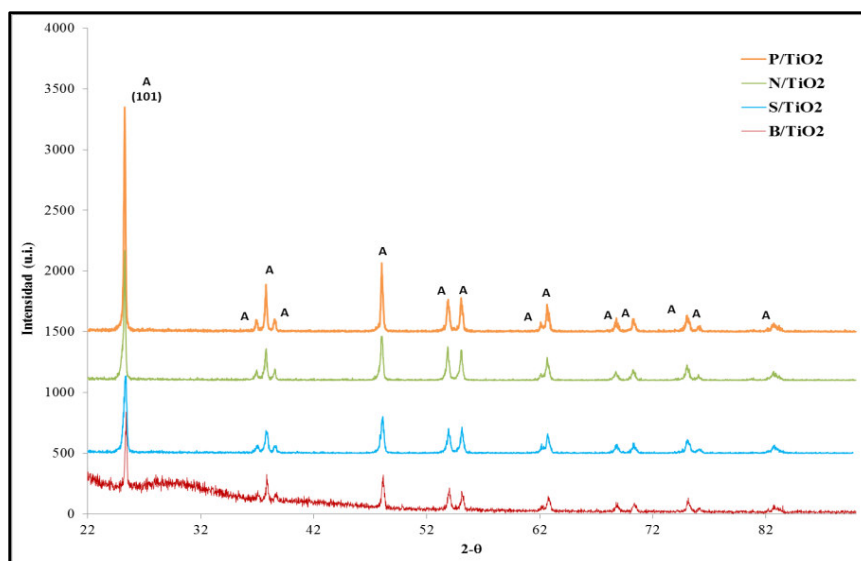


Figura 3-28. Patrones de difracción de rayos X de los sólidos reducidos. A=anatasa

Los electrones que puedan ser promovidos a la banda de conducción del TiO₂, ya sea por vía térmica o fotoquímica, pueden ser detectados por espectroscopia de IR, como los electrones pueden ser excitados por los fotones de la fuente de IR en un amplio rango de energías ocurre un incremento en la línea base del espectro. En los espectros obtenidos por FTIR, puede observarse como el tratamiento reductivo modifica la banda atribuida al estiramiento Ti-O-Ti. Los ácidos bórico, sulfúrico y fosfórico provocan un corrimiento a menores números de onda (703, 715 y 719cm⁻¹, respectivamente) mientras que el tratamiento con ácido nítrico y la reducción sin pre-tratamiento favorece un corrimiento a un mayor número de onda. La presencia de especies de titanio con una mayor densidad electrónica, ej. Ti⁺³ podría explicar el comportamiento de ambas muestras. Lo que implica que debe existir una superficie que consista en coordinaciones del tipo Ti⁺³₆-O (sitio octaédrico) a través de la red tetraédrica de sitios Ti⁺⁴₄-O [38]. Adicionalmente, es posible notar bandas atribuidas a estiramientos B-O y O-H en 1400, 1200,

1100 y 900cm⁻¹ en la muestra B/TiO₂ lo que confirma la presencia de especies del tipo BO₃⁻³ en la superficie del TiO₂, los mismo para el sólidos pre-tratado con H₃PO₄.

Vijay , M. y col. [39] reportaron la síntesis de TiO₂ a partir de un tratamiento térmico con plasma reactivo de polvos de TiH₄, los estudios de FTIR presentaron un corrimiento similar al observado por nosotros en la banda O-Ti-O cuando se compara una muestra preparada bajo atmósfera de oxígeno y la misma muestra posteriormente reducida en una mezcla Ar-8%H₂, sin embargo estos autores prestaron más atención a las bandas relacionadas a las vibraciones de estiramiento de grupos -OH alrededor de 3200-3600cm⁻¹ indicando que la presencia de vacancias de oxígeno favorecen la presencia de agua adsorbida.

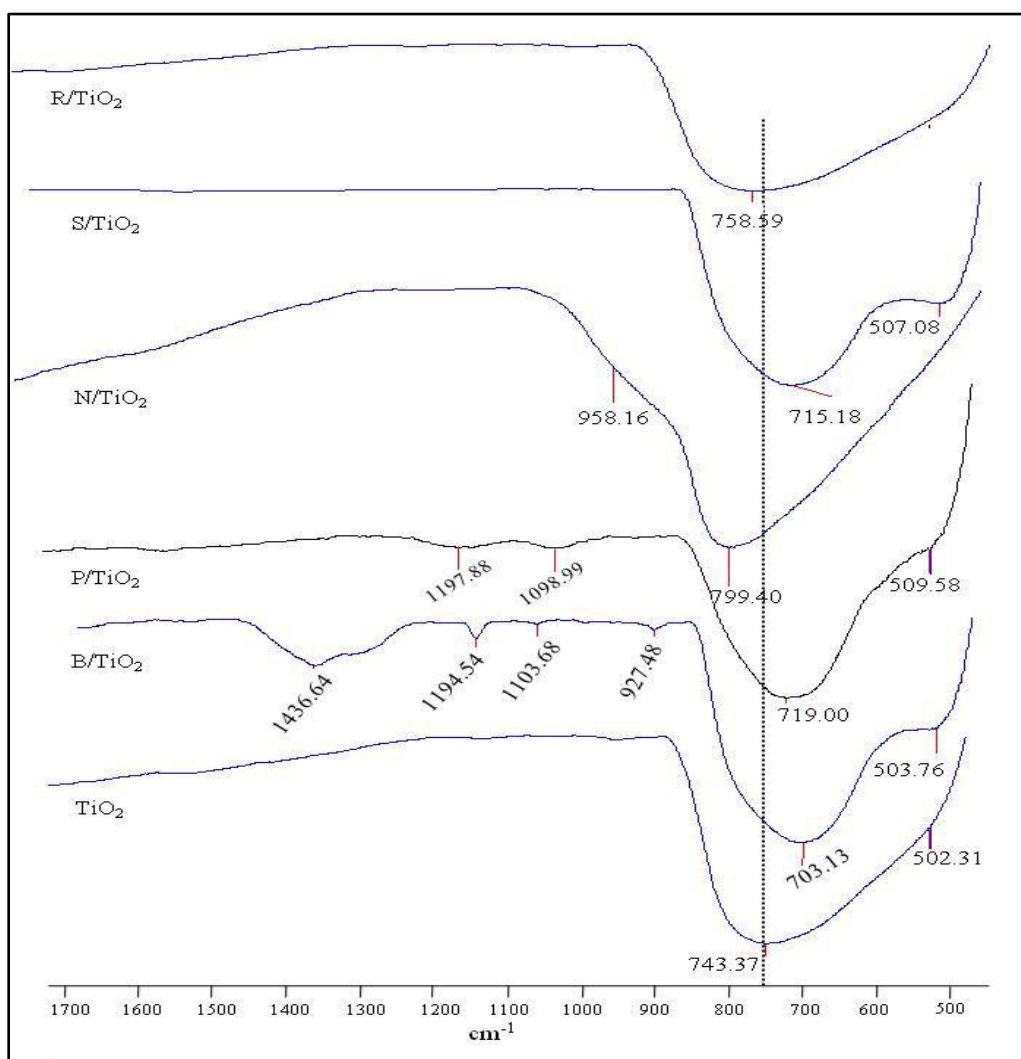


Figura 3-29. Espectros de FT-IR para los sólidos reducidos en comparación con el TiO₂ de partida.

En otro orden de ideas, los fotocatalizadores fueron analizados por XPS para determinar las especies químicas presentes y la influencia del tratamiento reductivo sobre la distribución de las mismas. En la tabla 3-6 se presentan los valores de energía de enlace para el Ti 2p_{3/2} y el O1s en las distintas muestras preparadas en comparación con el TiO₂ de partida, se puede observar que los pre-tratamientos ácidos indujeron distintos cambios en la titania. En el caso de los ácidos sulfúrico y bórico no se observó un mayor cambio en el espectro de XPS en ninguna de las señales analizadas, lo que concuerda con lo observado en los espectros de FTIR, es decir, el efecto de ambos ácidos sobre la estructura electrónica del TiO₂ no fue importante. El ácido fosfórico por su parte, causó un desplazamiento de las señales a mayores valores de energía de enlace, mientras que la reducción sin pre-tratamiento y el uso del ácido nítrico provocaron un corrimiento de dicha señal a menores valores de energía de enlace. Así mismo, resulta interesante recalcar el cambio del espectro de O1s en comparación con el TiO₂ de partida (véase Figura 3-32) donde la contribución de la banda de –OH se hace más importante en el sólido P/TiO₂. El efecto contrario es observado en los catalizadores N/TiO₂ y R/TiO₂, en estos la contribución a la señal de O 1s de los grupos –OH se hace menor.

En relación al espectro del Ti 2p_{3/2} se pueden comparar nuestras observaciones con las de Xiong y col. [40] quienes han reportado la formación de especies de Ti⁺³ en bicapas de TiO₂ sobre Cu₂O generadas a partir de irradiación, sus estudios de XPS indicaron que la energía de enlace del Ti2p_{3/2} es de 458,7 eV en la muestra sin irradiar (asignada a especies Ti⁺⁴), mientras que al irradiar la misma ocurre un corrimiento del pico hasta 458,1eV, obteniendo además un pico más ancho. Con esto podríamos afirmar la presencia de especies Ti⁺³ producidas por el tratamiento reductivo.

Luego, la descomposición del espectro del O1s en la Figura 3-31 muestra la contribución de dos componentes individuales, alrededor de 530 y 532 eV que están relacionados con los grupos Ti⁺⁴-O (I) y –OH (II) respectivamente. En el caso de las muestras R/TiO₂ y N/TiO₂ el corrimiento a menores valores de energía de enlace está relacionado inequívocamente a oxígeno unido a sitios de Ti con mayor densidad electrónica. En este sentido, Kumar [38] compara los resultados de sus capas de TiO₂ sobre una galleta de silicio con los obtenidos por Carley y col. [41] cuyo minucioso estudio de XPS sobre láminas de titanio expuestas a O₂ confirma la presencia de especies sub-oxidadas de titanio en estas zonas, comprobando que los sitios octaédricos son más fácilmente polarizables que los sitios tetraédricos lo que se refleja en menores valores de energía de enlace. El aumento en la señal de oxígeno tipo –OH superficial, se ve justificado por la existencia de especies tipo borato y fosfato en la superficie.

Tabla 3-6. Energías de enlace para el Ti2p_{3/2} y O1s extraídas de los espectros de XPS de los sólidos reducidos y el TiO₂ de partida.

| Fotocatalizador | Energía de enlace (eV) | | |
|--------------------|------------------------|----------|-----------|
| | Ti2p _{3/2} | O 1s (I) | O 1s (II) |
| TiO ₂ | 458,7 | 530,1 | 532,4 |
| R/TiO ₂ | 458,2 | 529,6 | 532,0 |
| N/TiO ₂ | 457,9 | 529,4 | 531,9 |
| B/TiO ₂ | 458,6 | 530,2 | 532,5 |
| S/TiO ₂ | 458,6 | 530,0 | 532,3 |
| P/TiO ₂ | 459,0 | 530,9 | 532,8 |

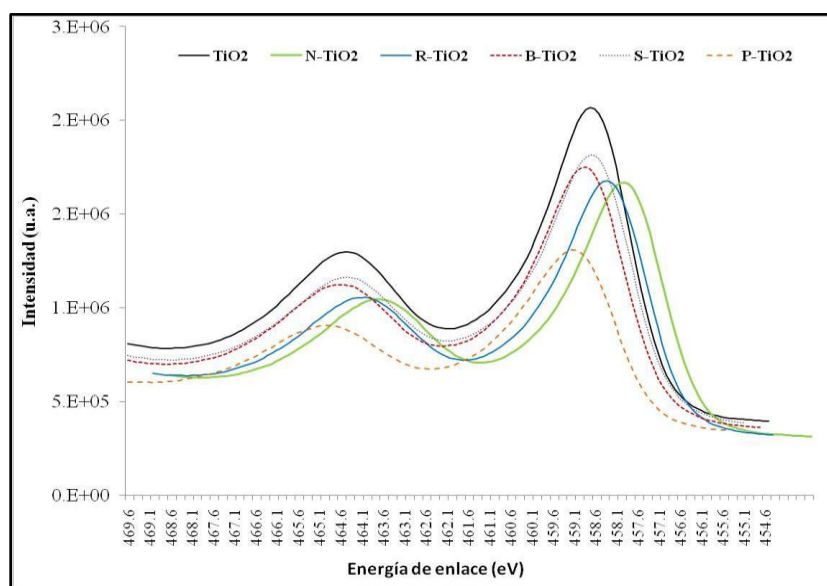


Figura 3-30. Espectros XPS para el Ti2p_{3/2} correspondientes a los sólidos reducidos en comparación con el TiO₂ de partida.

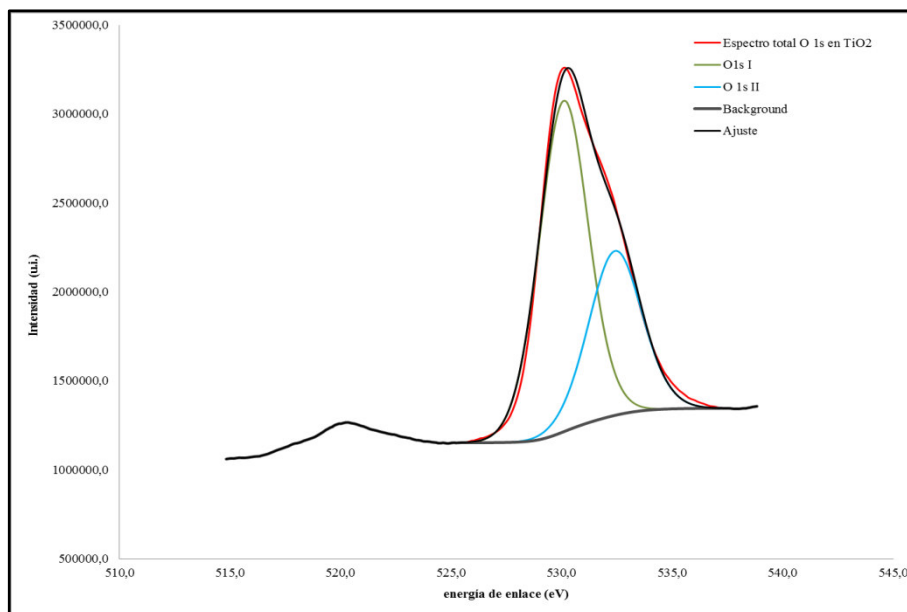


Figura 3-31. Deconvolución del espectro de XPS para el O1s en la muestra de TiO₂.

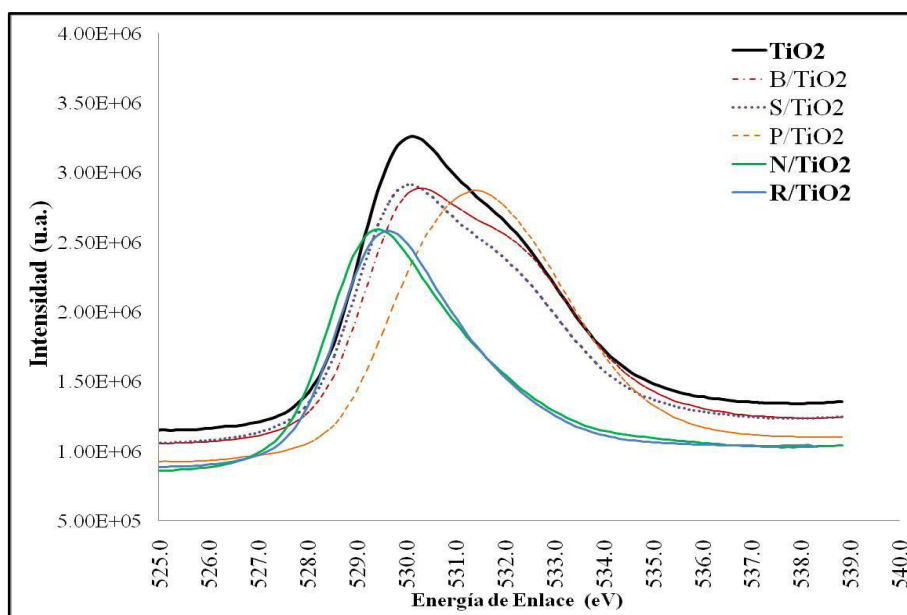


Figura 3-32. Espectros XPS para el O1s correspondientes a los sólidos reducidos en comparación con el TiO₂ de partida.

Los espectros observados en la Figura 3-33 representan la absorción en el UV-Vis de la dispersión en agua de los sólidos. De los mismos podemos extraer la siguiente información: en primer lugar, la respuesta electrónica ante la excitación por la fuente de fotones no se ve afectada cuando el material es pre-tratado con ácido sulfúrico ya que el espectro observado es prácticamente el mismo que el del TiO₂ puro, lo que soporta las observaciones de las técnicas anteriormente discutidas. Por su parte, el pre-tratamiento con los ácidos bórico y fosfórico disminuye notablemente la absorción en la zona del salto de banda del TiO₂ (por encima de los 300nm), esto podría explicarse por la presencia de especies borato y fosfato superficiales que actúan como “scavengers” del par redox fotogenerado. Sin embargo, el pre-tratamiento con ácido nítrico y la reducción sin pre-tratamiento favorecen un aumento en la intensidad de esta señal, puede observarse como, se forma una banda más definida con un máximo aproximadamente a 460nm. Esta información resulta de valiosa importancia para nuestro estudio debido a que indica que la absorción fotónica del TiO₂ se corre a mayores valores de longitudes de onda lo que implica que este material es buen candidato para aplicaciones con luz solar.

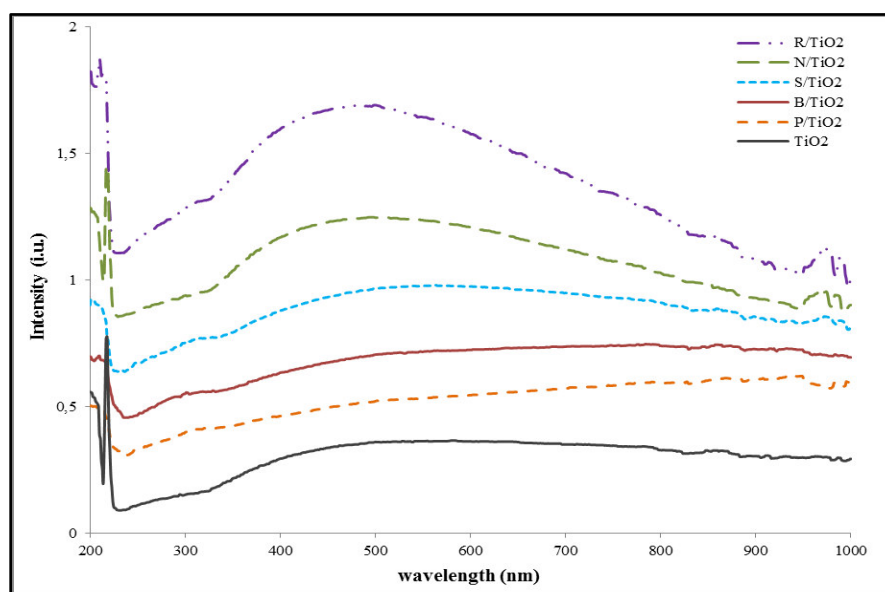
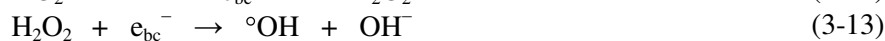
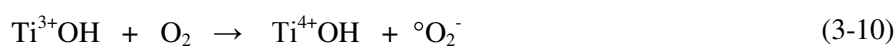


Figura 3-33. Espectros absorción en el UV-Vis de una dispersión en agua de los distintos sólidos preparados.

Los sólidos preparados fueron empleados en la degradación fotocatalítica del fenol en el simulador solar. En la gráfica presentada en la Figura 3-34 se puede observar la actividad de los distintos fotocatalizadores relativa al TiO₂ sin dopar, claramente se pueden correlacionar los resultados obtenidos con las caracterizaciones anteriormente discutidas, es decir, el pre-tratamiento con azufre prácticamente no

modifica las características estructurales ni electrónicas del TiO₂, por lo tanto la actividad de este sólido es comparable con la del TiO₂ puro. Los ácidos bórico y fosfórico afectaron las características electrónicas del TiO₂ por la presencia de especies superficiales que bloquean la absorción de los fotones, es importante resaltar en este punto, que algunos autores han reportado el efecto beneficioso del dopaje con no metales como el boro sobre la fotoactividad de la titania [40, 43], sin embargo este efecto se obtiene si se logra la incorporación de estos heteroátomos a la red cristalina. En nuestro caso, no logramos dicha incorporación sino la formación de especies tipo borato y fosfato superficiales fuertemente adsorbidas a la superficie del TiO₂, siendo en este caso perjudiciales para el proceso. Por su parte, la reducción sin un tratamiento ácido previo, logra mejorar de manera modesta la actividad del TiO₂, mientras que si se pre-trata la muestra con ácido nítrico, el efecto se ve incrementado. Este caso resulta interesante puesto que las caracterizaciones indicaron similitudes entre ambos sólidos (R/TiO₂ y N/TiO₂), por lo que se esperaba una mayor cercanía entre los valores de actividad. Sin embargo, esta diferencia podría explicarse en base a las observaciones de XPS, si bien es cierto que ambos sólidos contienen especies Ti⁺³ en su estructura evidenciado por el corrimiento de la señal, en el sólido pre-tratado con ácido nítrico resultó mayor dicho efecto. Adicionalmente, las diferencias en el espectro correspondiente a las especies –OH superficiales marcan la distinción en función a la capacidad de adsorción de ambos materiales o en la generación de radicales tipo •OH.

La presencia de defectos de titanio (especies Ti⁺³) mejora la actividad fotocatalítica del TiO₂ de dos maneras: i) extiende la respuesta fotónica del TiO₂ desde el UV hacia el visible y ii) proporciona sitios más reactivos para muchos adsorbatos lo que disminuye la recombinación del par redox. El mecanismo propuesto de la participación de estos defectos de titanio en una reacción fotocatalítica ha sido planteado por Yu y col. [44], cuando el fotocatalizador es irradiado y se forma el par redox, los defectos superficiales ó los scavengers pueden capturar ya sea los electrones ó los huecos fotogenerados para así prevenir su recombinación. En este caso, las especies dadoras de electrones reaccionan con los fotohuecos y los electrones son capturados por especies Ti⁺⁴ para producir un ion de Ti⁺³ aislado. En presencia de O₂, el Ti⁺³ reacciona rápidamente para formar radicales como el •O₂, •HO₂ y •OH, y el proceso de transferencia de carga puede ocurrir de la siguiente manera:



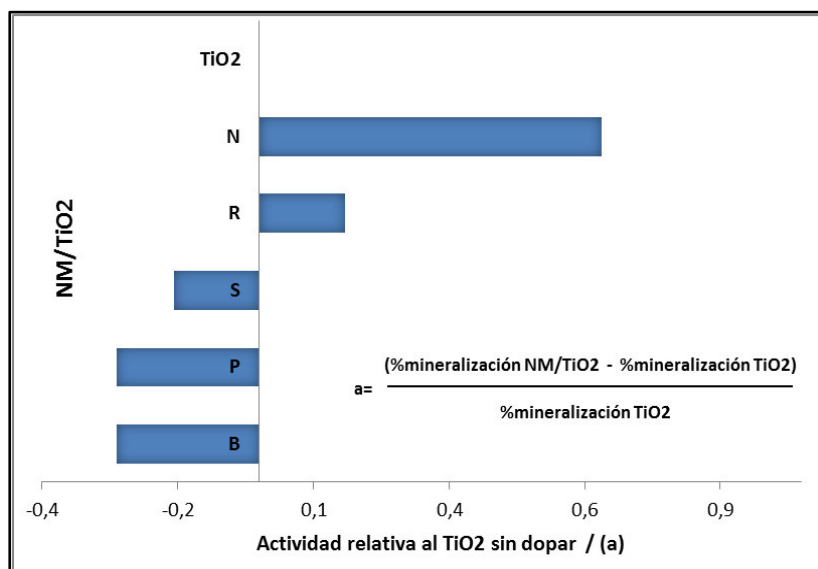


Figura 3-34. Actividad de los distintos fotocatalizadores hacia la degradación del fenol en función al TiO₂ sin dopar.

3.4.3. TiO₂ co-dopado:

Se prepararon catalizadores co-modificados por tres vías: 1) realizando una mezcla mecánica (MM) en una relación 1:1 en masa, entre el TiO₂ dopado con hierro y el TiO₂ impregnado con HNO₃ y reducido; 2) impregnando la sal de hierro en el sólido reducido y calcinando a 500°C y 3) reduciendo el sólido dopado con hierro, (véase 3.3.1.3). Los resultados obtenidos a partir de la caracterización de dichos sólidos se presentan a continuación:

En primer lugar, los patrones de DRX presentados en la Figura 3-35 muestran que en el caso del sólido preparado por mezcla mecánica el patrón obtenido se corresponde exactamente con el de la anatasa. Incluso, el ligero corrimiento observado en ambos materiales mono-dopados no se distingue en este material, posiblemente se deba a la combinación de ambos sólidos en una proporción equivalente.

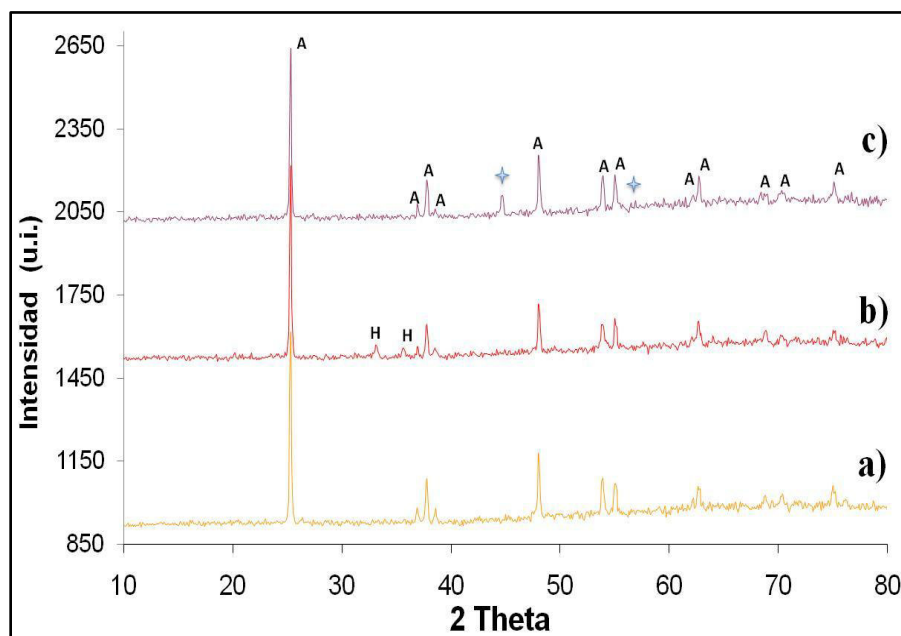


Figura 3-35. Difractogramas de los distintos sólidos preparados: de abajo hacia arriba: a) MM/TiO₂, b) FeN/TiO₂, c) NFe/TiO₂. A= anatasa (TiO₂); H=hematita (Fe₂O₃); ◆ = fase sin identificar.

Por su parte, los otros dos materiales co-modificados si presentaron cambios relevantes. En el caso del sólido FeN/TiO₂, aparecen señales correspondiente al Fe₂O₃ (hematita) lo que indica la formación de cristales en la superficie con un tamaño considerable. Mientras que el material NFe/TiO₂ además de las señales características de la anatasa presenta dos señales en valores 2 theta de 44,7 y 68,4 correspondientes a una fase no identificada con certeza a través de esta técnica. La mejor aproximación se observó con las señales arrojadas por la fase cúbica de hierro, las cuales han sido reportadas a valores 2 theta de 44,3; 64,5 y 81,6 (esta última no pudo ser comparada). Con el fin de identificar el estado de oxidación del hierro en este sólido se empleó la técnica de espectroscopía Mössbauer (Figura 3-36) a temperatura ambiente, el espectro fue ajustado mediante mínimos cuadrados, tomando como parámetros: (DI) desplazamiento isomérico y (QS) acoplamiento cuadrupolar eléctrico para cada sub-espectro, considerando los desplazamientos isoméricos respecto al hierro metálico. Con el mismo pudimos corroborar la presencia de hierro metálico e impurezas del Fe⁺³ provenientes de la sal de partida ó de la oxidación del material por el contacto con el ambiente, esto explicaría los corrimientos observados en el patrón de DRX.

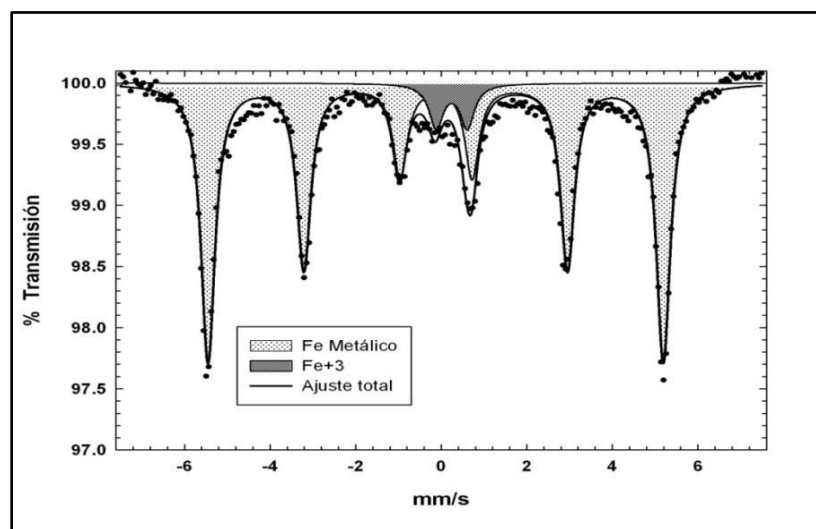


Figura 3-36. Espectro Mössbauer de la muestra NFe/TiO₂.

Por su parte, los espectros obtenidos por XPS para los distintos sólidos co-modificados en la región de Ti 2p_{3/2} se presentan en la figura 3-37. Se puede observar una variación importante en la posición de la banda atribuible al Ti (IV) en el enlace Ti-O al compararse con el espectro del TiO₂ sin dopar, desplazándose esta señal a menores valores de energía de enlace con las modificaciones hechas al material. Este corrimiento indica que los defectos generados en el material están relacionados con la formación de vacancias de oxígeno y especies Ti⁺³. La existencia de vacancias de oxígeno pudo ser confirmada con la relación O/Ti superficial, calculada para cada uno de los sistemas preparados. Esta relación en el material FeN/TiO₂ revela que ocurrió una re-oxidación del material debido al proceso de calcinación realizado para obtener la fase de hierro deseado. Las composiciones atómicas determinadas se presentan en la tabla 3-7.

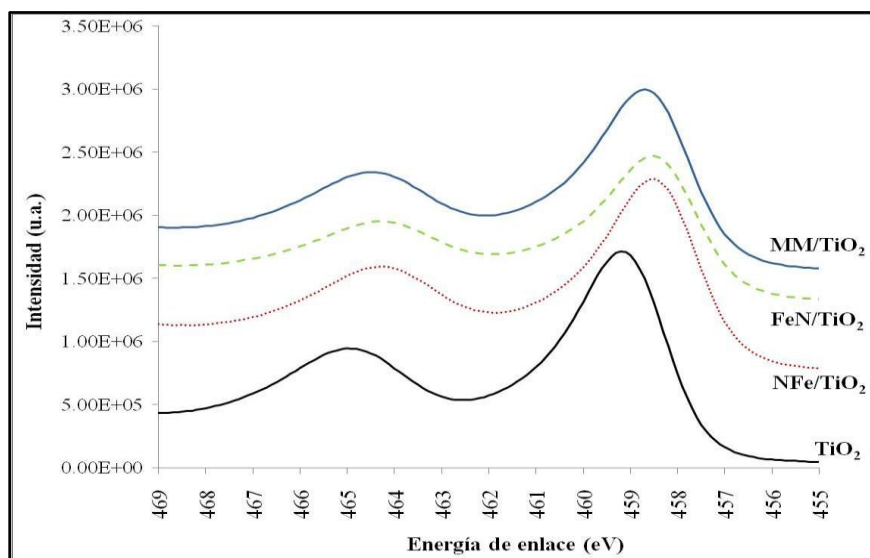


Figura 3-37. Espectros de XPS en la región del Ti 2p_{3/2} para los distintos sólidos co-modificados en comparación con el TiO₂ sin modificar. De abjo hacia arriba: TiO₂, NFe/TiO₂, FeN/TiO₂, MM/TiO₂.

Tabla 3-7. Energías de enlace para el Ti2p_{3/2}, Fe 2p_{3/2} y O1s y algunas relaciones atómicas superficiales para los fotocatalizadores preparados.

| SÓLIDO | Ti 2p _{3/2} (eV) | Fe 2p _{3/2} (eV) | O 1s (eV) | | Ti/Fe | O/Ti |
|----------------------|---------------------------|------------------------------|-----------|-------|-------|------|
| | | | O(I) | O(II) | | |
| TiO ₂ | 458,6 | - | 530,1 | 530,4 | - | 3,40 |
| MM/TiO ₂ | 458,3 | 710,4 | 529,5 | - | 20,26 | 3,03 |
| NFe/TiO ₂ | 458,1 | 710,5 | 529,4 | - | 13,60 | 3,03 |
| FeN/TiO ₂ | 458,1 | 710,8 | 529,4 | - | 6,25 | 3,45 |

En el caso del XPS del hierro, los espectros mostrados en la Figura 3-38 revelan que en todos los casos, se presentan las señales del hierro correspondiente a su mayor estado de oxidación y la distancia entre las bandas relativas al doblete 2p_{1/2} – 2p_{3/2} coincide con la reportada en la literatura para el Fe₂O₃ (13,6eV) [45]. Adicionalmente, se puede observar como el contenido de hierro superficial es mayor en los sólidos que presentaron señales de especies de hierro en DRX, siendo el máximo para el sólido reducido y posteriormente dopado con hierro (FeN/TiO₂), caso en que se puede apreciar inclusive la banda asignada a la señal satélite del Fe (III) a 718,5eV.

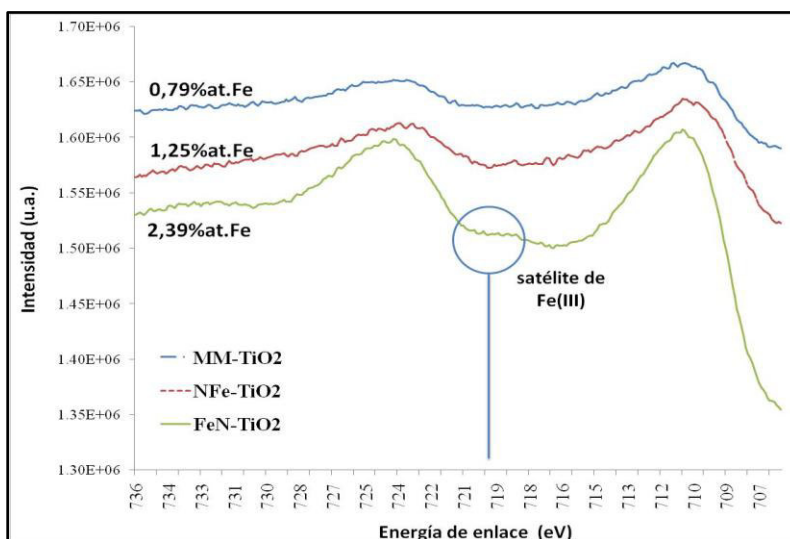


Figura 3-38. Espectros de XPS en la región del Fe 2p_{3/2} para los distintos sólidos co-modificados en comparación con el TiO₂ sin modificar. De abajo hacia arriba: NFe/TiO₂, FeN/TiO₂, MM/TiO₂.

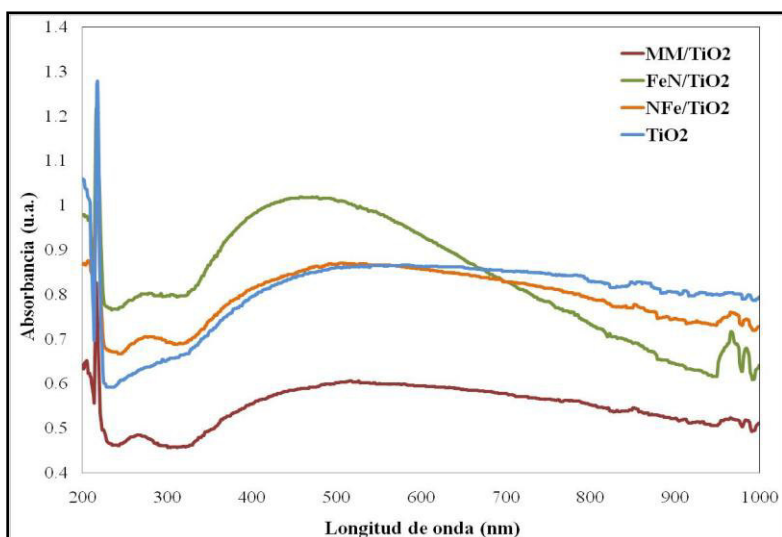


Figura 3-39. Espectros de absorción en UV-Vis de las suspensiones en agua de los sólidos co-modificados en comparación con el TiO₂ de partida.

Los espectros de absorción en el UV-Vis de una dispersión en agua de los distintos fotocatalizadores co-dopados son presentados en la Figura 3-39. Se puede notar como el sólido que fue primero reducido y luego dopado con hierro, presenta un perfil en el que el salto cercano a los 400 nm es mucho más intenso, indicando que el dopaje con hierro es el que favorece la dispersión de las partículas en agua. Este efecto es contrarrestado cuando el catalizador dopado se reduce para obtener el sólido (NFe/TiO₂) y cuando se lleva

a cabo la mezcla mecánica; en ambos casos el espectro obtenido es muy parecido al de la anatasa pura, indicando que la combinación con el sólido reducido equilibra la carga superficial hasta parecerse a la del TiO₂ de partida.

En las Figuras 3-40 y 3-41 se muestran los resultados de las pruebas fotocatalíticas realizadas con los diferentes sólidos co-dopados empleando el simulador solar. El sólido con mayor actividad para la fotodegradación catalítica del fenol es el obtenido por la mezcla mecánica, los dos sólidos restantes presentaron actividades comparables más bien con el TiO₂ de partida. Esto se puede explicar porque, el sólido NFe/TiO₂ presenta especies de hierro reducido que pueden estar actuando como centro de recombinación de cargas lo que causa una disminución de la actividad, mientras que en el sólido FeN/TiO₂ la presencia de cristales de hematita de tamaño considerable podría estar actuando como un centro de recombinación de cargas, lo que justifica que la actividad de este material sea menor que la del dopado con hierro. Todo esto sugiere que es necesaria la presencia de partículas nanométricas de hierro, muy bien dispersas en la superficie para que ocurra una adecuada transferencia de carga entre las especies. Analizando las actividades presentadas en la figura 3-41, se puede observar que para el sólido MM/TiO₂, resulta mayor que la suma de las actividades de los sólidos “mono”-dopados, lo que puede sugerir un posible efecto sinérgico entre estos.

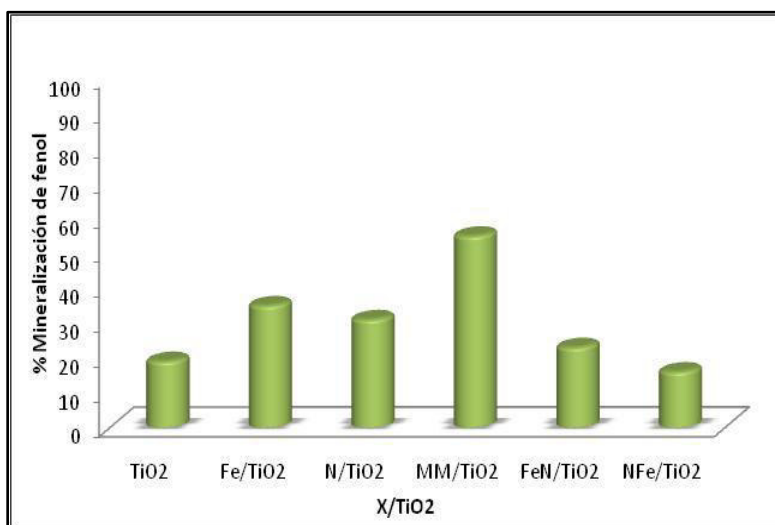


Figura 3-40. Porcentajes de mineralización de fenol empleando los distintitos sólidos dopados en comparación con el TiO₂ sin dopar.

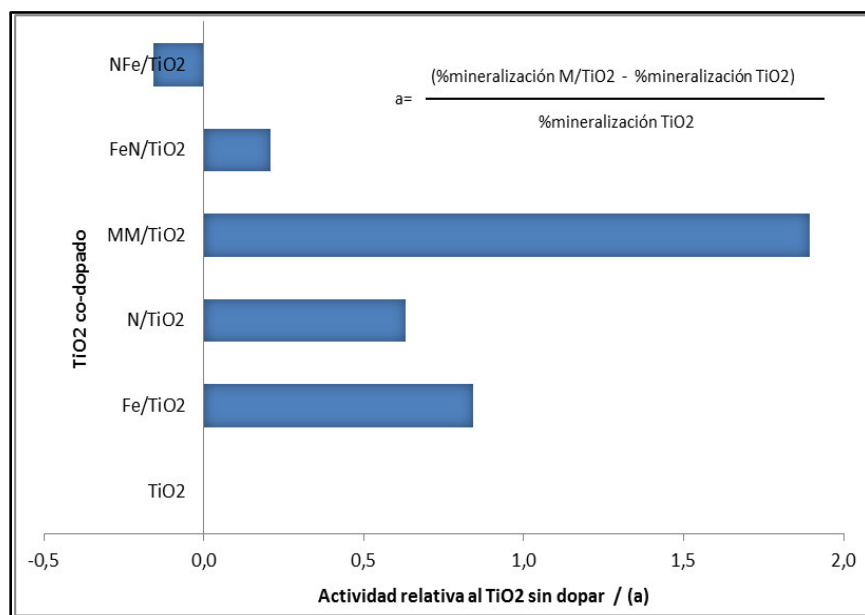


Figura 3-41. Actividades fotocatalíticas de los distintitos sólidos co-dopados relativas al TiO₂ sin dopar y en comparación con los mono-dopados.

Recientemente, Zhang y col. reportaron una observación similar al preparar TiO₂ co-dopado con hierro y nitrógeno preparados por un método hidrotérmico con dos variantes [46]. Ellos obtienen que al incorporar ambos elementos simultáneamente en el proceso de dopaje, la actividad en la descomposición oxidativa de NO_x bajo luz UV disminuye por la aparición de vacancias de aniónicas que actúan como centros de recombinación de electrones, lo que disminuye la actividad. Mientras que al preparar el sólido dopando con nitrógeno e incorporando posteriormente el hierro (formandose Fe₂O₃) la actividad se ve ampliamente mejorada, justificando esta observación por efecto de una transferencia electrónica entre semiconductores, lo que resulta equivalente a lo observado para el sólido MM/TiO₂.

La intención de preparar un material co-dopado está enmarcada en esta idea, es decir, obtener un sólido reducido donde ocurra la transferencia electrónica planteada en la ecuación 3-1, así los electrones generados durante la oxidación del titanio ($\text{Ti}^{+3} + h\nu \rightarrow \text{Ti}^{+4} + e^-$) pudieran migrar a las partículas de Fe₂O₃ y aumentar la separación de cargas. Este mecanismo no pudo ser verificado en el sólido FeN/TiO₂ debido a que como sugerimos, el tamaño de los cristales de hematita pudieron afectar la actividad ya sea actuando como un centro de recombinación de cargas o bloqueando los sitios adsorción. En este sentido, resulta importante confirmar esta hipótesis variando la concentración de hierro de manera de obtener más bien especies altamente dispersas en la superficie del TiO₂. Esto nos hace suponer que el dopaje con hierro

es más efectivo cuando el mismo es superficial, es decir por la formación de nanopartículas del óxido en la superficie más que cuando este se incorpora a la red cristalina, lo que concuerda con la observación hecha por Zhang mencionada anteriormente.

Por otro lado, la ausencia de data sobre la degradación de fenol empleando sólidos reducidos nos llevó a tomar como referencia algunos trabajos realizados con sólidos dopados con nitrógeno en función a un interesante reporte hecho por Ihara y col. [49], en el mismo sugieren que los sitios con vacancias de oxígeno (por debajo del nivel de conducción) en los bordes de grano del TiO₂ son los responsables de la respuesta en el visible mientras que los dopantes como el nitrógeno actúan más bien como centros bloqueadores de la re-oxidación. En un reporte de Kun y col. [50] donde se incorporó nitrógeno por un método de precipitación empleando como fuente de nitrógeno la urea, se encuentra por estudios de XPS que la especie de nitrógeno incorporada es γ -N₂, es decir, nitrógeno adsorbido y no intersticial. Sólo encuentran una mejora del 10% en el visible y casi 40% en el UV, como no ocurrió una extensión importante de la absorción del sólido hacia el visible, entonces la mejora viene dada precisamente por el bloqueo de la recombinación del par redox. Por su parte, Tian y col. [51] reportaron la presencia nitrógeno intersticial en un 0,11% at. según los cálculos hechos por XPS, este grupo encontró que la actividad en el UV no se ve alterada mientras que en el visible consiguieron degradar casi en un 100% el fenol, indicando que la formación de vacancias de oxígeno es más fácil en la muestras dopadas con nitrógeno debido a que el tratamiento térmico con NH₃ provee un ambiente altamente reductor. Aunque no determinaron la proporción de vacancias de oxígeno generadas, reportan una mayor formación de radicales •OH en el sólido dopado con nitrógeno a partir de medidas de resonancia paramagnética electrónica (empleando DMPO como capturador de radicales libres).

Debido a que el material MM/TiO₂ presentó la mayor fotactividad, se prepararon distintas relaciones de los sólidos monodopados, de tal forma de encontrar una combinación óptima para la mezcla. En este sentido, se estudió un sólido en una relación 1:2 (R/TiO₂ : Fe/TiO₂) y otro con una relación 2:1 (R/TiO₂ : Fe/TiO₂) en comparación con la composición 1:1 original. Como se puede observar en la figura 3-42, no parece haber un efecto muy importante de esta relación sobre la actividad del sólido MM/TiO₂. Los sólidos con una relación 1:1 y 2:1 presentan conversiones similares, mientras que al disminuir el contenido de hierro la conversión de fenol cae cerca de un 20% con respecto a la mezcla equivalente. Debido, a que no se presenta un efecto evidente por la variación de las relaciones entre los sólidos, se decidió continuar el estudio empleando la relación 1:1 de los sólidos.

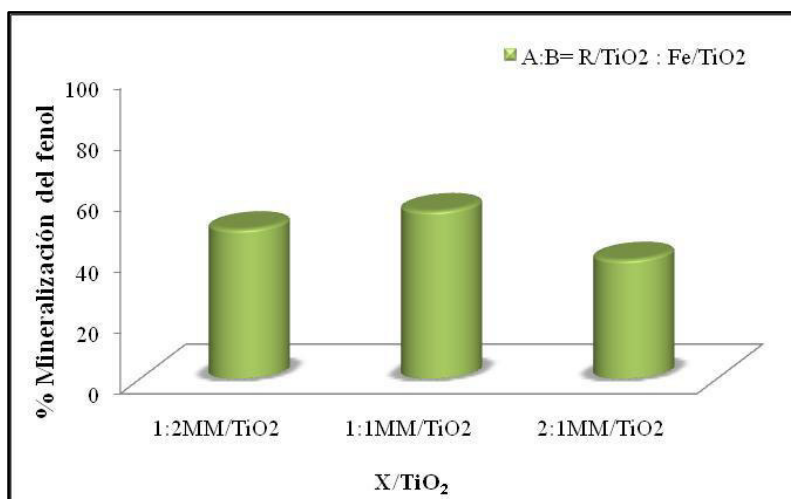


Figura 3-42. Degradación de fenol empleando sólidos MM/TiO₂ con distintas relaciones R/TiO₂: Fe/TiO₂.

Adicionalmente, se ensayó la degradación de 4-cloro-2-metilfenol y 2-nitrofenol, para evaluar la efectividad de este sólido en la degradación de otros fenoles. Observando la Figura 3-43, encontramos que la modificación planteada para el TiO₂ favorece la degradación de los compuestos estudiados, aumentando en más de 30% la degradación en comparación con la titania sin dopar, recordando también el valor de fotólisis presentado en la figura 3-26. La tendencia observada es similar a la del TiO₂ sin dopar por lo que suponemos no ocurren cambios en el mecanismo de la reacción.

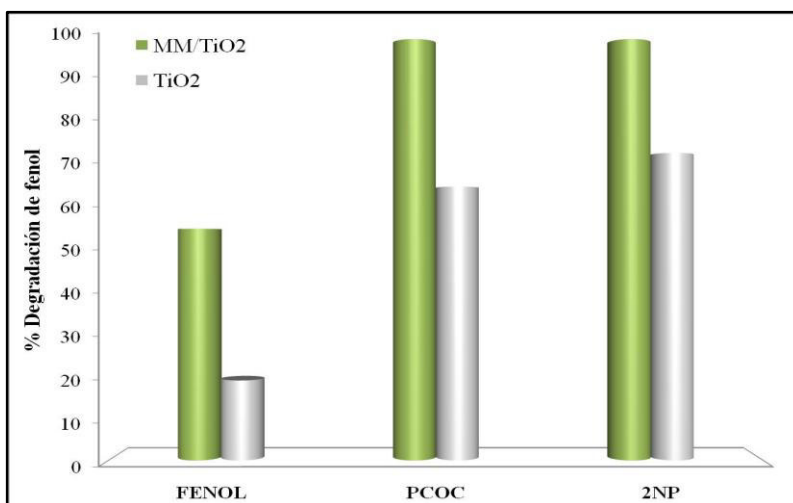


Figura 3-43. Mineralización de distintos fenoles empleando el catalizador MM/TiO₂ en comparación con el TiO₂ usando el simulador solar.

Por último, el sólido MM/TiO₂ se probó en un reactor solar a escala banco para establecer la factibilidad del escalamiento. En la siguiente gráfica se puede observar el resultado para los tres fenoles empleados como moléculas sonda durante tres (3) horas de reacción llevadas a cabo entre las 11:00 a.m. y las 3:00 p.m., siendo esas las horas del día donde se presenta la mayor incidencia solar. A su vez, la cantidad máxima de energía se recoge cuando el receptor está inclinado a la misma latitud de la zona donde se colocará, en el caso de la ciudad de Caracas este ángulo es 10°, por lo que el reactor se colocó en este ángulo de inclinación. Las mediciones de flujo luminoso instantáneo se realizaron en cada intervalo escogido para la recolección de muestra y se tabulan en el apéndice 5. En la siguiente gráfica se presenta una comparación de la actividad del sólido MM/TiO₂ y el TiO₂ sin dopar, resaltando en primer lugar la gran contribución de la fotólisis a la degradación de los compuestos, principalmente en el caso del 2-NP. Sin embargo, bajo las condiciones del reactor solar, no se aprecia el efecto benéfico de la modificación del TiO₂ a diferencia de lo observado en las pruebas a escala laboratorio. Esto podría explicarse porque aunque se evidenció un corrimiento de la energía de absorción del fotocatalizador, este valor no es suficiente para aprovechar los principales componentes de la luz solar (visible e IR). Resulta evidente que la fotólisis del 2NP ocurrió en mayor extensión que los procesos fotocatalíticos, pero en el caso del fenol y del PCOC la presencia del fotocatalizador permite aumentar la degradación de estas moléculas reafirmando la gran potencialidad de estos sólidos en procesos de oxidación avanzada para el tratamiento de aguas.

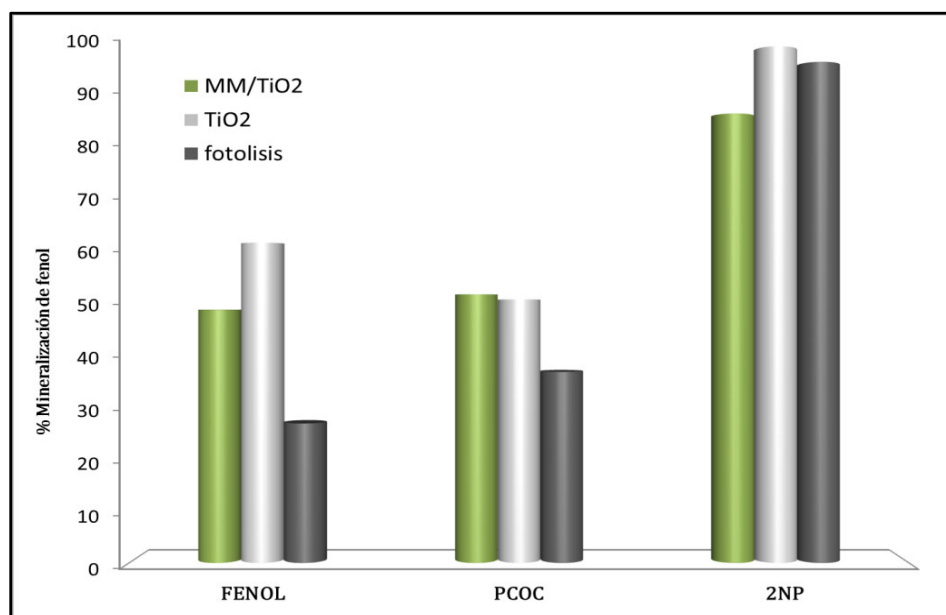


Figura 3-44. Mineralización de distintos fenoles empleando el catalizador MM/TiO₂ en el reactor solar.

3.5. Conclusiones: TiO₂ co-dopado.

Los resultados obtenidos sobre la preparación del TiO₂ co-dopado nos permitió establecer las siguientes conclusiones:

❖ El dopaje del TiO₂ con iones metálicos genera modificaciones en algunas características del soporte que pueden ser favorables o no para la fotoactividad del mismo. Algunas características que se modifican son: los parámetros de red (si el tamaño del ión y movilidad de la especie lo permiten, éste se incorpora a la estructura cristalina de la anatasa), la fuerza de los enlaces Ti-O-Ti en la red (a mayor alteración de la estructura cristalina hay mayor corrimiento hacia menores números de onda de la banda de estiramiento Ti-O-Ti observable por FT-IR), la estabilidad en agua por alteración de la acidez superficial y la absorción en el visible (si la especie del dopante no presenta buena dispersión se ve disminuido el proceso de absorción de fotones). En general, pudimos establecer que dentro de un grupo de iones de igual carga, los efectos producidos sobre el comportamiento del TiO₂ no presentan un patrón simple de elucidar y que la actividad se verá bastante afectada cuando la incorporación de dichos iones no es adecuada, en vista a que aquellos materiales en donde hubo una dispersión pobre del dopante se ejerce un efecto desfavorable sobre la respuesta fotocatalítica del TiO₂. Se escogió como dopante óptimo dentro del grupo de iones metálicos estudiado al hierro debido a que mejoró de forma notable la actividad de la anatasa hacia la degradación de fenol empleando el simulador solar, no alteró la estructura por transformación de fases cristalina y mejoró tanto la dispersión en agua como la absorción de fotones en el visible.

❖ Sobre el proceso de reducción del TiO₂, encontramos que un pre-tratamiento con ácido nítrico mejora la respuesta del catalizador hacia la degradación de fenol porque favoreció la reducción del titanio para formar especies Ti⁺³, permitiendo además la presencia de una mayor proporción de grupos hidroxilo superficiales en comparación con el sólido reducido sin un tratamiento ácido previo. El pre-tratamiento con los ácidos bórico y fosfórico impide más bien la formación de vacancias de oxígeno así como la reducción del titanio debido a la formación de especies tipo borato y fosfato fuertemente adsorbidas en la superficie del catalizador. Mientras que el uso de ácido sulfúrico prácticamente no alteró las características del soporte debido a la formación de H₂S durante el proceso reductivo. Por estas razones, se escogió el sólido reducido y pre-tratado con ácido nítrico como el material a combinar con el sólido dopado con hierro.

❖ En cuanto al sólido co-dopado, se encontró que al preparar los sólidos vía mezcla mecánica la degradación hacia el Fenol, PCOC y 2-NP se ve mejorada en comparación con sólidos preparados por la combinación consecutiva de ambos métodos de dopaje. Esta diferencia se pudo atribuir a la formación de especies de hematita en un caso (FeN/TiO₂) y hierro en su fase cúbica en el otro (NFe/TiO₂), la presencia de cristales de tamaño considerable de ambas especies impiden la absorción de fotones y por lo tanto la formación del par redox iniciador de las reacciones fotocatalíticas.

3. 6. Bibliografía: TiO₂ co-dopado

- [1] <http://www.newport.com/Introduction-to-Solar-Radiation/411919/1033/content.aspx>, consultada en Diciembre de 2012.
- [2] Rehman, S.; Ullah, R.; Butt, A.; Gohar, N. *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 560-569.
- [3] Wu, C.; Chao, C.; Kuo, F. *Catalysis Today* 97 (2004) 103-112.
- [4] Carp, O.; Huisman, C.; Reller, A. *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33–177.
- [5] Wachs, I. *Catalysis Today* 100 (2005) 79-94.
- [6] Reidy, D.; Holmes, J.; Morris, M. *Journal of European Ceramic Society* 26 (2006) 1527-1534.
- [7] Su, Y.; Deng, Y. *Applied Surface Science* 257 (2011) 9791–9795.
- [8] Hashimoto, K.; Sumida, K.; Kitano, S.; Yamamoto, Y.; Kondo, N.; Kera, Y.; Kominami, H. *Catalysis Today* 144 (2009) 37–41.
- [9] Chekin, F.; Bagheri, S.; Bee Abd Hamid, S. *Sensors and Actuators B* 177 (2013) 898–903.
- [10] Anpo, M.; Takeuchi, M. *Journal of Catalysis* 216 (2003) 505-516.
- [11] Yamashita, H.; Harada, M.; Misaka, J.; Takeuchi, M.; Ikeue, K.; Anpo, M. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148 (2002) 257-261.
- [12] Zhao, Y.; Li, C.; Liu, X.; Gu, F.; Du, H.; Shi, L. *Applied Catalysis B: Environmental* 79 (2008) 208-215.
- [13] Ceery, M.; George, R.; Floris, P.; Pillai, S. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 189 (2007) 258-263.
- [14] Saif, M.; Mottaleb, M. *Inorganica Chimica Acta* 360 (2007) 2863-2874.
- [15] Thompson, T.; Yates, J. *Topics in Catalysis* Vol. 35 (2005) 197-210.
- [16] Miyaokaa, H.; Mizutani, G.; Sano, H.; Omote, H.; Nakatsuji, K.; Komori, F. *Solid State Communications* 123 (2002) 399–404.

- [17] Ganduglia-Pirovano, M.-V.; Hofmann, A.; Sauer, J. *Surface Science Reports* 62 (2007) 219–270.
- [18] Ihara, M.; Miyoshi, Y.; Iriyama, O.; Matsumoto, S. *Applied Catalysis B* 42 (2003) 403–409.
- [19] Kun, R.; Tarj, S.; Oszko, A.; Seemann, T.; Zollmer, V.; Busse, M.; Dekany, I. *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 3076–3084.
- [20] Xia, H.; Zhuang, H.; Xiao, D.; Zhang, T. *Journal of Alloys and Compounds* 465, 1–2 (2008) 328–332.
- [21] Bettinelli, M.; Dallacasa, M.; Falcomer, D.; Fornasiero, P.; Gombac, V.; Montini, T.; Romanò, L.; Speghini, A. *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 529–534.
- [22] Ma, X.; Wu, Y.; Lu, Y.; Xu, J.; Wang, Y.; Zhu, Y. *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 34 (2011) 16963–16969.
- [23] Roca, J. Influencia de variables experimentales seleccionadas en la descomposición térmica de CaC₂O₄·H₂O y CuSO₄·5H₂O. Tesis de Grado en Ingeniería Técnica Industrial. Universidad de Cartagena, Colombia. 2007.
- [24] Leyva, A. Síntesis y Caracterización de nano-estructuras de óxidos de metales de transición. Tesis de Grado en Doctorado en Ciencia y Tecnología, mención física. Universidad de General San Martín, Argentina. 2007.
- [25] Li, Y.; Peng, S.; Jiang, F.; Lu, G.; Li, S. J. *Serbian Chemistry Society* 72 (2007) 4, 393–402.
- [26] Mohammadi, M.R.; Fray, D.J. *Sensor and Actuators B* 150 (2010) 631-640.
- [27] Carrillo, V.; Giuliani, A.; Fuentes, K.; Marrero, S.; Albornoz, A.; Brito, J.; Betancourt, P. *Revista de la Facultad de Ingeniería, UCV*, 26, N°3 (2011) 147-154.
- [28] Mahipal, B.; Padmanabha, E.; Mehdi, S. *Mat. Chem. and Phys.* 36 (1994) 276-281.
- [29] Wachs, I.; Yongsheng, Ch.; Jih-Mirn, J.; Briand, L.; Tanakad, T. *Catalysis Today* 78 (2003) 13–24.
- [30] Rampaul, A.; Parkin, I.; O'neil, S.; De Souza, S.; Mills, A.; Elliott, N. *Polyhedron*. 22 (2003) 35-34.
- [31] Xiao-Feng, Yu. *J. Mat. Chem.* 11(2001)12, 3337-3374.

- [32] Lan Y. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 12, 2 (1996) 181-184.
- [33] Medvedev, A.; Malochking, N. *Russian Journal of Non-Ferrous metals*. 48 (2007) 2, 114-117.
- [34] <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3341/5/Chapter7-WO3.pdf>, consultada en Octubre 2011.
- [35] Mai, L.; Hu, B.; Chen, W.; Qi, Y.; Lao, Ch.; Yang, R.; Dai, Y.; Wang, Z. *Advanced Materials* 19 (2007) 3712–3716.
- [36] Preočanin, T. y Kallay, N. *CCACAA* 79, 1 (2006) 95106.
- [37] Song, K.Y.; Kwon, Y.T.; Choi, G.J.; Lee, W.I. *Bull. Korean Chem. Soc.* 20, 8 (1999) 957-960.
- [38] Kumar, M.; Badrinarayanan, S.; Sastry, S. *Thin Solid Films*, Volume 358, Issues 1–2, 10 (2000) 122-130.
- [39] Vijay, M.; Selvarajan, V.; Sreekumar, K.P.; Yu, J.; Liu, S.; Ananthapadmanabhan, P.V. *Solar energy materials & solar cells* 93(2009)1540-1549.
- [40] Xiong, L.; Li, J.; Yang, B.; Yu, Y. Volume 2012, ID 831524, 13 pág. Doi:10.1155/2012/831524.
- [41] Carley, A.; Spoto, G.; Chalker, P.R.; Riviere, J.C.; Roberts, M.W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 83 (1987) 351-370.
- [42] Lu, N.; Zhao, H.; Li, J.; Quan, X.; Chen, S. *Separation and Purification Technology* 62 (2008) 668–673.
- [43] Lu, X.; Tian, B.; Chen, F.; Zhang, J. *Thin Solid Films* 519 (2010) 111–116.
- [44] Xiong, L.; Li, J.; Yang, B.; Yu, Y. Hindawi Publishing Corporation, *Journal of Nanomaterials*, Volume 2012, Article ID 831524, 13 pages, doi:10.1155/2012/831524.
- [45] <http://www.lasurface.com/accueil/index.php>, consultada en Agosto 2011.
- [46] Zhang, P.; Ying, S.; Sato, T. *Applied Catalysis B: Environmental* 103 (2011) 462–469.
- [47] Naeem, K.; Ouyang, F. *Physica B* 405 (2010) 221 –226.

[48] Adán, C.; Carbajo, J.; Bahamonde, A.; Martínez-Arias, A. *Catalysis Today* 143, 3–4, (2009) 247–252.

[49] Ihara, T.; Miyoshi, M.; Iriyama, Y.; Matsumoto, O.; Sugihara, S. *Applied Catalysis B: Environmental* 42 (2003) 403–409.

[50] Kun, R.; Tarja, S.; Oszko', A.; Seemann, T.; Zollmer, V.; Busse, M.; D'ekany, I. *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 3076–3084

[51] Tian, G.; Chen, Y.; Pan, K.; Wang, D.; Zhou, W.; Ren, Z.; Fu, H. *Applied Surface Science* 256 (2010) 3740–3745.

CAPÍTULO 3

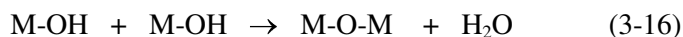
Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ingeniería
Doctorado en Ciencias de la Ingeniería

[RESULTADOS Y DISCUSIONES]
PARTE II: NANOPARTICULAS DE TiO_2 CO-DOPADO

3.7. Consideraciones preliminares: *Nanopartículas de TiO₂ co-dopado*

El tamaño de partícula es un parámetro importante en la eficiencia de las reacciones catalíticas, en el caso de los procesos fotónicos, trabajar en el rango nanométrico cambia las propiedades físicas y químicas de los semiconductores (en comparación con el másico), por lo que pequeñas variaciones en los diámetros de partícula pueden producir grandes modificaciones en los procesos de recombinación de cargas, algunas investigaciones indican que existe un valor óptimo en el tamaño de partícula del TiO₂, reportándose un valor cercano a 10nm. A medida que aumenta el tamaño de la partícula la recombinación se hace más lenta pero el número de reacciones redox superficiales disminuyen debido a que la migración de los pares portadores de carga es más difícil [1].

El TiO₂ nanométrico puede ser preparado por diferentes técnicas que incluyen sol-gel [2], hidrotérmica [3], solvotérmica [4], deposición de vapor químico [5], pirólisis por pulverización química [6] y deposición por pulsos láser [7]. Sin embargo, la síntesis en solución resulta ventajosa ya que permite controlar el tamaño de cristal y su morfología. De estas técnicas, la que ha sido más ampliamente manejada ha sido la ruta sol-gel, que consiste en la formación de una red metal-oxo-polímero a partir de los precursores empleados (generalmente alcóxidos y sales); los alcóxidos metálicos, por ejemplo, pueden ser hidrolizados y policondensados hasta formar un gel de óxido metálico según las siguientes ecuaciones [8]:



Posteriormente, ocurre la gelificación, envejecido y secado para dar lugar a los sólidos. Debido a que los precipitados generados en el proceso sol-gel son amorfos, se requiere un paso adicional de calcinación, el cual inevitablemente causa crecimiento del grano y además induce la transformación de fases, resultando en sólidos con baja área específica. En este aspecto, los métodos solvotérmicos se presentan como una alternativa porque se ha reportado que proveen un mejor control del tamaño de partícula y de la morfología.

En el trabajo reportado Wang [9] se compara el método sol-gel con una ruta de síntesis hidrotérmica, éste obtiene partículas de TiO₂ con tamaños promedios de 6, 10 y 28nm cuando se emplea el método hidrotérmico a temperaturas de añejamiento de 80, 180 y 240°C, respectivamente. A diferencia de las

partículas de 20nm de tamaño promedio preparadas por la vía sol-gel con posterior calcinación a 450°C. El autor indica que independientemente del tiempo de envejecimiento, menores temperaturas producen tamaños de partículas menores, sin embargo, la cristalinidad y estabilidad térmica de los sólidos se encuentran comprometidas. En el mismo orden de ideas, el método solvotérmico empleado por Dennis y col. [10] permitió la obtención de nanopartículas de TiO₂ con una distribución de tamaños bastante estrecha centrada en un diámetro de 13nm según lo indicado por las imágenes de MET. En este método emplearon tolueno seco como solvente, lo que inhibe la reacción de hidrólisis del alcóxido de titanio y un tiempo de añejamiento de apenas 6h.

Otras investigaciones, han sugerido que la morfología de las partículas está influenciada por el solvente. Algunos autores han demostrado que el crecimiento de las partículas de TiO₂ durante la precipitación homogénea de soluciones alcohólicas diluidas de alcóxidos de titanio está controlado por un fenómeno superficial afectado por el tipo de alcohol. Empleando una mezcla de n-propanol con agua en la hidrólisis térmica del TiCl₄ se pueden obtener partículas esféricas monodispersas de TiO₂ controlando la relación alcohol-agua (A-W) del solvente. A medida que la relación A-W aumenta, crece el tamaño de partícula y la distribución de tamaños se hace más uniforme y discreta, esto debido al bajo potencial superficial de las partículas y la baja constante dieléctrica del solvente (A-W) que dependiendo de las condiciones de síntesis son los únicos parámetros que afectan la barrera de energética y la máxima fuerza repulsiva entre las partículas según la teoría DLVO (Derjaquin-Landau-Verwey-Overbeek) de crecimiento de partículas coloidales [11].

Como se mencionó en el capítulo anterior, la presencia de dopantes puede influir en el proceso de crecimiento de las partículas, lo que ocasiona ya sea aceleración o retardo en la transformación de fases anatasa ↔ rutilo. En un trabajo presentado por Baiju y col. [12] se reporta el efecto del lantano como dopante en una titania preparada vía sol-gel, en el mismo se encuentra que la presencia de lantano retarda el proceso de transformación de fases, lo que permite disminuir la temperatura de calcinación logrando, por ende, una mejora en el área específica del fotocatalizador. Al calcinar a 600°C por 1h el gel obtenido empleando sulfato de titanilo como precursor, determinan que la titania sin dopar posee un tamaño promedio de partículas de 11-13nm y un área específica de 76m²/g; mientras que al doparla con un 5% de lantano el tamaño de partículas se reduce a 7nm y el área se eleva hasta 102m²/g, atribuyéndose esta observación a la presencia de cationes de carga +3, que reducen las vacancias de oxígeno estabilizando así el enlace Ti-O. Naeem y col. [13] prepararon catalizadores dopados con Fe⁺³ y un dopaje de 0,5%mol lograron reducir el tamaño de partículas desde 11 hasta 8nm. Sin embargo, concentraciones del dopante

por encima de 1% mol disminuyen la eficiencia fotocatalítica del TiO₂ en la degradación de fenol. En este mismo estudio, la mayor actividad se determinó para el catalizador con 0,5% mol.

Se ha sugerido adicionalmente, que algunos metales empleados como dopantes, que el método de incorporación algunos metales empleados como dopantes afecta la actividad fotocatalítica. Encontrándose que el dopaje en superficie resulta más beneficioso. En este sentido, Chang y Liu [14] estudiaron el efecto de la presencia del vanadio en TiO₂, reportando que al incorporar el metal vía sol-gel, que las especies reducidas de vanadio como el V⁺³ y V⁺⁴, ocupan sitios intersticiales de la red. Esto introduce niveles de energía ocupados y desocupados cerca de la banda de conducción del TiO₂ inhibiendo la difusión de las cargas hacia la superficie. Por su parte, un dopaje superficial incrementa el número de huecos fotogenerados en la superficie lo que podría facilitar la transferencia de carga interfacial desde el TiO₂ hasta los adsorbatos. Establecen que un dopaje con altos contenidos de vanadio resulta en la formación del semiconductor V₂O₅, formándose una unión p-n que favorece la separación de cargas.

3.8. Objetivos: *Nanopartículas de TiO₂ co-dopado*

3.8.1. Objetivo General

Evaluar la actividad fotocatalítica de sistemas nanométricos de óxidos de titanio co-dopado obtenidos por tres rutas sintéticas distintas.

3.8.2. Objetivos Específicos

- ◆ Sintetizar sólidos de óxido de titanio a partir de un método sol-gel, hidrotérmico y solvotérmico.
- ◆ Establecer como método de síntesis para los sólidos co-dopados aquel que genere las características estructurales más adecuadas para el proceso fotocatalítico de acuerdo a las observaciones arrojadas por las caracterizaciones realizadas.
- ◆ Estudiar el efecto del método de incorporación del hierro como dopante sobre la fotoactividad de los sólidos.
- ◆ Probar los distintos sistemas preparados en un simulador solar en la degradación de soluciones acuosas de fenol.

3.9. Metodología Experimental: *Nanopartículas de TiO₂ co-dopado*

3.9.1. Síntesis de los catalizadores

Los distintos métodos de síntesis de las nanopartículas se llevaron a cabo a fin de obtener el material dopado con las características adecuadas para ser incorporado a soportes con potencial comportamiento de cristal fotónico, en este sentido se buscó obtener nanopartículas de TiO₂ lo suficientemente pequeñas para que se dispersen en el cristal fotónico y a su vez con características cristalinas apropiadas para que presentaran actividad fotocatalítica. Para ello, se probaron distintos métodos y se compraron los sólidos obtenidos en términos de su efectividad hacia la fotodegradación de fenol.

3.9.1.1. Método sol-gel

Para este procedimiento se emplearon dos fuentes de titanio. Por un lado se empleó un alcóxido de titanio a partir del siguiente procedimiento: se disolvió terbutóxido de titanio en etanol; esta solución se agregó gota a gota y bajo agitación constante a agua destilada con un pH de 1,7 ajustado con ácido nítrico, las relaciones empleadas fueron 1:10:50 respectivamente. Esta mezcla se dejó en agitación a 50°C durante 12h, para luego filtrar el sólido obtenido, que posteriormente fue lavado con agua destilada, secado a 80°C y calcinado a 500°C por 12h bajo atmósfera de aire. La segunda fuente de titanio fue un reactivo comercial de TiCl₄ en HCl al 10%; para este procedimiento se preparó una solución 0,18M del reactivo anterior en alcohol isopropílico comercial (70%V/V), esta metodología es una adaptación del trabajo de Park y col. [11]. La mezcla se mantuvo bajo agitación a temperatura ambiente durante 2h, luego de este tiempo se llevó el pH de la solución a un valor aproximado de 4,5 empleando NH₄OH concentrado, el sólido obtenido se centrifugó y se lavó en repetidas oportunidades con agua destilada. Finalmente, el sólido es secado a 80°C por una noche y calcinado a 500°C por 2h.

3.9.1.2. Método hidrotérmico

En una primera fase se llevó a cabo el mismo procedimiento del método sol-gel con el terbutóxido de titanio como precursor. En este caso, sin embargo, en lugar de filtrar el sólido se llevó la mezcla a un autoclave donde se sometió a un proceso hidrotérmico durante 48h a 180°C. Una vez transcurrido este período de tiempo, el sólido fue filtrado, lavado con abundante agua y posteriormente secado bajo atmósfera de aire a 80°C durante 2h.

3.9.1.3. Método Solvotérmico

Para este método se preparó una solución de terbutóxido de titanio en tolueno anhidro añadiendo gota a gota el alcóxido de titanio al solvente en agitación constante bajo atmósfera inerte. Esta solución se dejó en agitación por 1/2h a temperatura ambiente y posteriormente se transfirió a un autoclave que se llevó a 250° C por 6 h. El sólido obtenido fue luego filtrado, lavado con acetona y secado en un desecador por 24h.

3.9.1.4. Nanopartículas dopadas con hierro.

En este capítulo se quiso estudiar también el efecto de la incorporación del hierro y el de la temperatura de calcinación del sólido, esto con la intención de optimizar las propiedades del material co-dopado antes de su incorporación a los sólidos fotónicos. Para la obtención de los sólidos dopados con hierro se partió del procedimiento sol-gel empleando el cloruro de titanio como precursor. Por una parte se incluyó la sal de hierro desde el inicio de la síntesis y en otro experimento se dopó el TiO₂ sintetizado con la sal de hierro empleando el método impregnación a sequedad según el procedimiento establecido en el capítulo anterior y manteniendo la relación Fe:TiO₂.

3.9.2. Caracterización

Los sólidos sin dopar fueron caracterizados en términos del área específica y de la cristalinidad del material. Por otro lado, las muestras dopadas con hierro fueron caracterizadas en función de la incorporación del hierro empleando la técnica de espectroscopía Mössbauer y espectroscopia UV-Vis de una dispersión acuosa para evaluar su respuesta óptica.

3.9.2.1. Área Específica (método B.E.T.)

Este análisis se realizó a través de la fisisorción de N₂ a 77K y empleando el método de B.E.T. con un equipo Quantachrome modelo Quantasorb.

3.9.2.2. Difracción de Rayos X

El estudio se realizó en un rango de medida (2θ) desde 0° hasta 80° empleando un difractorómetro Bruker D8 Advance.

3.9.2.4. Espectroscopia de absorción UV-Vis

Para esta técnica se prepararon suspensiones acuosas de los sólidos en concentraciones aproximadas a 1g/L. Se realizó un barrido entre 190 y 1000nm empleando un espectrofotómetro de un solo haz marca JENWAY modelo 6175.

3.9.2.5. Microscopia electrónica de barrido

Se empleó un equipo Hitachi S-2400 con un voltaje de aceleración de 20KV. Las muestras fueron preparadas por rocío de una suspensión alcohólica de los sólidos directamente sobre el porta-muestras con posterior recubrimiento de oro o grafito según el caso.

3.9.2.6. Espectroscopia Mössbauer

Los espectros Mössbauer fueron adquiridos utilizando un espectrometro en modo de movimiento triangular simétrico, con una fuente radiactiva ⁵⁷Co en una matriz de Rh. Para el procesamiento de los espectros se utilizó un programa de ajuste de mínimos cuadrados, con líneas de absorción en forma Lorentziana. Los parámetros determinados fueron: El desplazamiento isomérico (Di en mm/seg) calibrado con el hierro metálico, el desdoblamiento cuadrupolar (QS en mm/seg).

3.9.3. Pruebas fotocatalíticas

Las pruebas fotocatalíticas fueron llevadas a cabo en el simulador solar descrito en el apartado anterior, en este capítulo se empleará únicamente el fenol como molécula sonda ya que el objetivo principal del mismo es establecer el método de síntesis de las nanopartículas co-dopadas que serán incorporadas en los sólidos fotónicos. Las condiciones de las reacciones tampoco fueron modificadas y el seguimiento de las mismas se realizó igualmente por la medición de la DQO.

3.10. Resultados y Discusiones: Nanopartículas de TiO₂ co-dopado

Existe una gran cantidad de métodos para preparar fotocatalizadores de TiO₂ altamente activos. Sin embargo, la vía sol-gel ha resultado la más ampliamente usada. Siendo su principal ventaja la “flexibilidad” para controlar las condiciones de reacción, los precursores empleados, los medios para las reacciones de hidrólisis, plantillas y dispersantes, adición de dopantes, etc. lo que justifica la gran cantidad de publicaciones que reportan su uso en las últimas décadas. En este sentido, la actividad fotocatalítica de una muestra depende de varios parámetros, principalmente, el tamaño de partícula, el área específica y la cristalinidad del sólido. Estos parámetros pueden ser fácilmente controlados variando los métodos de preparación. Un menor tamaño de partícula favorece una alta área, lo que favorecería una mayor cantidad de sitios activos. A su vez, aumenta la eficiencia fotónica debido a que se ve favorecida la transferencia superficial de cargas.

Se pueden apreciar en la tabla 3-8 los valores de área específica calculada por el método B.E.T., los tamaños de cristalito deducidos a partir de la ecuación de Scherrer y el porcentaje de fases de TiO₂ obtenidos a partir de los difractogramas de rayos X, mostrados más adelante. Se observa, que cuando se usa la ruta sol-gel empleando el alcóxido como precursor y 12h de calcinación, se obtiene el menor valor de área específica y un mayor tamaño de los cristalitos, lo que es de esperarse debido al efecto de la calcinación, que promueve la agregación de las partículas. Por su parte, cuando se emplea el cloruro de titanio como precursor pero reduciendo el tiempo de calcinación a 2h, se logra un sólido con mayor área y menor tamaño de cristalito, comparable con los obtenidos por aquellos métodos donde no se aplicó un proceso de calcinación posterior.

Tabla 3-8. Áreas específicas y tamaño de cristalito de TiO₂ preparado por distintas rutas.

| Fotocatalizador | ASE ± 10% (m ² /g) | Tamaño de cristalito | | % Anatasa Rutilo | |
|-------------------------|----------------------------------|----------------------|----------------|------------------|--------|
| | | anatasa (nm) | rutilo (nm) | Anatasa | Rutilo |
| SG TiCl ₄ | 34,5 | - | 18,6 | 0 | 100 |
| SG Ti(OBu) ₄ | 13,4 | 29,3 | 17,9 | 10,1 | 89,9 |
| H-180 | 37,3 | 19,9 | 14,8 | 10,2 | 89,8 |
| S-250 | 41,2 | 12,8 | - | 100 | 0 |

SG: Sol-Gel, H: Hidrotérmico, S: Solvotérmico.

Dependiendo del precursor, las reacciones de hidrólisis (reacción 3-14) tienen diferentes velocidades y por tanto la formación de los agregados se ve afectada. En el caso de los alcóxidos de titanio, el catión Ti⁴⁺ no

ha completado su número de coordinación máximo (VI) (necesario para estabilizar su estado de oxidación) haciendo que estos compuestos sean altamente reactivos. De esta misma forma, cuando el TiCl₄ se disuelve en agua se forma el ácido ortotitánico [Ti(OH)₄] insoluble, gracias al calor liberado por la reacción exotérmica con el agua [15]. Esta reactividad pronunciada con el agua, ha obligado a sustituirla por disolventes orgánicos polares o incluso apróticos (como en el caso de la síntesis solvotérmica con tolueno seco). Puede notarse en los tamaños de cristalito presentados en la tabla 3-10 como la síntesis solvotérmica permite la obtención de fase anatasa con el menor tamaño de cristalito en comparación con los obtenidos al emplear la vía sol-gel, confirmando que esta metodología conduce a la obtención de partículas de menor tamaño (evidenciado también en el mayor valor de A.S.E. = 41 m²/g). Así mismo, vemos como las fases cristalinas obtenidas cambian dependiendo de las condiciones de síntesis. En este sentido, los patrones de DRX presentados en la Figura 3-45 muestran señales correspondientes con las fases anatasa (Ficha JCPDS 84-1285) y rutilo (Ficha JCPDS 86-2485) del TiO₂.

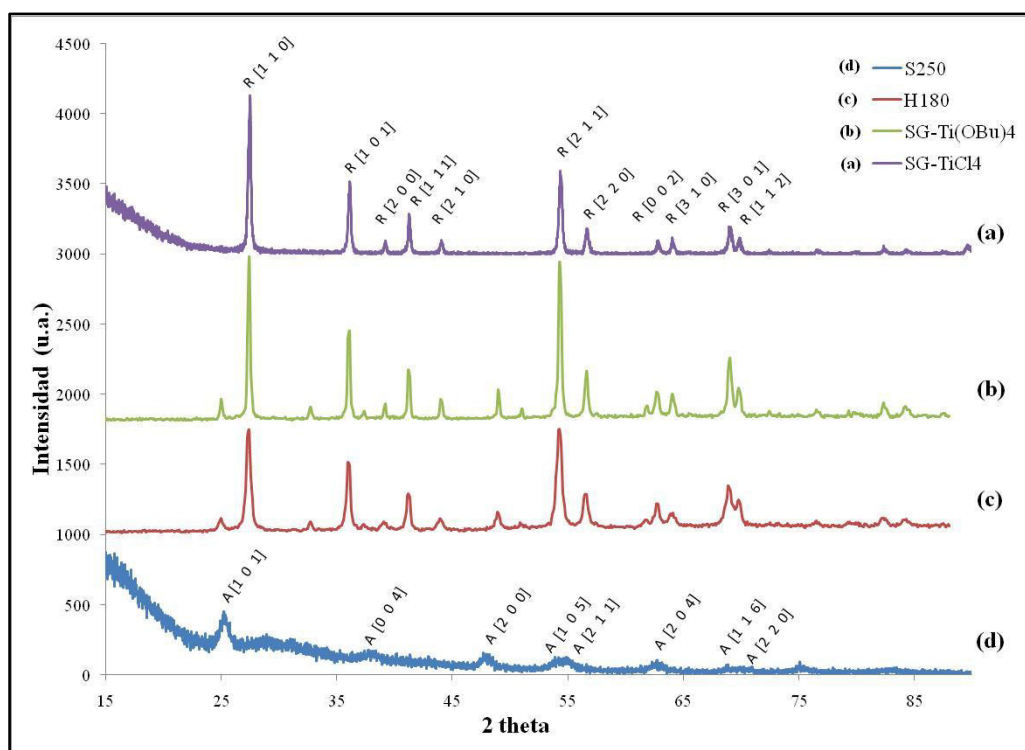


Figura 3-45. Patrones de difracción de rayos X para el TiO₂ preparado por distintos métodos.

Se observa que empleando el alcóxido de titanio como precursor en la ruta solvotérmica (sólido S250) la formación exclusiva de la fase anatasa, aunque con una baja cristalinidad (reflejada en el ancho de los

picos de difracción). Por su parte, al emplear este mismo precursor por la vía sol-gel para obtener los sólidos SG-Ti(OBu)₄ y H180, se presenta una mezcla de ambos tipos de fases con distintos grados de cristalinidad. Resulta interesante notar, que si bien el porcentaje de fases es similar en ambos casos (véase tabla 3-8), el tamaño de los cristalitos resulta ligeramente menor en el sólido sometido al tratamiento hidrotérmico (H180), lo cual es de esperarse debido a que este material no fue sometido a una calcinación posterior. Esto implica, que bajo las condiciones de reacción, el proceso hidrotérmico no afectó significativamente la formación de las fases cristalinas, recordando que las condiciones iniciales de síntesis son las mismas en ambos casos. Más bien, la distribución de fases viene dada en las etapas iniciales de la reacción, dependiendo más de las condiciones de síntesis, mientras que el proceso térmico llevado a cabo afecta más bien el crecimiento de los cristales.

Por su parte, al emplear el haluro metálico en la ruta sol-gel se obtiene únicamente la fase rutilo, en este sentido, la presencia de rutilo coincide con los resultados de Cheng y col. [16] quienes reportaron que la alta acidez y la presencia de iones cloruro favorecen la formación de esta fase. En este sentido, la estructura del TiO₂ obtenida a diferentes concentraciones de TiCl₄ puede ser entendida de acuerdo a los complejos de coordinación de Ti (IV) presentes en la solución. En soluciones de ácido clorhídrico, el Ti(IV) forma complejos aniónicos del tipo [Ti(OH)Cl₅]²⁻ y [TiCl₆]²⁻. Cheng y col. proponen escribir la fórmula de estos complejos como [Ti(OH)_nCl_m]²⁻ donde n+m = 6, ambos parámetros relacionados con el pH y la concentración de iones Cl⁻ en solución, donde el H₂O también podría actuar como ligando. A mayor valor de acidez y una mayor concentración de Cl⁻, el valor de m aumenta. Pero, cuando la acidez es baja el número de OH⁻ (ó H₂O) como ligando se incrementa, en nuestro caso, el precursor de TiCl₄ empleado consiste en una solución con altos contenidos de cloruro y gran acidez, condición que acelera las reacciones de condensación y el crecimiento del cristal en las etapas iniciales del mecanismo, por lo que la formación de la fase más estable (rutilo) se ve favorecida.

El mecanismo de formación de rutilo y anatasa a bajas temperaturas que ha sido descrito en la literatura, indica que luego de la formación de las unidades octaédricas en el proceso de hidrólisis se llevan a cabo las reacciones de condensación por la formación de enlaces entre dos unidades octaédricas (figura 3-46a). Tomando esa unión entre dos octaedros como estructura base, la incorporación del tercer octaedro determinará la formación de cualquiera de las fases de TiO₂ (véase Figura 2-7, capítulo 2). La primera opción, que involucra la formación del rutilo (Figura 3-46b) ocurre cuando el tercer octaedro forma un enlace tal que resulta un arreglo lineal, este arreglo es el más estable debido a que las repulsiones electrostáticas son mínimas en esta configuración, por esta razón la fase rutilo es la más estable

termodinámicamente [17]. La segunda opción ocurre cuando el tercer octaedro se une formando un ángulo recto con la estructura base, obteniéndose así la fase anatasa (Figura 3-47c). Ahora bien, si dos estructuras base se unen también en un ángulo recto se obtiene la fase brookita (Figura 3-46d). En vista a que la formación de estas dos últimas, involucra mayores interacciones, la energía requerida para la formación de estas fases es mayor [18]. Esto podría explicar la formación mayoritariamente de rutilo en las muestras SG-Ti(OBu)₄ y H180. Siendo concordante con lo reportado por Watson y col. [19] quienes trabajando con isopropóxido de titanio en isopropanol a un pH de 1,2 obtienen únicamente la fase rutilo realizando la síntesis a 60 °C y una mezcla anatasa-brookita se obtiene al aumentar la temperatura de síntesis a 90°C.

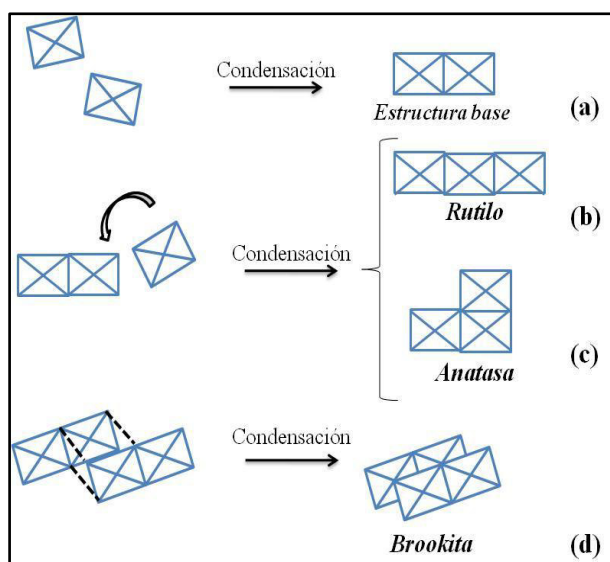


Figura 3-46: Mecanismo de formación de las fases cristalinas del TiO₂ según condiciones de síntesis. (a) estructura base originada por la unión de dos octaedros, (b) formación de la fase rutilo, (c) formación de la fase anatasa, (d) formación de la fase brookita. *Adaptado de la referencia 19*

Seguidamente, se presentan los espectros de absorción en el UV-Vis de las suspensiones acuosas de las nanopartículas de TiO₂. Las diferencias en la intensidad de la absorción pueden ser atribuidas al tamaño de la partícula que genera dispersión de la radiación y que afecta la formación de la suspensión en el agua. Esto podría explicar porque los perfiles de absorción en los sólidos SG-Ti(OBu)₄ y H180 varían a pesar de presentar una composición cristalina muy similar. Como ya se mencionó, la calcinación promovió un mayor tamaño de los cristalitas en el sólido SG-Ti(OBu)₄ pero permitió a su vez una distribución de especies superficiales tal que, la suspensión del mismo en agua se ve favorecida en comparación con el resto. Por esta razón, éste fotocatalizador presenta una mayor interacción con la radiación incidente Así

mismo, puede observarse que los sólidos H180 y S250 presentan interacciones similares con los fotones incidentes, lo que puede explicarse por la similitud del tamaño de cristalito en ambos materiales. Luego, el sólido preparado empleando el haluro como precursor (compuesto exclusivamente por rutilo) revela un comportamiento distinto, en éste no se presenta el aumento en la intensidad de absorción alrededor de los 300 nm observado en los otros sólidos. Como el tamaño del cristalito de rutilo es comparable en todos los sólidos que lo contienen (SG-TiCl₄, SG-Ti(OBu)₄ y H180), esta observación podría sugerir que la absorción en este intervalo de energía depende de las transiciones electrónicas ocurridas en cada fase, siendo la fase anatasa la responsable de dicha señal.

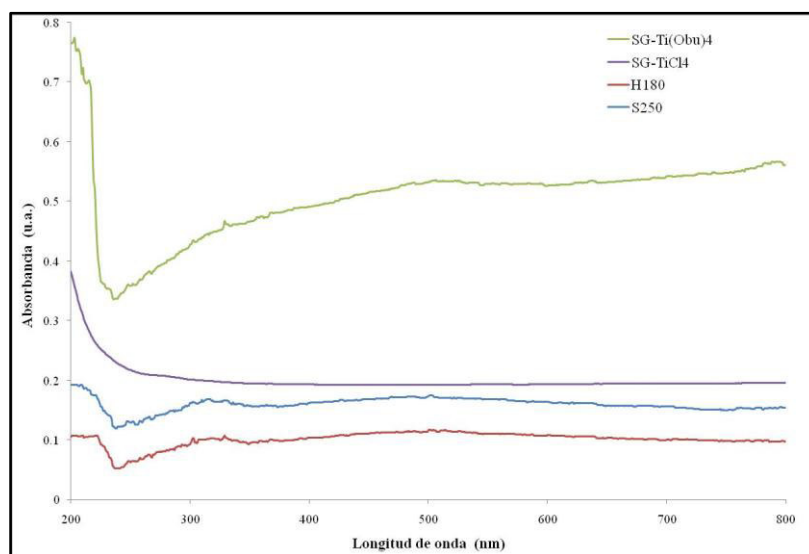


Figura 3-47. Espectros Uv-Vis de las dispersiones acuosas de las nanopartículas de TiO₂ obtenidas por distintos métodos de síntesis.

Las pruebas fotocatalíticas en la degradación de fenol con las nanopartículas de TiO₂ preparadas se muestran en la Figura 3-48. Considerando que la fotólisis del fenol en el sistema alcanza un 15% de conversión, vemos como el único fotocatalizador que presenta una respuesta moderada es el preparado por vía sol-gel empleando el alcóxido como precursor. Como se puede apreciar, el comportamiento de los sólidos se corresponde con los resultados arrojados por los espectros de absorción en el Uv-Vis y podría justificarse por las características cristalinas de este material. Las caracterizaciones indicaron que, el fotocatalizador SG-Ti(OBu)₄ contiene una mezcla anatasa(10%)-rutilo(90%), mayor tamaño de los cristalitos y una mejor dispersión en agua; factores que podrían estar contribuyendo en su fotoactividad.

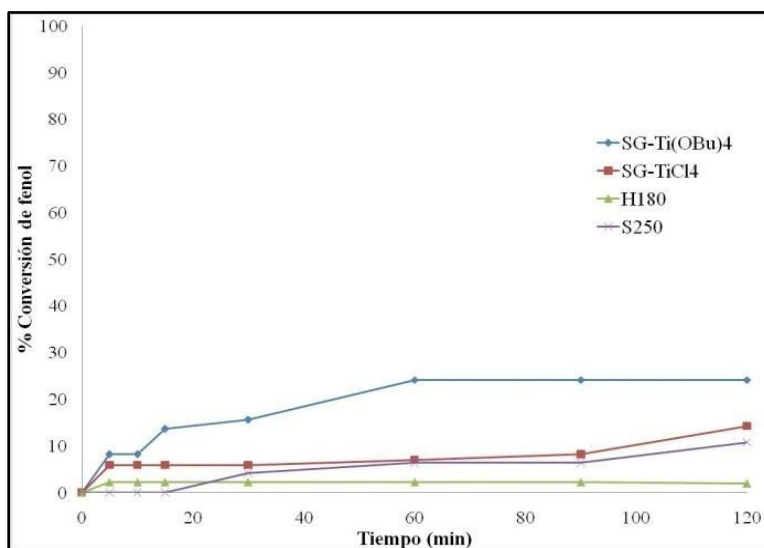


Figura 3-48. Conversión de fenol de fenol en el tiempo empleando las nanopartículas de TiO₂ preparadas y luz en la región del visible.

En este sentido, vale la pena destacar el efecto de la presencia de una mezcla fases lo que podría estar influyendo en la respuesta del mismo, recordando que el catalizador comercial Degussa P-25 (ampliamente estudiado en la literatura académica) también resulta de una mezcla de estas fases en una proporción 75% anatasa, 25% rutilo. Algunos autores, entre estos Ohno y col. [20] han señalado la existencia de un efecto sinérgico entre ambas fases del TiO₂, ellos indican que en una mezcla 10-90 de anatasa-rutilo la oxidación de naftaleno podría estar ocurriendo principalmente en las partículas de rutilo mientras que la reducción del aceptor de electrones (O₂) podría ocurrir en las partículas de anatasa, generándose así una transferencia electrónica desde el rutilo hasta la anatasa. La diferencia observada entre los sólidos SG-Ti(OBu)₄ y el H180 revelan la importancia del tamaño de cristalito en la fotoactividad cuando se tiene esta mezcla, en vista a que ambos presentan la misma composición de fases pero actividades bastante diferentes, y al parecer a medida que la diferencia de tamaños entre ellos es mayor, el efecto de transferencia de cargas es más efectivo.

Una vez realizadas las pruebas fotocatalíticas sobre la molécula sonda con cada una de las nanopartículas sintetizadas y habiendo comparado dicha respuesta con alguna de sus características cristalinas y ópticas, es necesario realizar un último análisis de estos sistemas. El mismo está relacionado más bien con las facilidades que aportada cada método de síntesis en la incorporación de las nanopartículas de TiO₂ a los cristales fotónicos así como en el escalamiento necesario para el tratamiento de mayores volúmenes de contaminante. En este sentido, la síntesis de grandes masas de catalizador empleando alcóxidos de titanio

se ve limitada en términos del estricto control que debe tenerse sobre las condiciones de síntesis principalmente por su fácil oxidación en aire, así mismo resulta una limitante su alto costo de comercialización. Por su parte, la síntesis solvotérmica empleando autoclaves (con agua u otros solventes) genera polvos de alta área específica pero con baja cristalinidad lo que afecta su actividad. Adicionalmente, el bajo rendimiento de estas reacciones y la necesidad de emplear reactores capaces de soportar altas presiones hacen que el proceso en continuo para la síntesis de grandes cantidades de sólido sea bastante difícil.

Ahora bien, la técnica sol-gel empleando como precursor el TiCl₄ a pesar de generar rutilo como fase cristalina del TiO₂, permitió sólidos con tamaños de cristalito adecuados así como un área específica conveniente para el proceso fotocatalítico. Además, trabajar con una solución acidificada del haluro disminuye su marcada reactividad con el agua, lo que nos permite controlar su incorporación en los sólidos fotónicos. Otra ventaja, resulta de mayores rendimientos en comparación con la ruta solvotérmica (ó hidrotérmica) lo que facilita la obtención de mayores masas de fotocatalizador. En función de esto, a continuación se presenta información textural y morfológica de este sólido para tomarse como referencia al caracterizar los materiales preparados en el próximo capítulo. Adicionalmente, se evaluó el efecto del método de incorporación del hierro como dopante, con la intención de confirmar la importancia del tipo de especies presentes sobre la fotoactividad, interrogante que quedo abierta en el capítulo anterior. Para esto, se comparó el dopaje superficial (por impregnación de la sal de hierro) con el intersticial (incorporando la sal de hierro a la síntesis) y en función de la fotoactividad se establecerá el método de incorporación del dopante antes de proseguir en la obtención del sólido dopado soportado en los sólidos fotónicos.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de la suspensión de TiO₂ y de las partículas calcinadas a 500°C por 2h son presentadas en la Figura 3-49. En las mismas se puede observar que la suspensión exhibe agregados de partículas menores a los 100nm. Aunque la baja resolución del equipo no permite distinguir la morfología de las partículas en la suspensión, la imagen de la muestra calcinada revela algunas partículas con apariencia esférica que se aglomeran en estructuras amorfas mayores a un micrómetro. Es importante mencionar, que las nanopartículas obtenidas por Park y col [11] tomadas como referencia para esta síntesis presentaron una morfología esférica y agregándose de la misma manera en partículas de aproximadamente 0,2 μm. Estos autores atribuyen la forma obtenida a la baja constante dieléctrica del solvente (n-propanol: agua en relación 3:1) y al bajo potencial superficial de las partículas bajo estas condiciones.

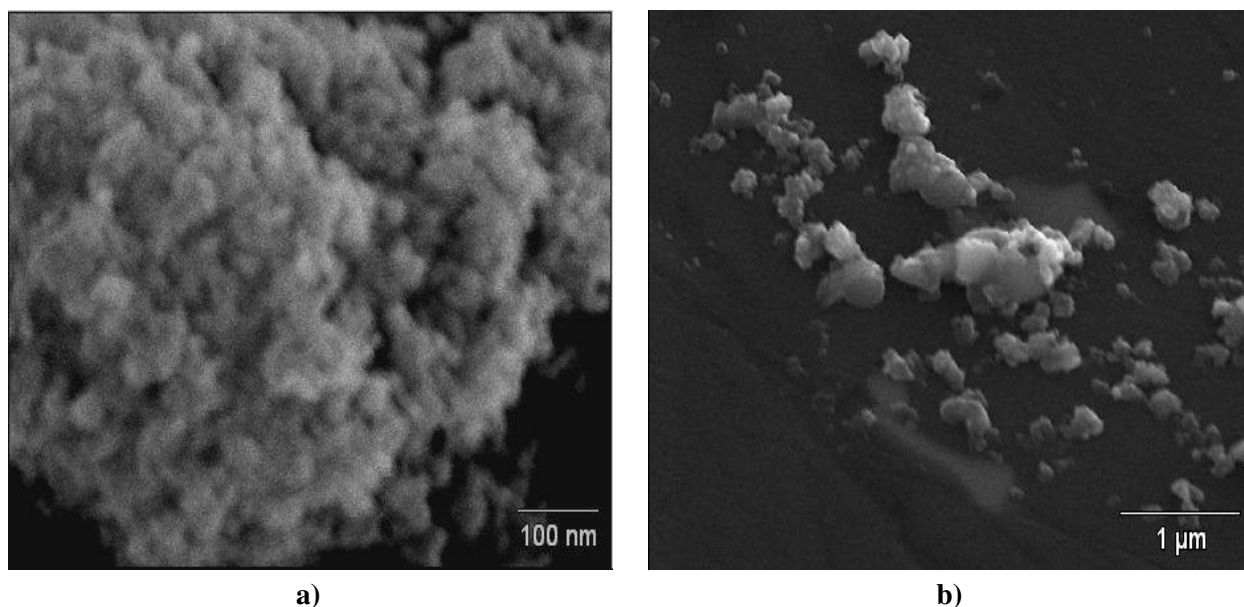


Figura 3-49. Imágenes de MEB del TiO₂ preparado por sol-gel empleando el TiCl₄ como precursor: **a)** suspensión de TiO₂ antes de calcinar y **b)** partículas de TiO₂ calcinadas a 500°C por 2h.

Por su parte, el análisis textural del sólido calcinado arroja una isoterma de adsorción de nitrógeno correspondiente al tipo II de la clasificación IUPAC correspondiente a sólidos no porosos o macroporosos [20]. Un loop de histéresis del tipo A, típico de poros cilíndricos abiertos, así como una distribución de tamaños de poro principalmente entre 6 y 30 nm indican la presencia de mesoporosidad en el sólido, la cual resulta una característica importante en términos de la capacidad de adsorción de este sólido.

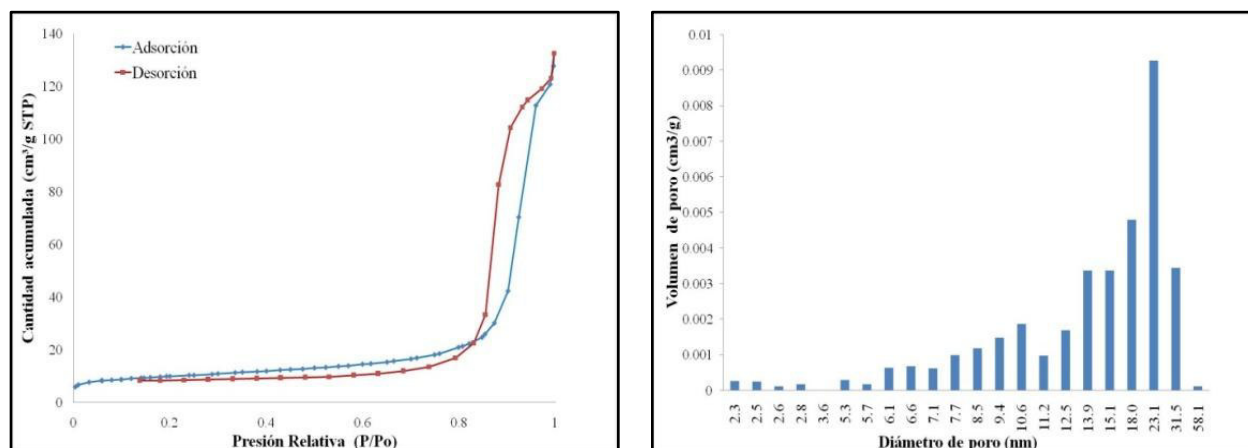


Figura 3-50. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K y distribución de diámetro de poro del sólido SG-TiCl₄ calcinado a 500°C por 2h.

Fujishima y col. indican [20] que aunque se ha reportado que la actividad fotocatalítica del TiO₂ dopado con hierro aumenta y luego disminuye alrededor de una concentración dada de este dopante (~3%mol), en óxidos nanométricos el mecanismo de transferencia metal-TiO₂ cambia. Típicamente los grupos de investigación del área atribuyen este comportamiento a que los iones Fe⁺³ capturan las cargas fotogeneradas a bajas concentraciones pero actúan como centro de recombinación de cargas a mayores contenidos de dopaje. Sin embargo, Fujishima reporta que cuando se tienen especies de tamaños muy pequeños la presencia de especies (OH)-Fe⁺³ superficiales conduce a caminos más efectivos para la transferencia de carga.

De forma equivalente, Hu y col. [21] reportan un estudio comparativo de TiO₂ dopado con nitrógeno superficialmente y en el bulk. En éste trabajo, encuentran que la muestra dopada superficialmente por plasma de nitrógeno es muchos más activa que aquella en la que se incorporó el nitrógeno al bulk vía sol-gel, atribuido a un mayor contenido del dopante en el dopaje superficial, lo que a su vez genera mayor cantidad de vacancias de oxígeno y contribuye con una mayor cantidad de sitios activos para la adsorción del contaminante.

Con esto en mente, se evaluó el efecto de la incorporación del hierro sobre la fotoactividad del rutilo. Por una parte, se probaron dos métodos de adición: 1) impregnación de una sal de hierro (para producir un dopaje superficial) y 2) adición del dopante durante la síntesis sol-gel (para lograr un dopaje intersticial). Luego, se calcinaron los sólidos a dos temperaturas distintas (300 y 500°C) para verificar el efecto de este parámetro sobre la fotoactividad. Este último parámetro fue variado debido a que uno de los soportes empleados en el próximo capítulo no puede ser sometido a temperaturas superiores a 300°C.

Los resultados de la conversión de fenol empleando los sólidos de rutilo dopado con hierro se muestran en la Figura 3-51. Como se puede observar, la impregnación del hierro produjo mejores resultados en ambas temperaturas de calcinación. Esto podría confirmar, que la presencia de especies superficiales resulta más beneficiosa para la fotoactividad. A su vez, la mayor actividad de las muestras calcinadas a 300°C puede atribuirse a un mayor valor de área específica, debido a una menor sinterización de las partículas por efecto de la temperatura, lo que suma un efecto positivo a la degradación del contaminante. La mesoporosidad encontrada para el sólido calcinado a 500°C debe ser mayor en el material calcinado a una menor temperatura, por lo que la adsorción del fenol puede estar favorecida en este último.

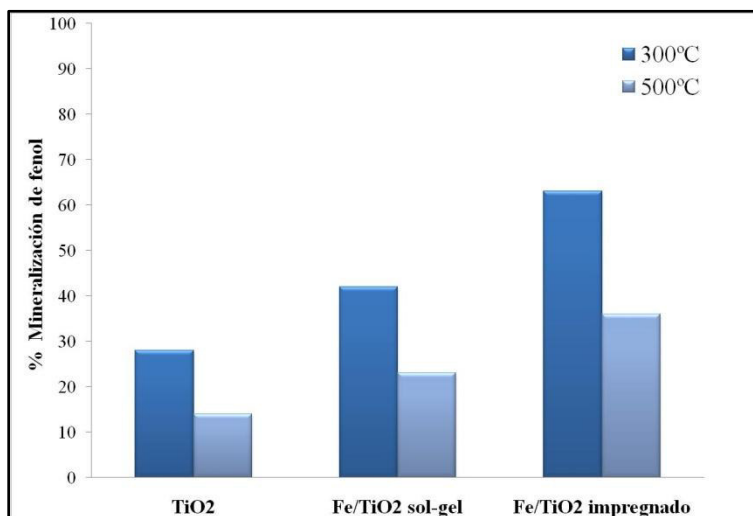


Figura 3-51. Conversión final de fenol para los sólidos dopados con hierro en comparación con el TiO₂ puro calcinados a 300°C y 500°C.

Con la intención de comprender los resultados anteriores, se llevó a cabo un análisis de los espectros de absorción en el UV-Vis de los sólidos preparados. En la Figura 3-52 se muestran los espectros obtenidos en comparación con el TiO₂ puro respectivo. Para detallar las señales afectadas por la presencia del dopante, se graficó por separado una ampliación de la zona cercana a la energía de absorción fundamental reportada para el rutilo (esto es, cerca de los 3eV), presentado en la Figura 3-53.

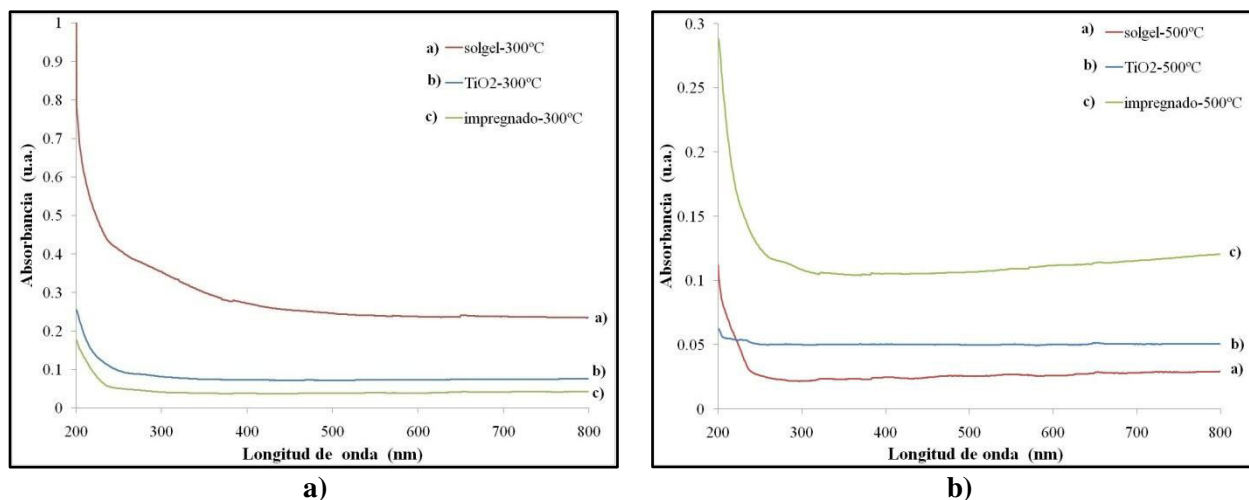


Figura 3-52. Espectros de absorción UV-Vis de suspensiones acuosas de los sólidos dopados y el TiO₂ sin dopar. a) sólidos calcinados a 300°C y b) sólidos calcinados a 500°C.

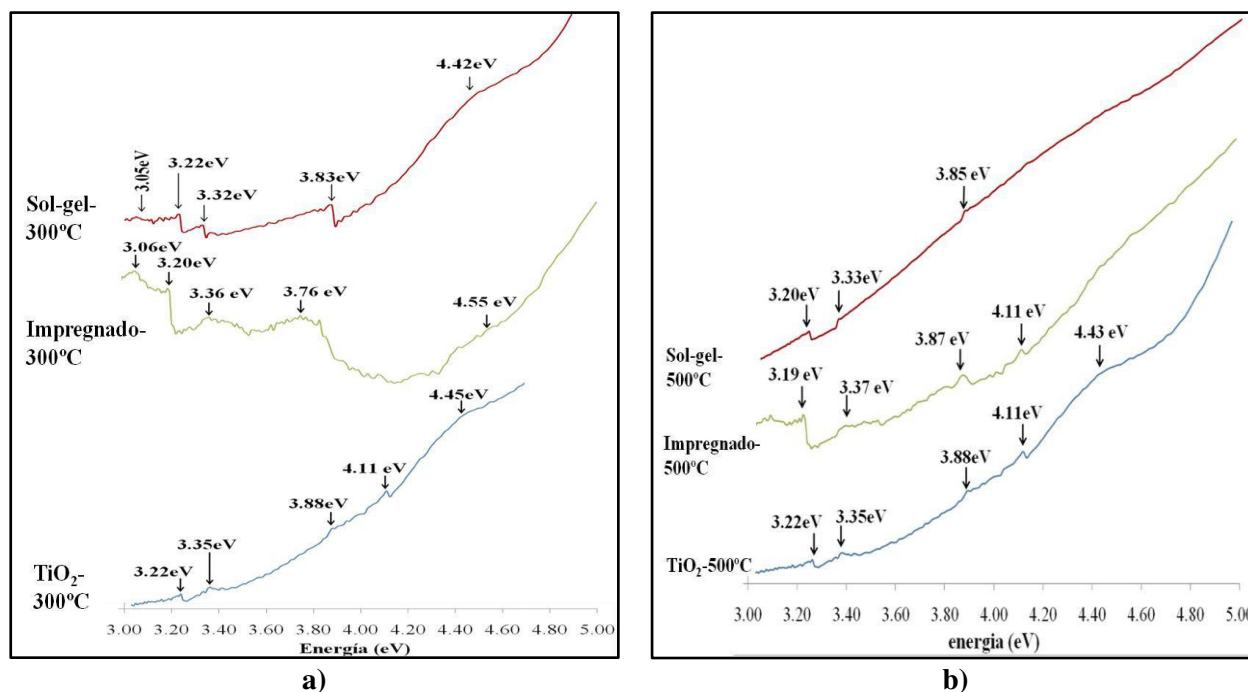


Figura 3-53. Ampliaciones de los espectros de absorción en el UV-Vis la zona cercana a la absorción fundamental del rutilo. a) y b) acercamiento entre 3,0 y 5,0 eV para los sólidos calcinados a 300°C y 500°C respectivamente.

De acuerdo con Kernazhitzky y col. [24] el intervalo de absorción fundamental del rutilo polidisperso está formado por dos mecanismos, el de las transiciones directas prohibidas y el de las transiciones indirectas permitidas, que ocurren en el rango entre 2,8 y 3,0 eV, estas transiciones son las más afectadas por la presencia de cationes de metales de transición como es el caso del hierro. Por otra parte, a energías de fotón mayores a los 3eV se observan las transiciones ocurridas entre el orbital desdoblado del O2p_{x,y} ubicado en la banda de valencia y los niveles más bajos de la banda de conducción provenientes de los seis estados t_{2g} del orbital 3d del titanio. En las imágenes de la Figura 3-53 se marcaron algunas señales como referencia que permiten observar los cambios ocurridos en cada sólido. Se puede detallar como los cambios son más importantes en los sólidos calcinados a 300°C, siendo el caso del preparado por impregnación el más evidente. En éste, las bandas que aparecen entre 3,0 y 3,8 eV aumentan tanto en intensidad como en ancho, indicando que la población de electrones que experimentan las transiciones allí representadas es mayor. Por su parte, la preparación del catalizador por vía sol-gel no provoca cambios drásticos en las señales marcadas como referencia para la comparación, sin embargo, la intensidad de la absorción se ve drásticamente aumentada sugiriendo una mayor dispersión de estos sólidos en agua.

Los mencionados investigadores también reportaron un trabajo donde comparan el efecto del dopaje con hierro en anatasa y rutilo sobre la respuesta óptica de ambos [25]. En el mismo, los efectos del hierro sobre los espectros de absorción de la anatasa eran más evidentes, explicando que al ser la estructura cristalina del rutilo más compacta que la de la anatasa la penetración de los cationes se hace más difícil, lo que justifica la diferencia obtenida y podría aplicarse a nuestras observaciones. Ahora bien, al impregnar el metal en lugar de incorporarlo vía sol-gel se podrían estar generando contactos entre especies superficiales de hierro muy bien dispersas y el TiO₂, de tal manera que la respuesta electrónica del fotocatalizador varía más evidentemente con respecto al TiO₂ puro, esto se corresponde con las observaciones realizadas sobre los catalizadores co-dopados presentadas en la parte anterior.

Para entender la naturaleza de las especies de hierro presentes en los sólidos, se tomaron espectros de Mössbauer de los mismos. Las muestras preparadas por sol-gel no arrojaron señales de hierro, probablemente debido a que su concentración atómica se encuentra por debajo del límite de detección de la técnica. En este sentido, se presentan en la figura 3-54 los espectros de Mössbauer de los sólidos impregnados con hierro, calcinados a 300 y 500°C y en la tabla 3-9 se presentan los parámetros de desplazamiento isomérico (δ) y desdoblamiento cuadrupolar (QS) extraídos de los espectros.

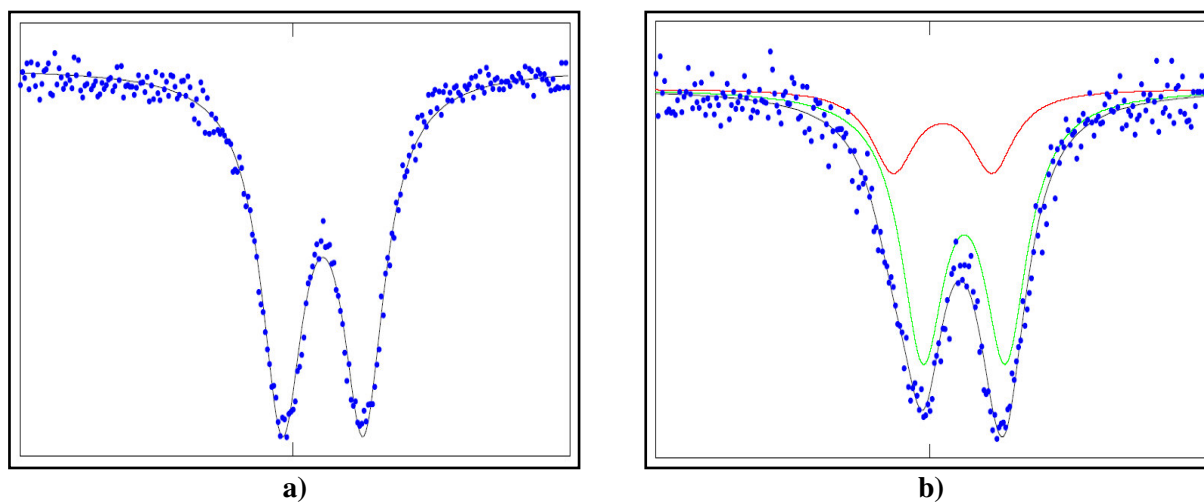


Figura 3-54. Espectros de Mössbauer a temperatura ambiente de los sólidos dopados con hierro **a)** impregnado 500°C, **b)** impregnado 300°C.

Tabla 3-9. Parámetros de Mössbauer de los sólidos dopados con hierro.

| Muestra | Desdoblamiento cuadrupolar | Desplazamiento isomérico |
|------------------|----------------------------|--------------------------|
| | (QS) mm/s | (δ) mm/s |
| Impregnada-300°C | 0,917 | 0,207 |
| | 0,765 | 0,407 |
| Impregnada-500°C | 0,757 | 0,366 |

El desdoblamiento cuadrupolar (QS) es sensible a la simetría de los primeros vecinos de coordinación del hierro ya que cuantifica la interacción entre el momento cuadrupolar del núcleo de hierro y el gradiente del campo eléctrico alrededor del núcleo [26]. Si la simetría es “homogénea” en toda la muestra, el parámetro QS es cero, a medida que se pierde la simetría sea por defectos o vacancias aniónicas, el QS va aumentando. Por su parte el valor de desplazamiento isomérico (δ) indica el estado de oxidación de la especie de hierro presente. Los valores se corresponden a lo reportado en la literatura para un hierro de estado de oxidación +3. Siendo el valor de $\delta \geq 0.8\text{mm/s}$, se establece que no existe contribución de especies Fe⁺² en las muestras [27].

En base a esto, se puede observar que en la muestra calcinada a 300°C, se ajustan dos dobletes asignados a dos arreglos estructurales distintos para el Fe⁺³, mientras que la muestra calcinada a 500°C muestra sólo un sitio de coordinación. En el caso del sólido calcinado a 300°C, el menor desplazamiento isomérico en uno de los sitios indica que en esta posición existe una mayor densidad de electrones en orbitales *s*, en vista a que la mayor contribución de densidad electrónica al desplazamiento isomérico proviene de electrones *s* por estar más cerca del núcleo. Los electrones *d* no contribuyen a la densidad electrónica en el núcleo pero al apantallar los orbitales *s* causan un pequeño cambio en el tamaño del mismo. Esto implica que, cambios en la carga y el spin de los electrones en los orbitales 3d del hierro afectan a los electrones 3s por interacciones coulombicas. En este sentido, si se considera por ejemplo, la covalencia del enlace metal-oxígeno, la densidad electrónica en los orbitales 3d se ve disminuida, lo que provoca a su vez una disminución del desplazamiento isomérico [26]. Si a esto le sumamos, que el valor del desdoblamiento cuadrupolar es mayor en este sitio, indicando un mayor gradiente del campo eléctrico y por lo tanto mayor desorden estructural (consistente con posiciones más externas de la partícula), entonces dichos sitios de coordinación se podrían corresponder con especies de Fe⁺³ superficial. El análisis de las áreas relativas de

ambas señales indica que el porcentaje de especies de hierro en esta posición es de 24%. Por su parte, los desplazamientos isoméricos cercanos a 0,4mm/s son indicativos de especies de hierro Fe⁺³ con alto spin, otros autores han reportado observaciones similares en muestras de TiO₂ dopado con hierro [27-28].

Vejpravova y col. reportan, que al calcinar por encima de 200°C muestras preparadas por precipitación heterogénea de TiO₂ y Fe₂O₃, se obtiene un espectro compuesto por el sub-espectro de la hematita de partida (un sexteto) y el sub-espectro de pseudobrookita, que representa más del 90% de la especies de hierro al calcinar por encima de los 700°C [29]. Los parámetros del doblete de la pseudobrookita reportada por estos autores coinciden en gran medida con los obtenidos para nuestros sólidos, por lo que podemos sugerir que el hierro se moviliza a lo interno de la estructura para formar este óxido mixto a medida que aumenta la temperatura. Pero, la presencia de especies superficiales contribuye de forma importante con la fotoactividad.

3.11 Conclusiones: *Nanopartículas de TiO₂ co-dopado*

Las principales conclusiones derivadas de la realización de esta parte se plantean a continuación:

❖ Pudimos obtener un sólido fotocatalítico a base de rutilo a través del método sol-gel con un precursor ácido de titanio con alto rendimiento de reacción y fácil manejo. Los sólidos sintetizados por esta vía presentaron un valor de área específica y tamaño de partícula conveniente para alcanzar una actividad fotocatalítica apreciable hacia la degradación de fenol luego de ser dopados con hierro. En esta parte de la investigación también quedó revelado que aunque un método de síntesis particular conduzca a las características deseadas del material, las consideraciones técnicas asociadas al escalamiento y rendimiento de reacción influyen marcadamente al momento de escoger condiciones de trabajo dadas.

❖ En cuanto al dopaje con hierro, se pudo establecer que la impregnación de la sal de hierro resulta más benéfica para la fotoactividad en vista a que favorece la formación de especies de hierro superficial que modifican en mayor proporción las transiciones electrónicas del TiO₂. En este sentido, la Espectroscopia Mössbauer permitió observar la presencia de Fe⁺³ ocupando sitios de red del Ti⁺⁴ y especies más superficiales de hierro en la muestra calcinada a 300°C. Sugerimos en base a esta observación que dichas especies superficiales de hierro contribuyen positivamente a la fotoactividad del rutilo calcinado a 300°C.

3.11. Bibliografía: Nanopartículas de TiO₂ co-dopado

- [1] Carp, O.; Huisman, C.; Reller, A. *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33–177.
- [2] Bessekhoud, Y.; Robert, D.; Weber, T. J. *International Journal of Photoenergy*. 5 (2003) 153-158.
- [3] Li, W.; Shi, E.; Fukuda, T. *Cryst. Res. Technol.* 38, 10 (2003) 847 – 858.
- [4] Falcomer D.; Daldosso, M.; Cannas, C.; Musinu, A.; Lasio B.; Enzo, S.; Speghini, A.; Bettinelli, M. *Journal of Solid State Chemistry* 179, 8(2006), 2452-2457
- [5] Aiddla, A.; Uustare, T.; Kiisler, A.; Aarik, J.; Sammelselg, V. *Thin Solid Films* 305 (1997) 270.
- [6] Abou-Helal, M.; Seeber, W. *Applied Surface Science*. 195 (2002) 53-62.
- [7] Y. Choi, S. Yamamoto, T. Umebayashi, and M. Yoshikawa. *Solid State Ionics* 172 (2004) 105-108.
- [8] Brinker C. J., Scherer G. W. “Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel processing”. Academic Press, Inc. 1990
- [9] Wang, C.; Ying, J. *Chemical Materials* 11 (1999) 3113-3120
- [10] Dennis, P.; Nirmala, N.; Melikechi, N.; Sagayaraj, P. *Crystal Research Technology*. 44, No. 5, (2009) 484 – 488.
- [11] Park, H.; Kim, D.; Kim, C. J. *Am. Ceram. Soc.*, 80, 3 (1997) 743–749.
- [12] Baiju, K.; Sibua, C.; Rajesha, K.; Pillai, P.; Mukundana, P.; Warriar, K.; Wunderlich, W. *Materials Chemistry and Physics* 90 (2005) 123–127.
- [13] Naeem, K.; Ouyang, F. *Physica B* 405 (2010) 221–226.
- [14] Chang, S.; Liu, W. *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2011) 333-342.
- [15] Addamo, M; Augugliaro, V.; Di Paola, A.; García-López, E.; Loddo, V.; Marci, G.; Palmisano, L. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 265 (2005) 23–31.
- [16] Cheng. H., Ma, J., Zhao, Z., Qi, L. *Chemistry of Materials* 7, 4 (1995) 663-671.
- [17] Gopal M.; Moberly W.; De Jonghe, L. *Journal of Materials Science* 32 (1997) 6001–6008.

- [18] Zheng Y., Shi, E.; Chen, Z.; Wenjun, L.; Xingfang, H. *Journal of Materials Chemistry* 11 (2001) 1547–1551.
- [19] Watson, S.; Beydoun, D.; Scott, J.; Amal, R. *Journal of Nanoparticle Research* 6 (2004) 193–207.
- [20] Ohno, L.; Tokieda, K.; Higashida, S.; Matsemura, M. *Applied Catalysis A* 244, 2 (2003) 383-391.
- [21] I.U.P.A.C.; “Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units”. Butterworth, Londres.1972
- [22] Wen, L.; Liu, B.; Zhao, X.; Nakata, K.; Murakami, T.; Fujishima, A. *International Journal of Photoenergy* Volume 2012, Article ID 368750, 10 pages doi:10.1155/2012/368750
- [23] Hu, S.; Li, F.; Fan, Z. *Bulletin of Korean Chemistry Society* 33, 1 (2012) 199-203.
- [24] Kernazhitsky L.; Shymanovska V.; Naumov V.; Chernyak V.; Khalyavka T.; Kshnyakin V. *Ukrainian Journal of Physical Optics* 9, 3 (2008) 197-207.
- [24] Kernazhitsky L.; Shymanovska V.; Gavrilko T.; Naumov V.; Kshnyakin V. *Ukrainian Journal of Physical Optics* 14,1 (2013)15-23.
- [26] Wang, Chiou-Pirng. The room temperature Móssbauer investigation of the pseudobrookite system. Tesis de Grado en Master of Science. Texas Tech University, EEUU. 1988.
- [27] Delekar, S.; Yadav, H.; Achary, S.; Meena, S.; Pawar, S. *Applied Surface Science* 263 (2012) 536–545.
- [28] Balcells, Ll.; Frontera, C.; Sandiumenge, F.; Roig, A.; Martínez, B.; Kouam, J.; Monty, C. *Applied physics letters* 89, (2006)122501.
- [29] Vejpravova, J.; Niznansky, D.; Vales, V.; Bittova, B.; Tyrpekl, V.; Danis, S.; Holy, V.; Doyle. S. *International Journal of Chemical and Biological Engineering* 6 (2012) 34-37.

CAPÍTULO 3

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ingeniería
Doctorado en Ciencias de la Ingeniería

[RESULTADOS Y DISCUSIONES]

**PARTE III: NANOPARTICULAS DE TiO₂ CO-DOPADO
SOPORTADAS EN SÓLIDOS FOTÓNICOS**

3.13. Consideraciones preliminares: *Nanopartículas de TiO_2 co-dopado soportadas en sólidos fotónicos*

La manipulación de las propiedades ópticas de los materiales, sin modificar sus propiedades electrónicas, resulta de gran importancia en el campo de la fotónica. Las ventajas de usar al fotón como portador de información se manifiestan en una mayor velocidad, capacidad y fiabilidad. El fotón interactúa mucho menos que los electrones (siempre que se trabaje en la zona de transparencia) siendo las restricciones por calentamiento mucho menores en estos sistemas. En este sentido, los cristales fotónicos son para los fotones lo que los semiconductores son para los electrones, [1].

Los cristales fotónicos son materiales nanoestructurados donde la variación periódica del índice de refracción en la escala de la longitud de la luz incidente produce un salto de banda fotónico. Esta diferencia afecta la propagación de los fotones a través del material, en el caso de los cristales fotónicos, ciertos rangos de longitud de onda pueden pasar a través de la banda prohibida fotónica, mientras que la luz en otros rangos es reflejada de forma similar a lo que ocurre con los electrones en cristales, donde el potencial electrónico varía periódicamente. Esta variación periódica puede tener lugar en una, en dos o en las tres direcciones del espacio, un ejemplo de cristales fotónicos en una dimensión (1D) son las clásicas multicapas o reflectores de Bragg, donde el índice de refracción varía de una a otra capa. Los cristales en 2D se obtienen, por ejemplo, con cilindros de un material de índice de refracción n ordenados, consiguiendo la alternancia en los índices respecto al aire. Mientras que en las 3D, se puede conseguir apilando barras de material de alto índice, obteniéndose una estructura con gran simetría que eventualmente origina un salto de banda fotónico completo [2].

Dependiendo del rango en el que se produzca la periodicidad, las propiedades fotónicas aparecerán en una u otra zona del espectro electromagnético. Si la variación se produce en el rango de los milímetros las propiedades aparecerán en las microondas; si ocurre en el orden de las micras, sus efectos aparecerán en el visible-infrarrojo, etc. Si el salto de banda se extiende sobre toda la primera zona de Brillouin decimos que el cristal fotónico posee un salto de banda fotónico completo; si sólo ocurre para determinadas direcciones cristalográficas se denomina pseudo-gap. La Figura 3-55 muestra estructura de bandas fotónicas con salto de banda completo (derecha) y con salto de banda incompleto o pseudo-gap (izquierda). La estructura de la izquierda corresponde a una red fcc de esferas de sílice ($n = 1,45$) en aire y la estructura de la derecha corresponde a una red de esferas de aire ($n = 1$) en silicio ($n = 3,5$) formando una estructura tipo diamante [1].

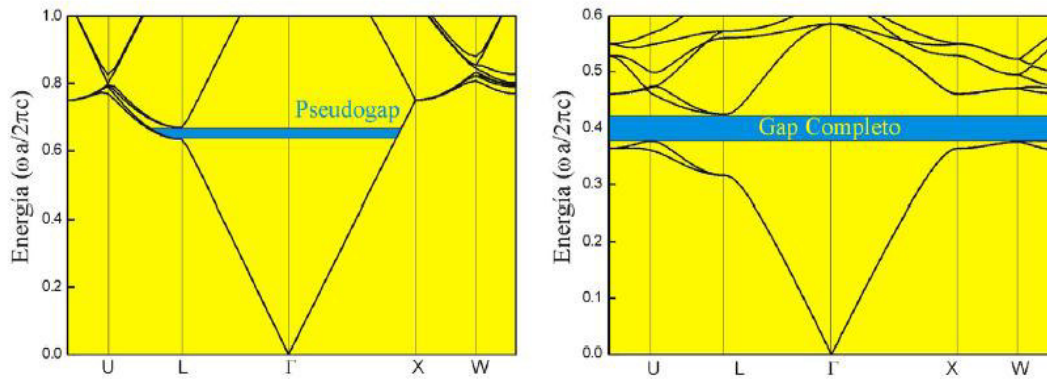


Figura 3-55. Estructura de bandas para un arreglo de esferas de silicio en aire (izquierda) y un arreglo tipo diamante de esferas huecas de sílice (derecha). Tomado de la referencia 1.

Entre las aplicaciones más importantes de los cristales fotónicos destaca la inhibición de la emisión espontánea [3]. Con un sistema ópticamente activo como un semiconductor, acoplado convenientemente a un cristal fotónico. Los electrones promocionados se relajan emitiendo fonones hasta el fondo de la banda de conducción, pero al encontrarse esa energía dentro del salto de banda fotónico, la emisión espontánea no ocurrirá, a menos que produzcamos un defecto en la estructura fotónica que genere estados dentro del salto de banda, permitiendo la propagación a través de ellos [1].

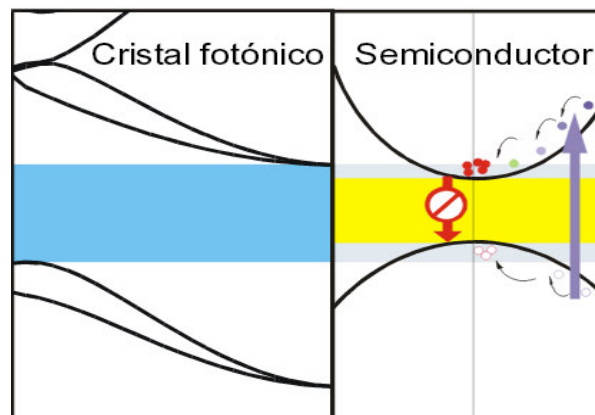


Figura 3-56. Diagrama representando el acoplamiento entre un cristal fotónico y un semiconductor en donde el salto de banda del semiconductor cae dentro del salto de banda fotónico. Tomado de la referencia 1.

En este sentido, resulta significativo mencionar que en el 2007, Van Veggel y col. [4] reportaron el posible efecto de un sólido fotónico de SiO_2 sobre el tiempo de vida de emisión espontánea de iones Tb^{+3} embebidos en la estructura del sólido fotónico. Ellos obtienen un incremento cercano al 40% en el tiempo de vida de emisión espontánea de este lantánido. Indican que este efecto es posible gracias a que la transición $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ del Tb^{+3} está ubicada en el centro del salto de banda fotónico del ópalo inverso de SiO_2 a 551nm, revelando que el empleo de sólidos fotónicos podría maximizar el aprovechamiento de los fotones empleados como iniciadores del proceso fotocatalítico si se logra acoplar convenientemente al semiconductor. Otra ventaja asociada a estos sistemas es el incremento del camino óptico del fotón. Los fotones que se propagan muy cerca del salto de banda fotónico, son conocidos como “fotones lentos” debido a que en este intervalo de longitud de onda la velocidad de propagación disminuye, lo que incrementa el camino óptico de la luz si esta banda de frecuencias en las que se mueven los “fotones lentos” también coincide con el salto de banda electrónico del semiconductor. Estos fenómenos aumentan la población de pares electrón-hueco favoreciendo así las reacciones de foto-oxidación [5], en la Figura 3-57 se ejemplifica como la presencia de un cristal fotónico podría aumentar el número de interacciones del fotón con el fotocatalizador.

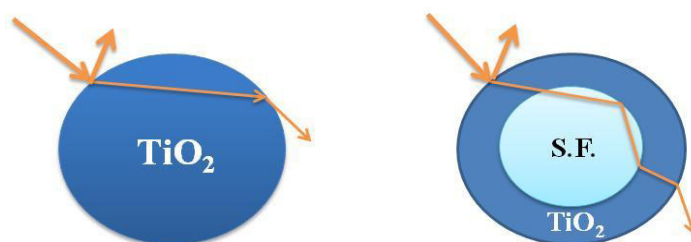


Figura 3-57. Diagrama que ejemplifica las interacciones fotón-fotocatalizador y las interacciones del fotón con el sistema cristal fotónico-fotocatalizador.

En este orden de ideas, los sistemas auto-ensamblados constituyen una aproximación a los cristales fotónicos en tres dimensiones. Son sistemas de partículas que se auto ordenan dando lugar a estructuras de índices de refracción alternantes. Dichas partículas, en determinadas condiciones y generalmente en suspensión, alcanzan una situación estacionaria, formando estructuras ordenadas. Un caso particular son las suspensiones coloidales de partículas esféricas, generalmente de sílice o látex de tamaño micrométrico. Aunque tienen la estructura apropiada, su inadecuada topología y su bajo contraste de índices de

refracción imposibilitan la obtención de un salto de banda completo. Pese a ello, su tremenda importancia radica en las siguientes propiedades [6]:

- 1) La fabricación resulta ser muy económica.
- 2) Algunos métodos permiten una alta monodispersidad de tamaño de partícula. Por ejemplo, en el caso de las esferas de sílice obtenidas por el método Stöber (véase sección 3.14.1.) la variación del diámetro oscila entre el 2 y el 5%.
- 3) Se pueden auto-ensamblar en estructuras del tipo *fcc*.
- 4) Es posible controlar la infiltración de otros materiales y mediante sinterización producir puntos de contacto entre las esferas, lo que facilita obtener estructuras con mayor contraste de índices de refracción, como ópalos inversos.

En la síntesis de sistemas TiO₂-SiO₂, ciertos autores han reportado, mejoras en la actividad fotocatalítica del TiO₂ así como, en las propiedades mecánicas y la estabilidad térmica del material, aprovechando dichas características en el empleo de celdas solares, por ejemplo [7-10]. Así mismo, se han reportado trabajos en los que la estructura periódica se construye con materiales más accesibles y de fácil preparación como es el caso de las microesferas de carbón, cuya versatilidad en la síntesis favorece el escalamiento. Además su composición superficial y elevadas áreas específicas promueven reacciones superficiales [11-14].

3. 14. Objetivos: Nanopartículas de TiO₂ co-dopado soportadas en sólidos fotónicos

3.14.1. Objetivo General

Evaluar la actividad fotocatalítica de nanopartículas de óxido de titanio co-dopado soportadas en sólidos fotónicos de sílice y carbón.

3.14.2 Objetivos Específicos

1. Preparar estructuras ordenadas tridimensionales de sílice y carbón.
2. Soportar nanopartículas de óxido de titanio co-dopado en las estructuras ordenadas tridimensionalmente.
3. Caracterizar los materiales preparados a través de sus propiedades físicas, morfológicas y ópticas.
4. Evaluar la actividad fotocatalítica de los sólidos sobre la degradación de soluciones acuosas de fenol empleando un simulador solar.
5. Probar el sistema optimizado en un reactor solar a escala banco en la de gradación de fenol, 4-cloro-2-metilfenol y 2-nitrofenol.

3.15. Metodología Experimental: Nanopartículas de TiO₂ co-dopado soportadas en sólidos fotónicos

Las nanopartículas de TiO₂ probadas como los mejores catalizadores en la degradación de los compuestos sonda, fueron impregnadas en los sólidos fotónicos de sílice y carbón. Posteriormente, se realizaron los procesos de dopaje y reducción según lo establecido en los capítulos anteriores asumiendo una incorporación homogénea de las nanopartículas de TiO₂. Las unidades estructurales base de los sólidos fotónicos, fueron preparadas como se describe a continuación:

3.15.1. Síntesis de las esferas de SiO₂:

En primer lugar, se sintetizaron las esferas de SiO₂ empleando el método de Stöber-Fink-Bohn [15], para ello se preparó una solución 0,266 M de TEOS en etanol, a la misma se agregó lentamente el volumen apropiado de NH₄OH al 25% hasta que su concentración en la solución final fuera 3M. Esta mezcla se dejó en agitación constante durante un tiempo de 12 h, la suspensión obtenida fue sometida a tres ciclos de centrifugación y lavados con H₂O y Etanol. Posteriormente, el sólido depositado se secó a 60°C en una estufa durante 2h. Estos sólidos serán nombrados en adelante como **SiO₂**.

3.15.2. Síntesis de las esferas de Carbón:

Las esferas de carbón se obtuvieron por descomposición hidrotérmica de glucosa, adaptando el trabajo de Mi y col. [16]. Se prepararon sólidos empleando tres concentraciones de glucosa en agua 0,5; 0,7 y 1M y empleando nitrato de níquel como catalizador en una relación molar C/Ni = 400. Para ello se usó un reactor marca *Parr* modelo 4022, de 500mL y fabricado en acero inoxidable, ocupado al 80% de su capacidad. El mismo fue colocado en un horno tubular operando bajo condiciones autógenas de presión. Con la concentración intermedia de glucosa se varió el tiempo de reacción entre 6, 12 y 24h y la temperatura entre 180, 300 y 500°C. En todos los casos, la suspensión oscura obtenida fue lavada con agua destilada hasta pH neutro empleando filtración al vacío para separar las aguas de lavado. Finalmente, el sólido fue secado a 60°C por 2h. Las esferas obtenidas serán mencionadas como **C**.

3.15.3. Incorporación de las nanopartículas de TiO₂:

En el caso de las esferas de SiO₂, se preparó una solución de relación 1:100:1 conformada por TiCl₄ (al 98%), etanol y agua a pH 4,7; respectivamente. Esta mezcla fue homogeneizada y añadida gota a gota con ayuda de un embudo de adición a una suspensión alcohólica de las esferas previamente sonicadas por 5min. La relación molar Si/Ti empleada fue de 2, esta mezcla se dejó en agitación por 24 h y el solvente

se retiró por evaporación en vacío a 60°C. Por último, el sólido obtenido se calcinó a 500°C por 2h. Las partículas derivadas de esta etapa se mencionarán como **TiO₂-SiO₂**.

En el caso de las esferas de carbón, se preparó una solución 10 mM de titanio empleando una solución comercial de TiCl₄ en HCl al 10% como fuente de titanio y alcohol isopropílico comercial (70 %v/v) como solvente. En este caso se consideró una relación molar C/Ti de 300. La mezcla se dejó en contacto por 24h a temperatura ambiente bajo agitación y se retiró el solvente por evaporación en vacío a 70°C, el sólido obtenido fue posteriormente calcinado a una temperatura de 300°C y 2h. Estos materiales se nombrarán **TiO₂-C**.

3.15.4. Dopaje y reducción de los sólidos TiO₂-sólido fotónico

Una vez incorporado el TiO₂ a los sólidos fotónicos se procedió a dopar las muestras, para ello las mismas fueron divididas en dos (2) partes. Una de ellas fue dopada con una sal de hierro según los procedimientos expuestos anteriormente (parte I y II de este Capítulo) tomando ahora en consideración la cantidad nominal de TiO₂ presente en las muestras para así cumplir con el porcentaje de dopaje (12g de sal de hierro por cada 100g de TiO₂). La segunda porción de material fue llevado a pre-tratamiento con HNO₃ y posterior reducción bajo flujo de hidrógeno, según las condiciones ya descritas en la parte I de este Capítulo, es importante mencionar que desde ahora la muestra preparada de esta forma se denotará como R/TiO₂-soporte en lugar de N/TiO₂-soporte, para no confundir al lector con un dopaje con nitrógeno. Posteriormente, las muestras co-dopadas se obtuvieron mediante mezcla mecánica en proporciones equivalentes en masa de las porciones sólidas anteriores. Los fotocatalizadores de esta etapa se mencionarán en adelante como **MM/TiO₂-SiO₂** y **MM/TiO₂-C** según el soporte.

3.15.5. Caracterización

3.15.5.1. Área Específica (método B.E.T.)

Este análisis se realizó a través de la fisisorción de N₂ a 77K y empleando el método de B.E.T. para la determinación del área específica y el modelo de Barret-Joyner-Halenda (BJH) para obtener las isotermas de adsorción-desorción y la distribución de tamaño de poros. Para ello se empleó un equipo ASAP modelo 2010C.

3.15.5.2. Difracción de Rayos X

El estudio se realizó en un rango (2θ) desde 0° hasta 80° empleando un difractómetro Bruker D8, Advance. Así mismo, los patrones de DRX fueron usados para determinar los tamaños de los cristalitas a partir de la ecuación de Scherrer:

$$\varphi = k * \lambda / \beta * \cos\theta \quad (3-17)$$

Siendo: Φ el tamaño del cristalito, k el factor de forma (para efectos del cálculo este valor es de 0,9), λ la longitud de onda de la radiación (1,792 Å para Co K α), β el ancho del pico a media altura para la señal de mayor intensidad y θ el ángulo de difracción de la señal de mayor intensidad.

3.15.5.3. Espectroscopia de absorción en el UV-Vis

Para esta técnica se prepararon suspensiones acuosas de los sólidos en concentraciones aproximadas a 1g/L. Se realizó un barrido entre 190 y 1000nm empleando un espectrofotómetro marca JENWAY, modelo 6175. Con los valores de absorbancia se usó la siguiente relación para obtener una aproximación de la energía del salto de banda (E_g) de los semiconductores:

$$\alpha hv = A (hv - E_g)^{n/2} \quad (3-18)$$

Donde A es una constante, α el coeficiente de absorción y hv la energía de excitación. Siendo el TiO₂ un semiconductor de transición indirecta, el valor de $n/2 = 2$. La determinación del valor de E_g se realizó por extrapolación de la zona de dependencia lineal hasta la intersección en el eje x de una gráfica de $(\alpha hv)^{1/2}$ vs. hv .

3.15.5.4. Microscopia electrónica de barrido

Se empleó un equipo Hitachi S-2400 con un voltaje de aceleración de 20KV. Una suspensión alcohólica de las muestras fue llevada a ultrasonido por 5 min para favorecer la desaglomeración de las partículas, luego esta suspensión fue rociada en soportes de aluminio y recubiertas con oro bajo vacío.

3.15.5.5. Análisis químico elemental

Los materiales fueron caracterizados por análisis químico de los elementos Ti y Fe empleando un equipo de ICP óptico marca JOBIN YVON, modelo Ultima 2. El análisis de carbón, nitrógeno e hidrógeno se realizó por combustión empleando un equipo marca Sisons Instrument, modelo EA 1108.

3.15.6. Pruebas fotocatalíticas

Las pruebas fotocatalíticas se llevaron a cabo en los mismos equipos descritos en los apartados anteriores, un simulador solar equipado con un lámpara halógena de 150W en el que se probaron todos los sólidos preparados y un reactor solar a escala banco donde se llevó a cabo una reacción con el sólido óptimo en la degradación simultánea de fenol, 2-metil-4-clorofenol y 2-nitrofenol. De la misma forma, el seguimiento de las reacciones se realizó por la medición de la DQO.

3.16. Resultados y Discusiones: Nanopartículas de TiO₂ co-dopado soportadas en sólidos fotónicos

Los resultados obtenidos en función de cada sistema preparado se presentan a continuación. Aquí se realizaron caracterizaciones texturales, químicas, morfológicas y ópticas para verificar las propiedades de los sistemas preparados y compararlas con las características del soporte empleado como sólido fotónico. En este apartado, los resultados se discutirán en función del sólido empleado como soporte.

3.16.1. Sistema TiO₂-SiO₂

En primer lugar, se presentan en la tabla 3-10 los valores de área específica y volumen de poro del soporte empleado y el sólido MM/TiO₂-SiO₂. Como puede notarse, el valor del área del soporte permanece invariable con la presencia del TiO₂, esto sugiere que en la estructura interna del sólido se mantiene intacto el sistema poroso. Como puede verse en la figura 3-56, la isoterma de adsorción del SiO₂ obtenida, indica que el soporte es un sólido no poroso o macroporoso, en vista a que el tipo de isoterma obtenida se corresponde con el tipo II de la clasificación IUPAC. Mientras que el fotocatalizador MM/TiO₂-SiO₂ a pesar de presentar el mismo tipo de isoterma exhibe además un pequeño loop de histéresis del tipo H1 - según esta misma clasificación- que podría corresponderse con el obtenido para las nanopartículas de TiO₂ preparadas en la parte anterior de este Capítulo. Adicionalmente, con la información obtenida con el estudio de adsorción de N₂, se calculó la distribución de tamaños de poro empleando el método BJH. Se puede observar en la Figura 3-59 una distribución ancha de tamaños de poro con valores máximos entre los 2 y 4 nm para el soporte. Por su parte, en el fotocatalizador MM/TiO₂-SiO₂ esta distribución se hace más ancha, presentándose además de los anteriores, poros de tamaños entre 10 y 30 nm comparables con los obtenidos para las nanopartículas de TiO₂ sin soportar. También se puede observar la presencia de poros de tamaños mayores a los 10nm, que pueden ser atribuidos a los espacios interpartícula existentes entre las esferas. Probablemente, el recubrimiento con de TiO₂ indujo el pequeño aumento del área específica.

Tabla 3-10. Área específica y volumen de poro del soporte SiO₂ y de sólido MM/TiO₂-SiO₂.

| Sólido | Área Específica (m ² /g) | Volumen de poro (cm ³ /g) |
|---------------------------------------|--|---|
| SiO ₂ | 14 | 0,0023 |
| MM/TiO ₂ -SiO ₂ | 17 | 0,0033 |

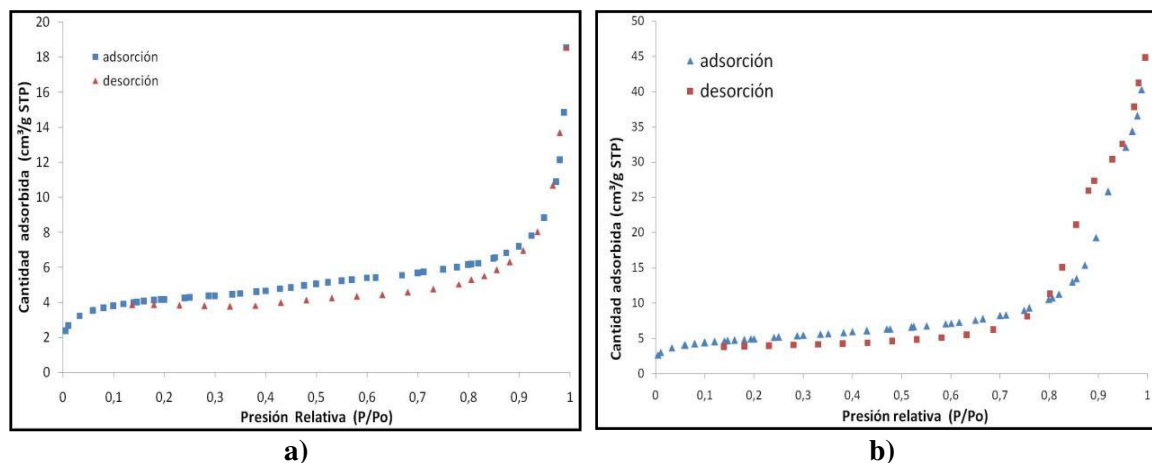


Figura 3-58. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de los sólidos preparados: a) esferas de sílice, b) fotocatalizador MM/TiO₂-SiO₂.

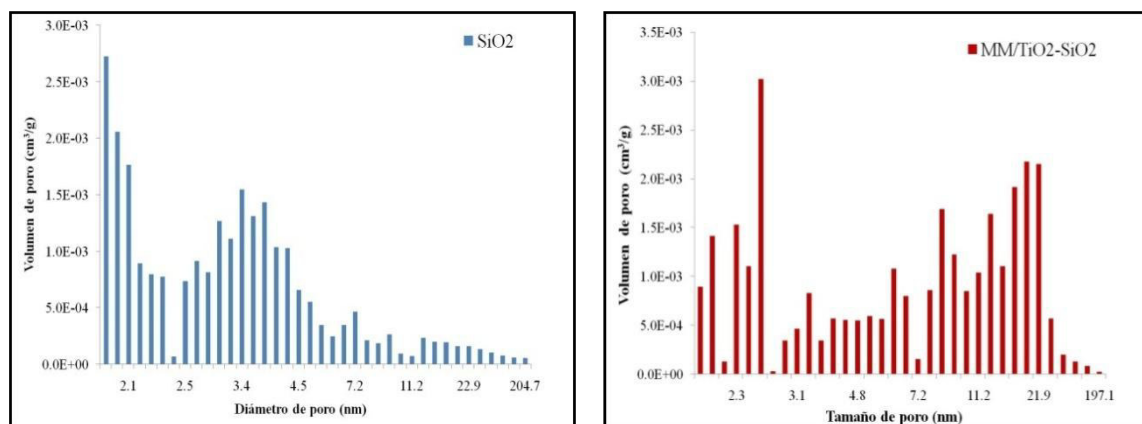


Figura 3-59. Distribución de tamaños de poro calculado por el método BJH de las esferas de sílice y del sólido MM/TiO₂-SiO₂.

El método SFB consiste en la hidrólisis, catalizada por base en un medio alcohólico, de un alcóxido de silicio Si(OR)₄. La hidrólisis se produce mediante el ataque nucleofílico del oxígeno del agua sobre el átomo de silicio del alcóxido. Esto da lugar a moléculas (RO)_nSi(OH)_{4-n}, que reaccionan con otras moléculas del mismo tipo, formándose enlaces siloxano ≡Si-O-Si≡ y alcohol o agua. La polimerización y el crecimiento de cadenas de sílice, como resultado de las reacciones de condensación, provocan la aparición de pequeños núcleos (<5 nm), que se irán agregando hasta formar las partículas esféricas.

Mientras más externa es la capa de agregados que van formando la esfera, menor es el tamaño de los mismos. Por tanto, la porosidad disminuye al alejarnos del centro de la esfera [17]. El siguiente esquema ilustra la formación de las esferas de SiO₂.

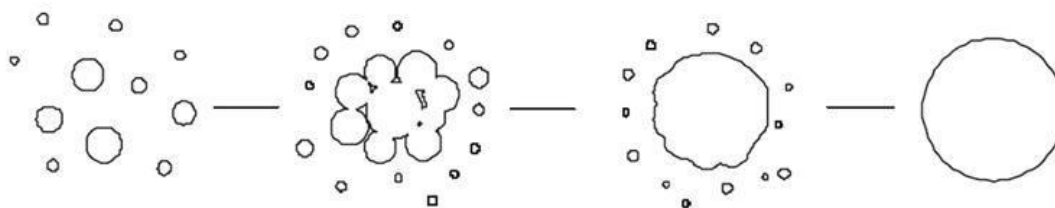
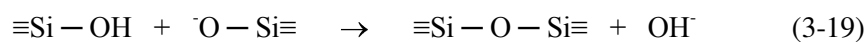


Figura 3-60. Esquema que ilustra la formación de las esferas de SiO₂ a partir de la agregación de pequeños núcleos.

Una vez se formada la esfera del soporte, el área específica y la concentración de grupos hidroxilo en la superficie del sílice pueden afectar marcadamente la capacidad de dispersión y por tanto el recubrimiento de TiO₂. Se ha reportado que dependiendo del porcentaje de titania, diferentes especies pueden estar presentes en la superficie, encontrándose como pequeños cristalitas de TiO₂ en coordinación tetraédrica u octaédrica [18].

En este sentido, resulta importante considerar la estabilidad de las esferas de SiO₂ en las condiciones de pH empleadas durante la síntesis. Ciertos modelos que estudian la estabilidad de los coloides de SiO₂ en solución, como por ejemplo, el modelo de Carman-Iler explica que a pH intermedios ($4 \leq \text{pH} \leq 6.5$) éstos son inestables, debido a que en estas condiciones, coexisten sobre la superficie de las esferas grupos silanoles ionizados $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ y sin disociar $\equiv\text{Si}-\text{OH}$. Dando lugar a una adhesión de partículas al ocurrir una colisión por la formación de grupos siloxano:



La formación de estos enlaces (en este rango de pH) ha sido corroborada en partículas de sílice de 25 nm diámetro [19], pero esferas con diámetro superior a 200 nm resultan estables en este rango intermedio de pH, como han demostrado otros trabajos, como el de Miquez [17]. Este autor lo atribuye a la aparición de nuevas fuerzas repulsivas (de mayor intensidad) por la presencia de carga superficial. Además del posible efecto de “pantalla” de las fuerzas de hidratación en algunos de los silanoles sin disociar que pueden encontrarse interaccionando con moléculas de agua, debido a que la capacidad de hidratación de las esferas es superior al de otros tipos de sílice, por su elevada densidad de grupos $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ superficiales.

Todo esto implica, que bajo las condiciones de síntesis empleadas las esferas de sílice presentan carga superficial que impide su aglomeración y por lo tanto la sedimentación. Así mismo, la interacción con las especies de titanio presentes en el medio se vería favorecida, permitiendo así la formación de una capa de nanopartículas de TiO₂, cuyo crecimiento está impedido por las interacciones superficiales su. Recordando que el precursor de titanio empleado es el cloruro, podríamos entonces proponer una situación en la que las esferas de sílice, al encontrarse por encima de su punto isoeléctrico ó punto de carga cero (PCC = 1,8) estarían cargadas negativamente, mientras que el óxido de titanio (PCC = 6.7) se encontraría en la situación opuesta [20], esto podría ser ejemplificado en la siguiente ilustración:

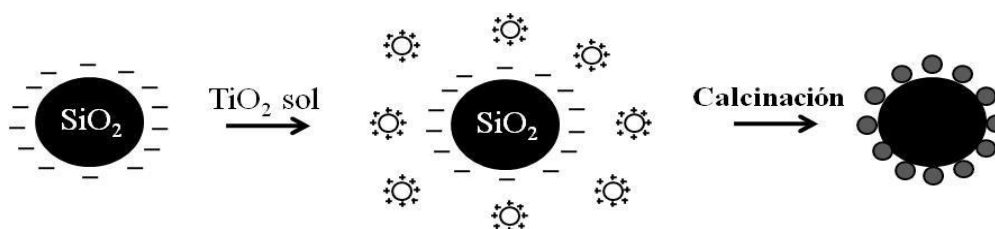


Figura 3-61. Esquema de la interacción entre las especies de SiO₂ y TiO₂, indicándose las cargas superficiales presentes bajo las condiciones de síntesis.

Luego, en la tabla 3-11 se presentan los valores del contenido de titanio y hierro en el fotocatalizador MM/TiO₂-SiO₂, determinados por ICP-OES y por EDX. En la misma se puede observar que los contenidos totales de titanio y hierro se encuentran bastante cercanos al valor nominal indicando una completa incorporación de ambos elementos en el sistema. Si comparamos con el valor obtenido por EDX, notamos como el contenido superficial se encuentra en un 5%p/p para el titanio y por debajo del 0,1% para el hierro.

Tabla 3-11. Análisis químico elemental del fotocatalizador (MM/TiO₂-SiO₂)

| | Contenido Nominal (%p/p) | | Análisis por ICP (%p/p) | | Análisis por EDX (%p/p) | |
|---------------------------------------|-----------------------------|-----------|----------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| | <i>Ti</i> | <i>Fe</i> | <i>Ti</i> | <i>Fe</i> | <i>Ti</i> | <i>Fe</i> |
| MM/TiO ₂ -SiO ₂ | 46 | 1,3 | 43,9 | 0,8 | 5 | 0,07 |

En la figura 3-62 se muestran los patrones de DRX tanto del soporte como de los sólidos que contienen titanio:

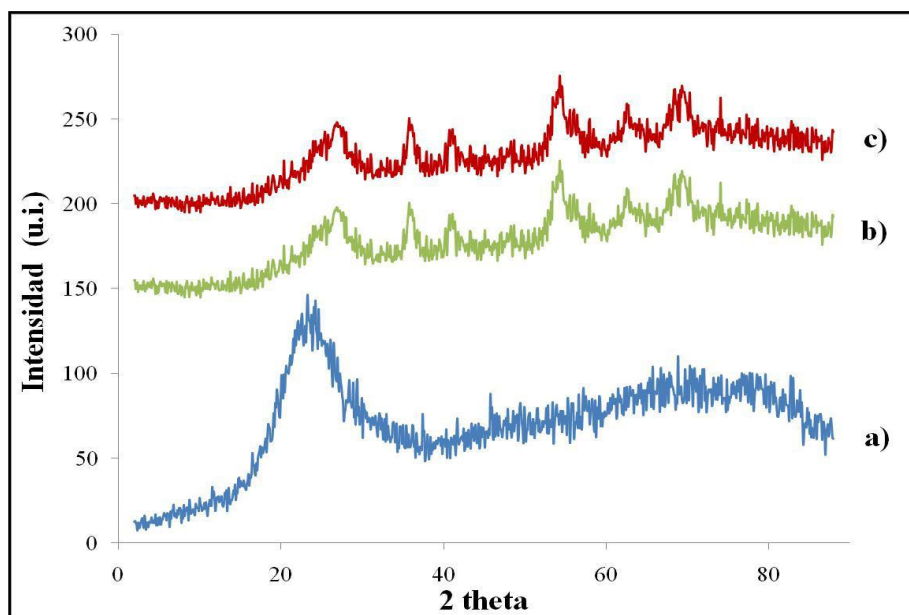


Figura 3-62. Patrones de difracción de rayos X de los sistemas TiO₂-SiO₂. a) Esferas de SiO₂, b) TiO₂-SiO₂ calcinado a 500°C x 2h, c) MM/TiO₂-SiO₂.

El patrón de DRX de la sílice que presenta una banda ancha en 2θ de 23 °, este valor aparece reportado cercano a los 25° (ficha JCPDF 77-1315) para la sílice amorfa. En esta característica reside la causa de la forma esférica de las partículas, ya que no existen direcciones preferentes de crecimiento, justificando así el bajo valor de área específica encontrado en este sólido. Por su parte las muestras con TiO₂ presentan las señales características de la fase rutilo (ficha JCPDF 86-0147) con una baja cristalinidad evidenciada en el ancho de los picos obtenidos. Sin embargo, este presenta un mayor ordenamiento cristalino frente al soporte, justificado en la mayor intensidad de las señales, esto se justifica porque las partículas coloidales de óxidos distintos al de silicio, son generalmente cristalinas, adquiriendo formas poliédricas en direcciones cristalográficas determinadas [15]. Los valores de tamaño de cristalito para la fase rutilo, calculados a partir de la ecuación de Scherrer se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 3-12. Tamaños de cristalito de TiO₂ en los fotocatalizadores.

| Sólido | Tamaño cristalito de TiO ₂ (nm) |
|---------------------------------------|---|
| TiO ₂ -SiO ₂ | 2.29 |
| MM/TiO ₂ -SiO ₂ | 2.28 |

Recordando, que al realizar las síntesis del TiO₂ puro (bajo las mismas condiciones) los tamaños de cristalitos se encuentran alrededor de los 19 nm (véase parte II de este capítulo), validamos que la presencia del SiO₂ limita la aglomeración de las partículas de TiO₂ y por ende su crecimiento, observación reportada por distintos autores [18, 21-22].

Luego, las imágenes de microscopia electrónica de barrido presentadas en la Figura 3-63, revelan la morfología de las partículas preparadas. Así mismo, presenta la distribución de tamaño de partícula. Se puede verificar la obtención de partículas esféricas de SiO₂ con un diámetro aproximado de 195 nm y poca dispersión en la distribución de tamaño. El sólido recubierto con TiO₂ antes de someterse al tratamiento térmico mantiene su morfología, pero la distribución de tamaños se hace menos uniforme, con un valor promedio ubicado alrededor del valor encontrado para el soporte. Mientras que el fotocatalizador MM/TiO₂-SiO₂, presenta una aglomeración de las partículas, efecto atribuido al tratamiento térmico por sinterización.

En este punto resulta importante analizar el efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades ópticas del material. Míguez [17] reporta que la posición de la difracción en la orientación [111] cambia en tres etapas con la temperatura de tratamiento: *Etapa I*: deshidratación y deshidroxilación superficial; *Etapa II*: deshidroxilación interna y sinterización incipiente; *Etapa III*: sinterización fuerte (interpenetración de las partículas). Este autor establece que en el rango de temperaturas comprendido entre 60 y 700°C, no hay modificación de la cristalinidad del sólido fotónico, así como tampoco en la morfología de las esferas. Sin embargo, al aumentar la temperatura del tratamiento térmico se da un corrimiento en la señal de difracción, debido a la pérdida de agua estructural y la deshidroxilación que suponen un acercamiento entre las esferas, causando una contracción del parámetro de red. De lo expuesto, se entiende que el comportamiento óptico del cristal fotónico depende no sólo del ordenamiento de las esferas, sino también de las características internas (porosidad) y superficiales (hidratación) de éstas. Lo que permite suponer que una modificación controlada de estas características debe provocar una variación controlada de las propiedades ópticas de los cristales fotónicos. En nuestro caso, se puede observar una sinterización incipiente al calcinar a 500°C, valor muy inferior al reportado por Míguez para las esferas de SiO₂. Sin embargo, al cambiarse la composición de las esferas con la incorporación del TiO₂, es posible que la temperatura requerida para que ocurra la interpenetración de las partículas también disminuya. En este sentido se recomienda un posterior estudio sobre la influencia de la temperatura y condiciones de calcinación sobre la morfología del sistema TiO₂-SiO₂.

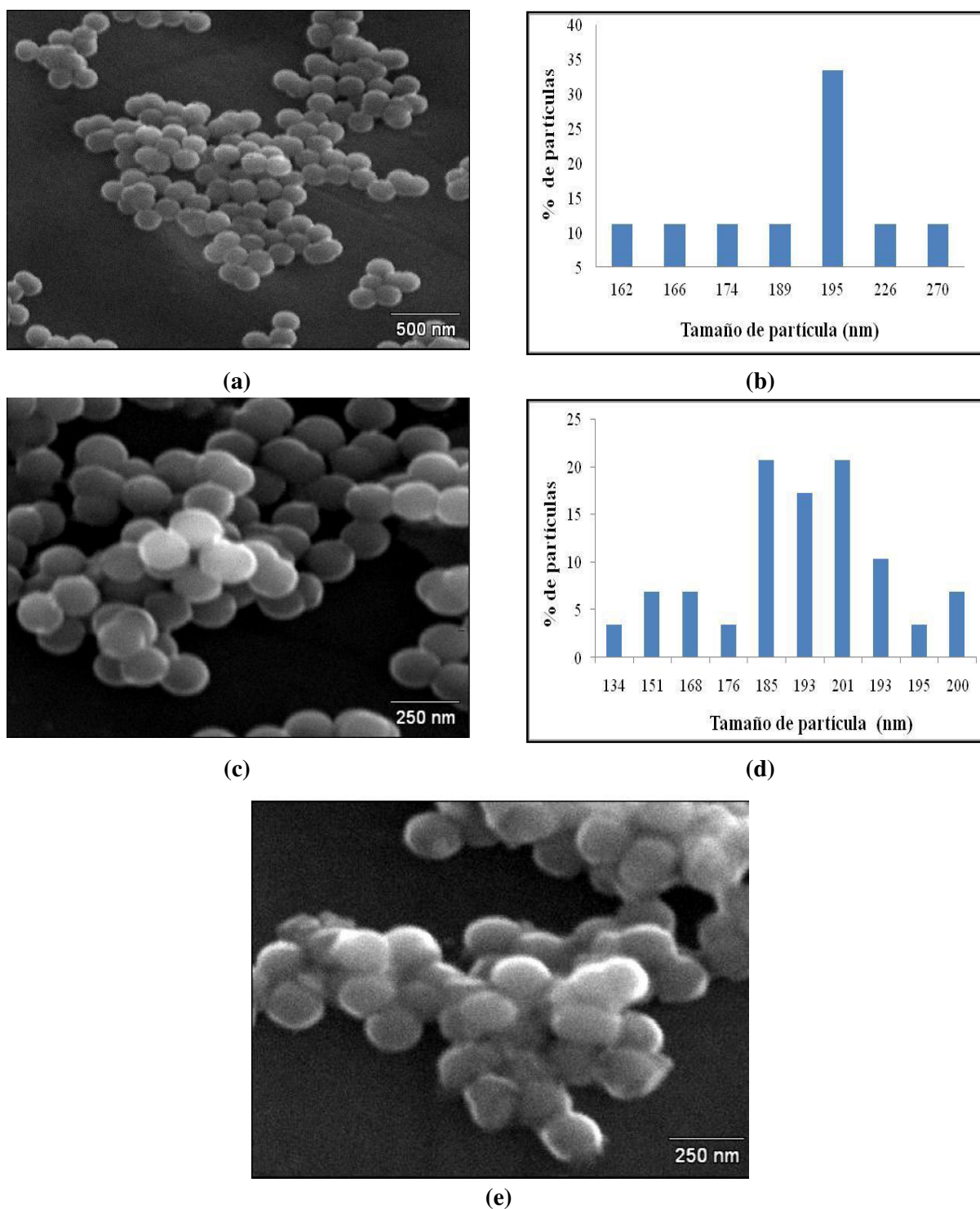


Figura 3-63. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los sistemas TiO_2 - SiO_2 . (a) Esferas de SiO_2 , (b) distribución de tamaño de partícula de las esferas de SiO_2 , (c) TiO_2 - SiO_2 antes de calcinar (d) distribución de tamaño de partícula del sólido TiO_2 - SiO_2 , (e) sólido MM/ TiO_2 - SiO_2 .

En cuanto al comportamiento óptico, se presentan en la Figura 3-64 los espectros de absorción en el UV-Vis de las dispersiones acuosas de los materiales antes mencionados. Se puede observar una fuerte absorción por debajo de los 300 nm para los sólidos soportados, mientras que el soporte no revela absorción importante en el UV-Vis.

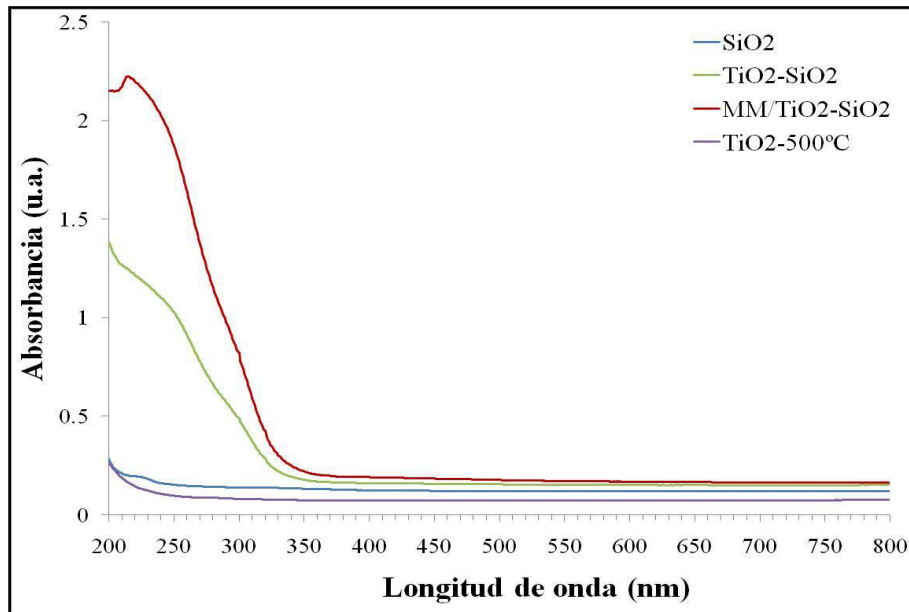


Figura 3-64. Espectros de absorción UV-Vis de los sistemas TiO₂-SiO₂ en comparación con el soporte y el TiO₂ sin dopar.

Así mismo, se hace evidente el cambio del perfil en comparación con el TiO₂ puro (fase rutilo, calcinada a 500°C), que no presenta ninguna banda de absorción apreciable al igual que las esferas de SiO₂ empleadas como soporte.

Por otro lado, con los valores de absorbancia obtenidos se calcularon los valores aproximados de la energía del salto de banda, empleando la relación 3-17, esta expresión es típicamente empleada con los datos de reflectancia, ya que estos minimizan los errores causados por la dispersión. Si bien, los valores obtenidos para la E_g muestran una ligera desviación respecto al valor reportado para el rutilo (3,0 eV) [23], resultan bastante útiles para comparar cualitativamente los sólidos preparados.

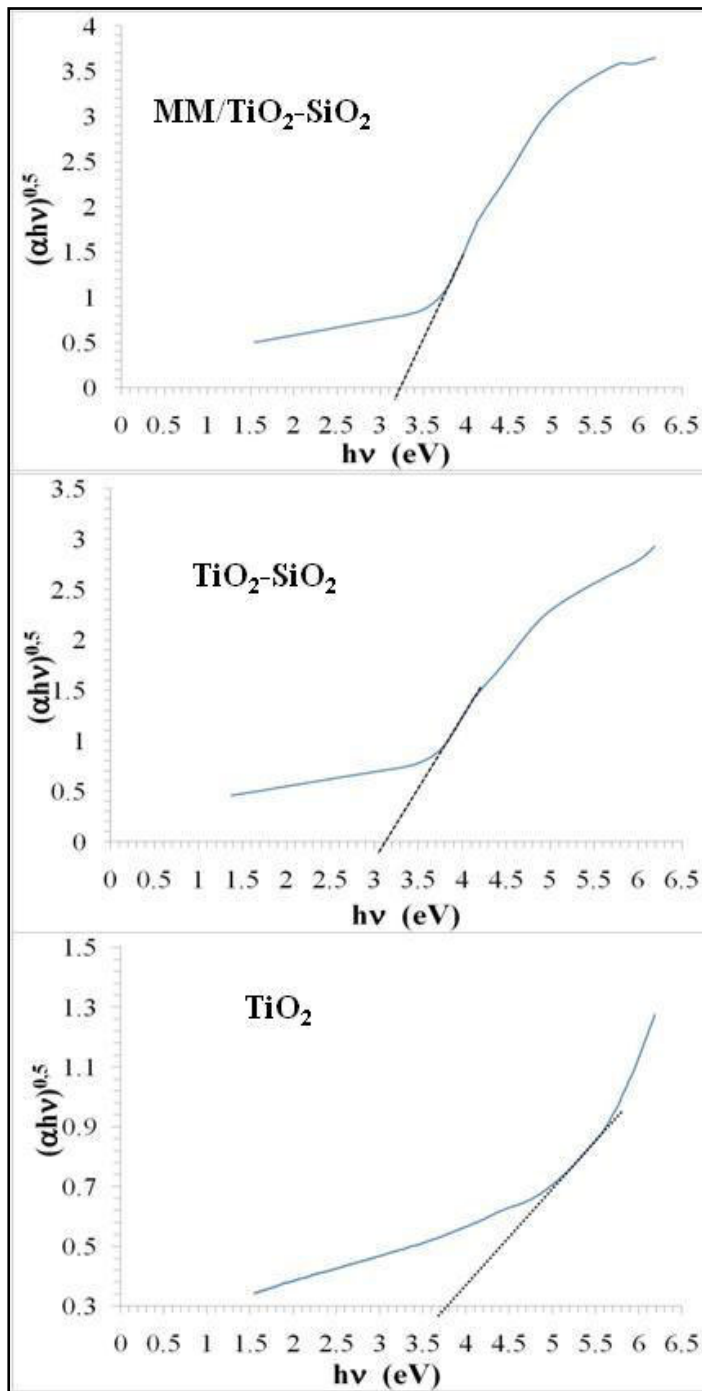


Figura 3-65. Representación $(\alpha hv)^{1/2}$ en función de la energía en eV para los sólidos preparados.

La figura 3-65 muestra las representaciones gráficas para las muestras de TiO₂-SiO₂ en comparación con el TiO₂ puro. A manera comparativa se presentan los valores de la energía del salto de banda en la tabla 3-13. En la misma se puede observar como ocurre una variación de 18 y el 15% con respecto al valor de E_g del TiO₂ puro cuando se soporta el material en las esferas de SiO₂ y luego de someterse a los dopajes, respectivamente.

Tabla 3-13. Energías del salto de banda de los sólidos soportados en SiO₂ normalizadas con el TiO₂ puro.

| Sólido | Energía del salto de banda normalizado (U.A.) |
|---------------------------------------|---|
| TiO ₂ puro | 1 |
| TiO ₂ -SiO ₂ | 0,82 |
| MM/TiO ₂ -SiO ₂ | 0,84 |

Como puede evidenciarse en los espectros de absorción, la combinación del semiconductor con las esferas de SiO₂, no sólo mejoran la dispersión del fotocatalizador (justificado por una mayor absorción) sino que también provocan un corrimiento de la absorción

hacia menores valores de energía, favoreciendo así la absorción de luz visible. Así mismo, se puede notar que no hay ninguna influencia del dopado sobre las propiedades ópticas del sólido.

Por último, se presenta la actividad fotocatalítica de los sólidos en la degradación de fenol empleando el simulador solar. Como se puede observar en la Figura 3-66, el sólido TiO₂-SiO₂ provoca una mayor degradación del fenol cuando se compara con el TiO₂ puro. Muchos autores han reportado una mejora en la fotoactividad del TiO₂ cuando se combina con SiO₂ [24 - 27]. Esta mejora, es principalmente atribuida a la mayor estabilidad térmica del TiO₂ que favorece el efecto del confinamiento cuántico (*quantum size effect*) debido a las limitaciones de crecimiento de cristal de anatasa, provocando un incremento del área específica, del volumen de poro y de la acidez superficial.

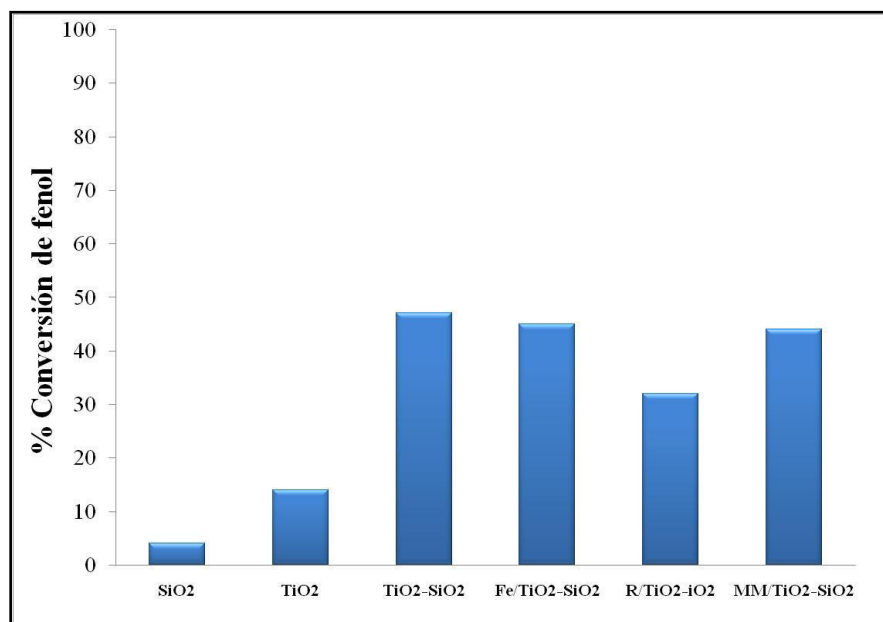


Figura 3-66. Conversión de fenol bajo luz visible empleando los fotocatalizadores del sistema TiO₂-SiO₂ en comparación con el TiO₂ sin soportar y el soporte de SiO₂.

Si bien es cierto, que existe una gran cantidad de reportes en la literatura que involucran mezclas de TiO₂ con SiO₂, hay que enfatizar que en los mismos la fase anatasa del TiO₂ es la preferida debido a su mayor actividad fotocatalítica en comparación con el rutilo (como ya ha sido mencionado) por lo que una ventaja inherente de estos nuevos materiales sintetizados es la mejora de la actividad fotocatalítica del rutilo. El trabajo con mayor relación al nuestro, encontrado en la literatura, fue presentado por Chen y Yang en 2011, en el que los autores caracterizaron estructural y ópticamente nanotubos de rutilo dopados con

hierro y recubiertos con SiO₂, a pesar que no presentan estudios fotocatalíticos, el espectro de absorción en el UV-Vis indica que el máximo de absorción del rutilo se extendió al visible al doparlo con 5% p/p en hierro y al recubrirlo con una capa de 2,5nm de SiO₂ [28]. Ahora bien, la presencia del SiO₂ induce cambios superficiales ya citados cuando la titania se encuentra dispersa en la matriz de sílice o viceversa. Pero, en nuestro caso, donde el TiO₂ recubre las esferas de SiO₂ y el proceso de calcinación induce la aglomeración de las esferas originando puntos de contacto entre ellas, es razonable pensar que el mecanismo de interacción cambie y los efectos de la combinación entre los materiales no sean simplemente físicos.

Se ha reportado que la transferencia de las cargas fotoinducidas es diferente entre nanopartículas aisladas y aglomerados de nanopartículas, debido a que la transferencia y separación del par redox se ven afectadas si éste se encuentra confinado en un cristal o si está deslocalizado a través de la red de nanopartículas interconectadas en las interfases (borde de grano) existentes entre ellas. Evidentemente, la interconexión física y energética de las partículas incrementa la separación de las cargas fotogeneradas [29].

En los estudios comparativos sobre monocristales y policristales de TiO₂, así como en el análisis de mezclas anatasa-rutilo realizados por Sheppard y col. [30, 31], se concluye que los borde de grano del TiO₂ actúan como “dadores” electrónicos, efecto relacionado con el enriquecimiento electrónico de estas capas, por la formación de defectos dadores como las vacancias de oxígeno. Así mismo, indican que el mecanismo de transporte de cargas es el mismo en TiO₂ mono y policristalino, por lo que no se ve afectado por los bordes de grano, contrario a la presunción que los mismos pueden actuar como centros de recombinación de cargas [32]. Estos investigadores indican que en estas zonas del material se generan enlaces iónicos débiles que permiten el transporte de carga a través del policristal.

Según observaciones del grupo de Bahnemann, las nanopartículas de Fe/TiO₂ tienden a formar redes tridimensionales en una dirección cristalográfica determinada. Aunque la molécula del contaminante sea adsorbida en una partícula distanciada de la partícula que adsorbe el fotón, la energía puede ser transferida de partícula a partícula cuando están agregadas en una dirección cristalográfica dada. Una vez que la energía alcanza la partícula con la molécula sonda adsorbida, esta actuará como una trampa de fotohuecos, induciendo entonces la separación del par redox original. Entonces, una cadena larga de nanopartículas de TiO₂ alineadas puede actuar como un sistema tipo “antena” transfiriendo la energía del fotón desde el lugar de absorción de luz hasta el lugar de reacción [33-35]. Este fenómeno puede ser racionalizado en términos del gradiente de energía del nivel de Fermi en la zona interpartícula de los aglomerados, el cual conduce a una separación de cargas. En el trabajo de Park y col. [29], se construyó

una red tridimensional compuesta por nanopartículas de TiO₂ recubiertas con un sensibilizante para que actuara como el sitio de absorción de fotones, unidas a través de un “puente ó mediador” de nanopartículas de TiO₂ sin dopar con nanopartículas de TiO₂ dopadas con platino, siendo este último el sitio de reacción. Una vez que la primera partícula absorbe los fotones, los electrones son inyectados desde el sensibilizante excitado hacia la banda de conducción del TiO₂, desplazando su nivel de Fermi hacia un potencial más negativo. Como resultado, se desarrolla un gradiente del nivel de Fermi en la zona de contacto entre la nanopartícula recubierta con el sensibilizante y el puente ó mediador (nanopartículas de TiO₂ sin dopar), esto genera un flujo de electrones desde la partícula excitada a la partícula sin excitar. Esta primera transferencia de carga interpartícula genera un efecto cascada hasta que el electrón alcanza la última partícula del puente. Aquí, la transferencia de electrones estará determinada por el gradiente de energía del nivel de Fermi existente entre la primera y la última partícula del puente. Mientras más grande sea el primer gradiente, habrá mayor probabilidad de que la transferencia de cargas recorra una distancia más importante. En base a sus resultados, ellos confirman que las nanopartículas en los aglomerados están conectadas a través de múltiples enlaces por bordes de grano, lo que soporta la existencia del “mecanismo antena”.

Sin embargo, los bordes de grano representan un defecto cristalino fuera del equilibrio de fases, por lo que se cuestiona si la termodinámica pueda ser aplicada para describir los estados y procesos existentes en ellos. En contraste con los defectos puntuales (como las vacancias iónicas ó los defectos intersticiales) que pueden ser equilibrados por fluctuaciones puntuales, los defectos de grano representan un defecto extendido que sólo puede ser eliminado por aplicación fuerzas externas [36]. En un cristal fotónico, los defectos que aparecen son similares a los existentes en un cristal, ya sean defectos puntuales (vacantes o intersticiales), lineales (dislocaciones) o bidimensionales (defectos de apilamiento, fronteras de grano, etc) [1].

Adicionalmente, según la observación de Bo Yoo y col. [37], en un trabajo donde se recubrieron esferas de SiO₂ con una capa de TiO₂ en fase anatasa, el centro de SiO₂ parece actuar como un centro de dispersión de luz, lo que también facilita la reflexión de la misma, favoreciendo así la actividad fotocatalítica del TiO₂. Este efecto puede verse intensificado justamente en los bordes de grano del cristal fotónico, que en nuestro caso, al estar formado por cristales del fotocatalizador tendríamos una situación de aprovechamiento de dichos procesos de dispersión y reflexión de la luz, lo que justificaría la mejora observada en los sólidos estudiados en el presente trabajo.

Por su parte, en cuanto al efecto del dopaje sobre el sólido TiO₂-SiO₂, encontramos que la presencia del hierro no mejoró la actividad del mismo (Figura 3-66) y el proceso de reducción más bien causa un efecto perjudicial, razón por la cual el sólido MM/TiO₂-SiO₂ prácticamente iguala la actividad del material sin dopar. En este sentido, algunos autores trabajando con mezclas de titanía y sílice han encontrado resultados comparables, es decir, a pesar que los espectros de absorción indican en su caso un mayor corrimiento hacia el rojo cuando se dopa con hierro, las actividades no se corresponden con este efecto. Por ejemplo, en el trabajo de Li y col. [38], se justifica esta observación indicando que las especies de Fe⁺³ inmersas en la matriz de las nanopartículas de TiO₂-SiO₂ al estar aisladas de la superficie, actúan como centros de recombinación de carga ya que no están disponibles para transferir la misma a la interface del sólido. Neatu y col. [38] al dopar TiO₂-SiO₂ con hierro, vanadio y cobalto para la degradación de gas mostaza, encuentran que a pesar que la actividad del sólido Fe/TiO₂-SiO₂ es ligeramente superior a la del sólido sin dopar, el efecto del hierro resulta menos importante que el del cobalto y/o manganeso. Ellos atribuyen este hecho, ya sea a una alta recombinación de cargas o a la menor área específica de este material. En otro orden de ideas, el proceso reductivo pudo ocasionar la deshidroxilación de la superficie, disminuyendo así la capacidad de dispersión en agua del sólido por pérdida de acidez superficial y ocasionando, por lo tanto, una menor conversión del fenol.

3.16.2. Sistema TiO₂-C:

La tabla 3-14 presenta los valores de área específica y el volumen de poro del fotocatalizador MM/TiO₂-C en comparación con las esferas de carbón (C) empleadas como soporte. Como se puede apreciar, la incorporación de la titanía provocó un descenso importante del valor de área específica y del volumen de poro del soporte, indicando la ocupación de los sitios de adsorción de las esferas de carbón. Seguidamente, se puede apreciar en las figuras 3-67 y 3-68 las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de ambos materiales así como la distribución de tamaño de poro calculada por el método BJH.

Tabla 3-14. Propiedades texturales de las esferas de carbón usadas como soporte (C) y del fotocatalizador (MM/TiO₂-C).

| Sólido | Área Específica (m ² /g) | Volumen de poro (cm ³ /g) |
|------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| C | 125 | 0,0431 |
| MM/TiO ₂ -C | 57 | 0,0009 |

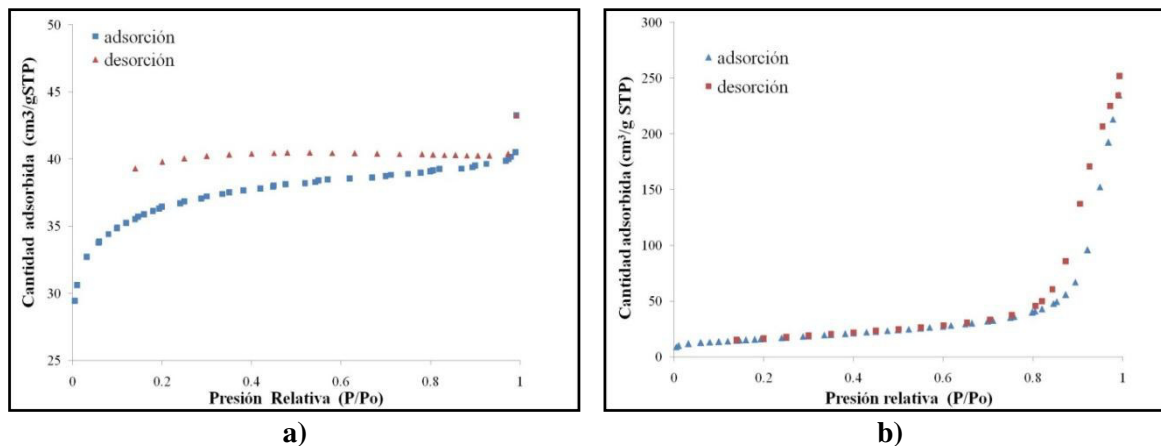


Figura 3-67. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de los sólidos preparados: a) esferas de carbón, b) fotocatalizador MM/TiO₂-C.

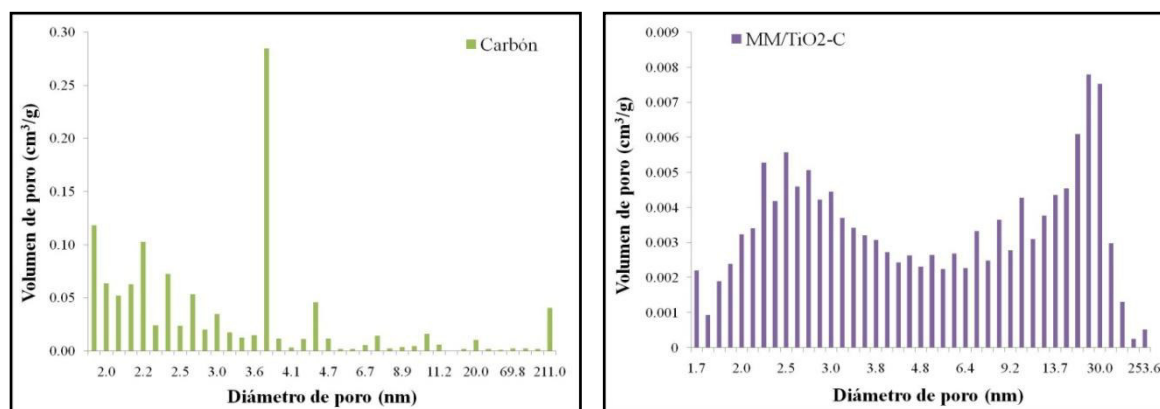


Figura 3-68. Distribución de tamaños de poro calculado por el método BJH de las esferas de carbón y del sólido MM/TiO₂-C.

Las esferas de carbón empleadas como soporte presentan alta adsorción a presiones relativas intermedias característica de materiales mesoporosos, clasificada como tipo IV según la nomenclatura IUPAC y un ciclo de histeresis tipo H1 propia de materiales porosos con una distribución de tamaños de poro relativamente estrecha y uniforme. La distribución de tamaño de poros presentada en la figura 3-68 confirma la naturaleza mesoporosa de este material por la presencia de poros entre 2-4 nm principalmente. Por su parte, el sólido MM/TiO₂-C presenta un comportamiento típico de sólidos no porosos o macroporosos reflejado en la obtención de una isoterma tipo II. En este material se presenta una distribución de tamaños de poro bastante ancha que abarca desde los 2nm hasta los 30nm. Esto sugiere

que la incorporación del TiO₂ no ocurrió de manera homogénea ó que la calcinación del material provocó la pérdida de la morfología del soporte original.

Es conocido que la descomposición hidrotérmica de la glucosa involucra distintos pasos y la formación de una mezcla compleja de compuestos orgánicos que es difícil determinar. El modelo presentado en la Figura 3-69 es propuesto por varios autores y se conoce como el modelo La Mer. Según los resultados presentados por Sun y Li [40], trabajando con una concentración de glucosa menor a 0,5M tratada menos de una hora a 140°C, no se obtienen esferas de carbón. Sin embargo, la obtención de una solución rojiza con mayor viscosidad indica la formación de algunos compuestos aromáticos y oligosacáridos en el paso de polimerización, observación realizada también en este trabajo. Cuando la solución alcanza una condición de saturación (por ejemplo, a T = 160°C, [glucosa] = 0,5M, t = 3h) comienza a ocurrir la nucleación. Luego, el paso de carbonización puede surgir de la reticulación inducida por la deshidratación intermolecular de oligosacáridos lineales o ramificados, o por otras macromoléculas formadas en el paso anterior. Entonces, el núcleo resultante crece uniforme e isotrópicamente por la difusión de los solutos a través de la superficie de las partículas hasta que se alcanza un tamaño final.

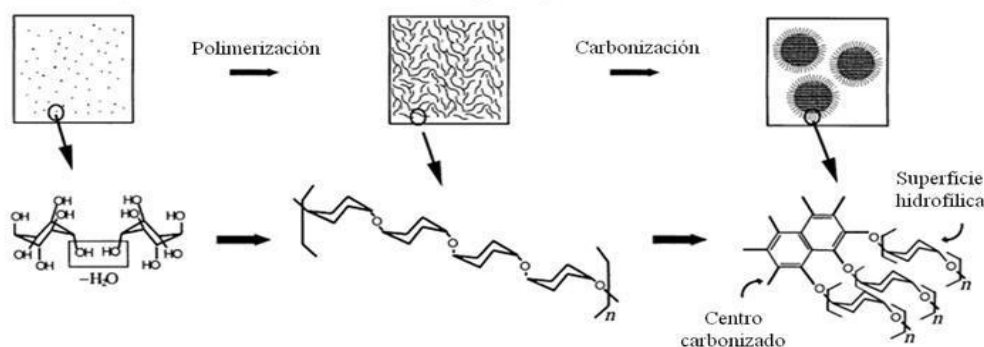


Figura 3-69. Modelo de crecimiento de las esferas de carbón. Tomado de la referencia [39] adaptado al español.

Según estos autores, el diámetro de estas esferas puede ser entonces ajustado entre los 150nm (diámetro inicial de los núcleos) y los 1500nm controlando los parámetros de crecimiento. En el apéndice 6, se presentan las distintas condiciones empleadas para las síntesis hidrotérmica, realizadas con la intención de obtener la mayor monodispersidad posible en el tamaño de partícula. A partir de estas pruebas se encontraron como parámetros de síntesis una temperatura de 300 °C, tiempo de 24 h y una concentración de glucosa de 0,7 M; trabajando con una relación de Ni/C de 300 (siendo el níquel un catalizador para la carbonización).

A continuación se presenta el espectro de infrarrojo de las esferas de carbón empleadas como soporte, con la intención de conocer el tipo de grupos funcionales obtenidos luego del tratamiento hidrotérmico de la glucosa, en vista a que se ha reportado que las reacciones de deshidratación y aromatización suelen disminuir la cantidad de grupos funcionales presentes en el material carbonoso [41]. Por una parte, se pueden distinguir ciertas bandas que soportan el concepto de aromatización; entre ellas se encuentran: una banda débil por encima de los 3100 cm⁻¹ correspondientes al estiramiento C-H de grupos aromáticos, las bandas a 1600cm⁻¹ atribuidas a las vibraciones C=C, las bandas entre 1500-1400cm⁻¹ típicas del estiramiento C-C en el anillo y las bandas en 960 y 760cm⁻¹ de los estiramientos C-H fuera del plano (bandas “oop” o bandas out of plane). Luego, se presentan bandas indicativas de los grupos oxigenados presentes en la superficie como la banda ancha en 3400cm⁻¹ característica de los estiramientos –OH, la banda en 2900cm⁻¹ del estiramiento C-H con un hombro en 2800cm⁻¹ y la banda en 1700cm⁻¹ que confirman la presencia de grupos aldehídos y por último la zona entre 1000 y 1300cm⁻¹ presenta bandas que incluyen los estiramientos C-OH y las vibraciones –OH. Es conocido que la existencia de estos grupos oxigenados mejora la hidrofiliidad y estabilidad de las microesferas en sistemas acuosos [39], por lo que la baja intensidad de estas bandas indica el poco carácter hidrofílico del soporte. Sin embargo, más allá de ser vista como un factor negativo, esta característica podría favorecer la adsorción de las moléculas orgánicas a degradar.

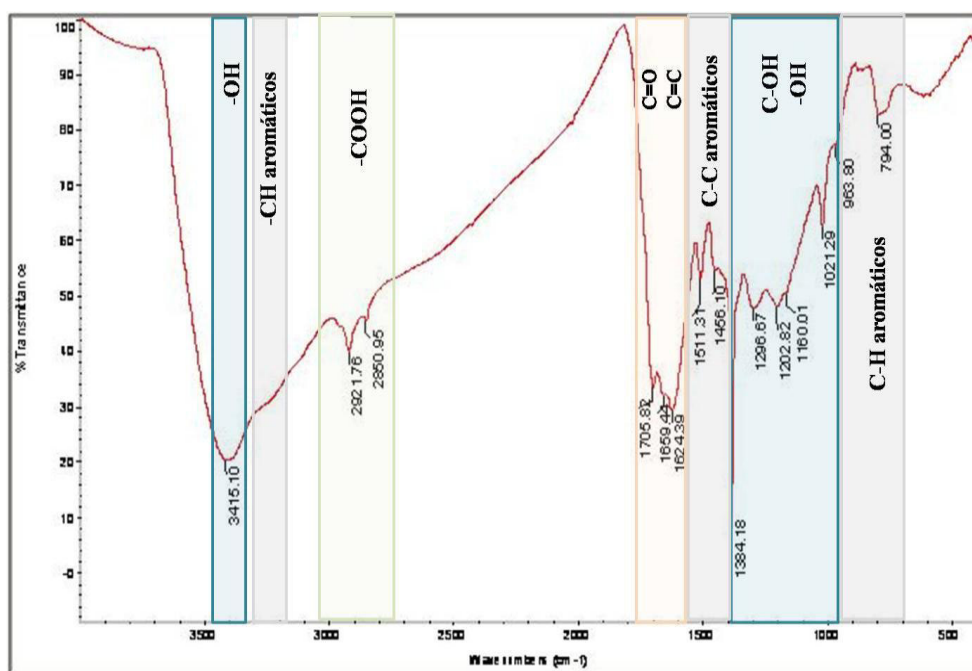


Figura 3-70. Espectro de infrarrojo de las esferas de carbón sintetizadas a T = 300°C, t = 24h, [G] = 0,7M

Seguidamente, en la tabla 3-15 se muestra el contenido metálico presente en el fotocatalizador. Se puede observar que los contenidos, tanto de titanio como de hierro están por debajo en aproximadamente un 50% del valor nominal. Esto podría ser explicado por la naturaleza poco hidrofílica del soporte, recordando que las reacciones de síntesis son llevadas a cabo en medio alcohólico y agua. En este sentido, surge como una hipótesis que el empleo de precursores de titanio tipo alcóxidos, así como sales orgánicas de hierro (por ejemplo, acetato férrico) sería más apropiado para conseguir una mayor incorporación del titanio en la superficie de las esferas.

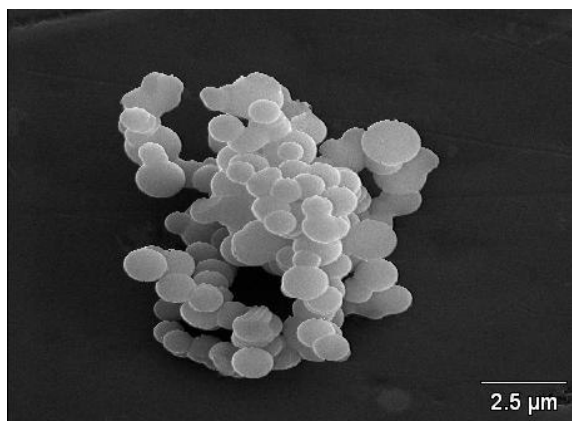
Por otra parte, el análisis de carbono, hidrógeno y nitrógeno indican la composición del soporte, donde (asumiendo que son los únicos heteroátomos presentes) por diferencia, el 16% del material sería oxígeno.

Tabla 3-15. Análisis químico elemental del fotocatalizador (MM/TiO₂-C).

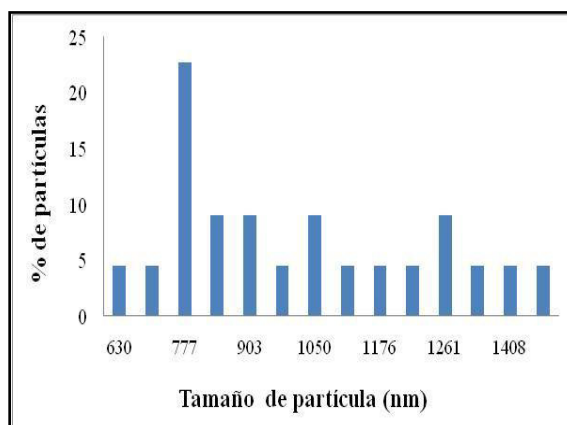
| | Contenido Nominal (%p/p) | | Análisis Químico Elemental (%p/p) | | | | |
|------------------------|-----------------------------|-----------------|--------------------------------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| | Ti [*] | Fe [*] | Ti ^a | Fe ^a | C ^b | N ^b | H ^b |
| MM/TiO ₂ -C | 2,15 | 0,06 | 0,85 | 0,03 | 73 | 5,8 | 5,2 |

*Calculado asumiendo 100% carbón como soporte, ^aDeterminado por ICP-OES, ^bDeterminado por combustión del soporte.

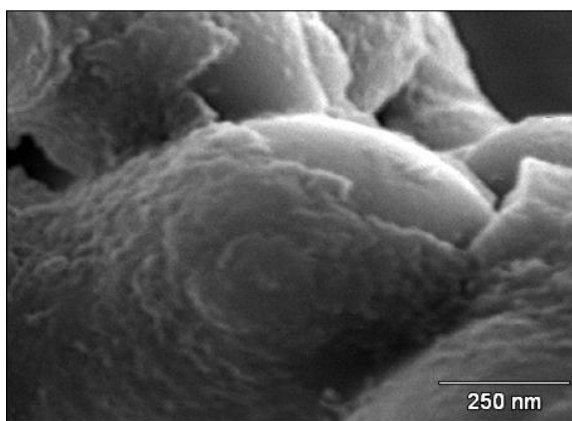
Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de los materiales preparados se presentan en la Figura 3-71. En la Figura 3-71a se observan las esferas de carbón obtenidas con el método hidrotérmico, las mismas presentan un tamaño cercano a los 0,8 μm con cierto grado de dispersión en el tamaño de partículas. Además, las esferas recubiertas por el precursor de titanio antes de calcinar, muestran claramente la formación de un manto sobre las mismas. La distribución del tamaño de partículas se presenta en la Figura 3-71d (apéndice 7), evidenciando la dispersión obtenida en el tamaño de las esferas, midiéndose diámetros de las esferas entre 500 y 600 nm. Por último, la imagen del fotocatalizador MM/TiO₂-C muestra una segregación del TiO₂ formando cristales de gran tamaño alrededor de las esferas y pequeñas “islas” ubicadas sobre algunas de estas, según se evidenció por microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDX) en distintas zonas de la muestra, en la Figura 3-72 se muestra una de las zonas analizadas y los contenidos de titanio en distintos puntos.



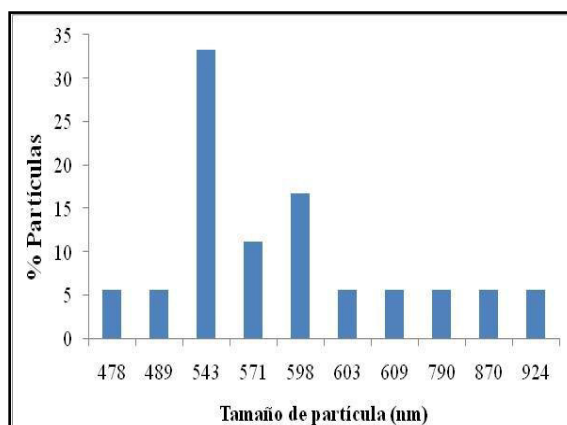
a)



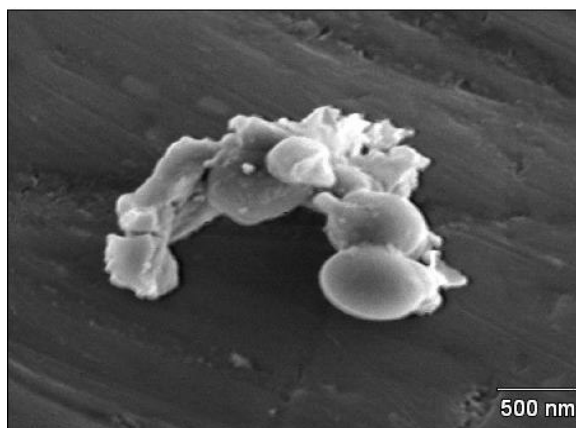
b)



c)

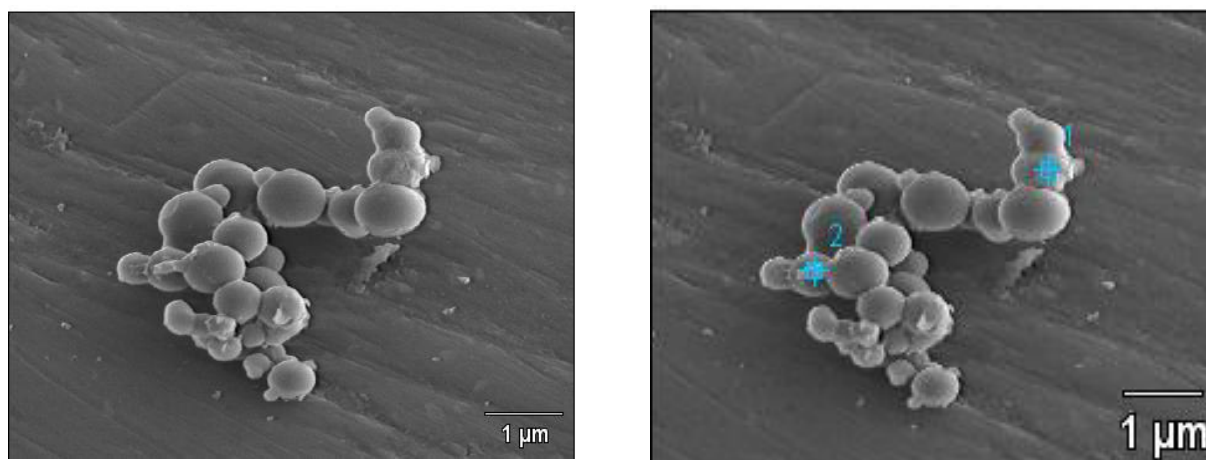


d)

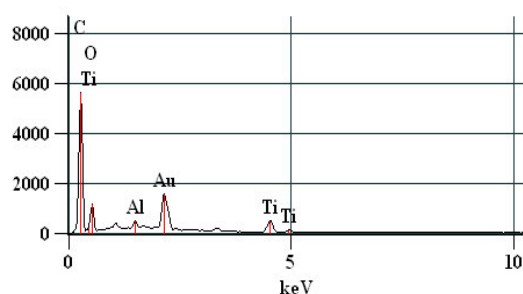


e)

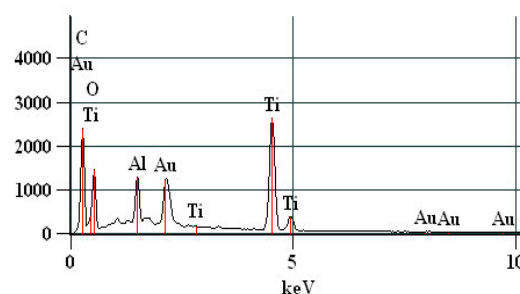
Figura 3-71. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los sistemas TiO_2 -C. (a) Esferas de C, (b) distribución de tamaño de partícula de las esferas de C, (c) TiO_2 -C antes de calcinar (d) distribución de tamaño de partícula del sólido TiO_2 -C, (e) sólido MM/ TiO_2 -C.



Full scale counts: 5612 Muestra 2(8)_pt1



Full scale counts: 2626 Muestra 2(8)_pt2



| | %p/p | | |
|-------------------------|------------|------------|-------------|
| | <i>C-K</i> | <i>O-K</i> | <i>Ti-K</i> |
| <i>Muestra 2(8)_pt1</i> | 75.67 | 15.99 | 8.34 |
| <i>Muestra 2(8)_pt2</i> | 38.37 | 17.37 | 44.27 |

Figura 3-72. Microanálisis por EDX de una zona del fotocatalizador MM/TiO₂-C. Se presenta la imagen original, la imagen indicando los puntos analizados, así como los espectros obtenidos en ambos puntos y la composición calculada por el software de los elementos principales.

Se puede observar en la micrografía en la marca señalada con 1 (seleccionado por encontrarse en una esfera recubierta) que el contenido de titanio es cinco veces menor respecto a otra zona elegida, etiquetada como 2, donde se nota claramente la formación de una “isla” de TiO₂. La baja afinidad entre el soporte y el precursor de titanio es atribuida a la naturaleza polar de ambos, esta diferencia conduce a una segregación de la fase cristalina del TiO₂ posterior al proceso de calcinación.

A continuación, se presentan en la Figura 3-73 los espectros de absorción en el UV-Vis de los catalizadores soportados en las esferas de carbón respecto a la titania preparada por vía sol-gel y calcinado a 300°C por 2h. Se puede observar en primer lugar, que el TiO₂ puro no presenta absorción en el rango trabajado, mientras que las esferas de carbón tanto puras como recubiertas con las nanopartículas de TiO₂ sin dopar revelan un pico de absorción cercano a los 300 nm. Una vez dopado con hierro y reducido la señal desaparece.

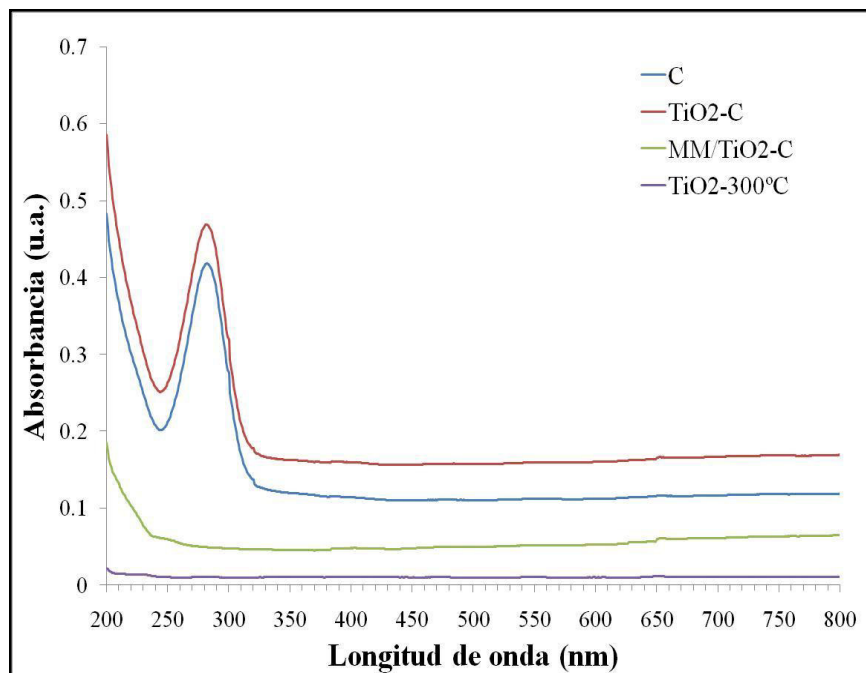
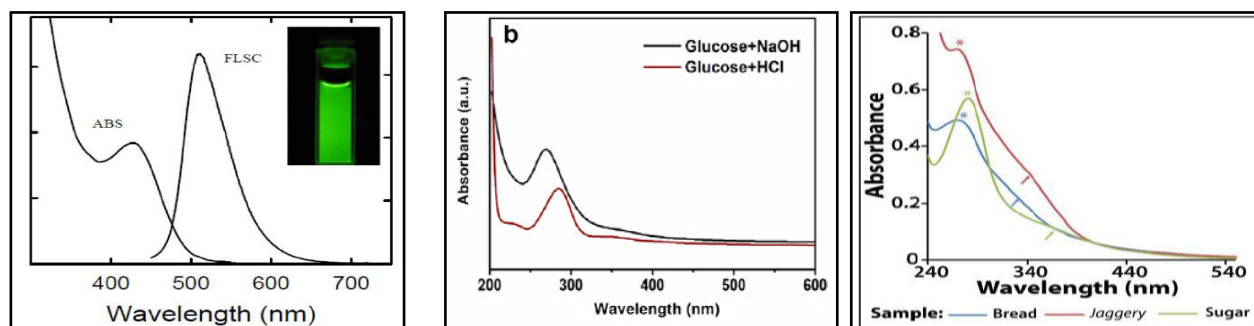


Figura 3-73. Espectros de absorción UV-Vis de los sistemas TiO₂-C en comparación con el soporte y el TiO₂ sin dopar.

Para explicar la naturaleza de estas señales, es conveniente comparar algunos trabajos consultados en la literatura, donde se preparan puntos cuánticos de carbón a partir de diversas fuentes y en los que se reportan espectros de absorción comparables con los encontrados por nosotros. En este sentido, se pueden apreciar dichos resultados en la Figura 3-74.



- a)** Espectro de absorción (ABS) y fluorescencia (FLSC) de puntos cuánticos de carbón dopados con ZnS en soluciones acuosas. La fotografía muestra la fluorescencia de la solución bajo las UV. Tomado de la referencia [42].
- b)** Espectros de absorción en el UV-Vis de soluciones de glucosa en agua preparadas por US en medio ácido y medio básico. Tomado de la rereferencia [43].
- c)** Espectros de absorción UV-Vis de nanopartículas de carbón obtenidas de distintas fuentes comestibles: línea azul (pan), línea roja (azúcar de palma), línea verde (azúcar comercial). Tomado de la referencia [44].

Figura 3-74. Espectros de absorción UV-Vis de nanopartículas de carbón reportadas en la literatura y obtenidas por distintas fuentes.

En este sentido, el trabajo publicado por Cao y col. [42] referido a la preparación de puntos cuánticos de carbón dopados con ZnS, revela que las nanoesferas de carbón menores a 10 nm (adquiridas por un proveedor comercial, Sigma-Aldrich), funcionalizadas con ácido nítrico, recubiertas con PEG y dopadas con ZnS presentan un 40% de fluorescencia a 440nm, según se muestra en la imagen **a** de la figura 3-74.

Mientras, el grupo de Li [43] trató con ultrasonido soluciones acuosas de glucosa tanto en medio ácido como básico, obteniendo esferas de carbón menores a los 5 nm. El espectro de absorción UV-Vis de estos puntos cuánticos revelan un pico entre 250-300 nm que atribuyeron a la absorción de la nube π de sistemas aromáticos (transiciones $\pi-\pi^*$), similar a la encontrada para hidrocarburos aromáticos policíclicos, donde el corrimiento hacia el rojo de esta señal es atribuida a la gran conjugación existente en las nanopartículas de carbón, estos espectros pueden ser observados en la imagen **b** de la figura 3-74.

Por último, en la imagen *c* de la figura 3-74, se pueden observar los espectros de absorción UV-Vis de nanopartículas de carbón preparadas por Palashuddin y col. a partir de distintos productos comestibles adquiridos en tiendas locales de la India [44]. Este grupo, preparó disoluciones de muestras de pan, azúcar de palma y azúcar comercial en metanol, que fueron sometidas a US y purificadas en columnas de SiO₂. Los tamaños de partícula promedio calculados por MET resultaron 27,5; 20,3 y 4,3 nm, respectivamente. Cuyos espectros de absorción en el UV-Vis presentaron una señal alrededor de los 240nm y un hombro cercano a los 400nm. Los autores atribuyeron estas bandas a la presencia de puntos cuánticos de carbón, en vista a que los rendimientos cuánticos obtenidos por luminiscencia a 365nm son comparables con los reportados para estas especies. Particularmente, la muestra de azúcar comercial que fue sometida a tratamiento térmico bajo temperaturas entre 180 y 200 °C para obtener muestras “caramelizadas”, presenta diferentes tamaños de partícula, a saber; 25,8 y 4,3 nm, respectivamente, indicando que la temperatura afecta el tamaño de partícula y por ende la fluorescencia de la muestra. Si bien, es conocido que el azúcar es un compuesto no fluorescente, el tratamiento térmico permite obtener materiales con una luminiscencia manejable al controlar el tamaño de partícula.

Es evidente, que el sólido MM/TiO₂-SiO₂ al ser sometido a los tratamientos térmicos requeridos para el dopaje perdió su morfología y se agregaron las nanopartículas de carbón posibles responsables del efecto óptico observado.

En cuanto a la reactividad de estos sistemas, se puede observar (Figura 3-75) la conversión de fenol en el simulador solar con los distintos sólidos preparados. Nuevamente, se considera una conversión por fotólisis del 15% para el sistema de reacción. Se puede notar la diferencia en conversión de los sólidos TiO₂-C en comparación con el TiO₂ puro (preparado vía sol-gel y calcinado a 300°C). Así mismo, se puede distinguir que al emplear el soporte (en presencia de luz) se alcanza una conversión que duplica la fotólisis, esto puede ser atribuido a la adsorción de las moléculas de fenol sobre el carbón, recordando, que este material presenta un área específica de 100 m²/g y una naturaleza hidrofóbica que favorecería la adsorción de compuestos orgánicos.

El sistema TiO₂-C (calcinado a 300°C por 2h) arrojó una degradación de más del 30%. Este modesto aumento en la actividad podría atribuirse a la poca cantidad de TiO₂ presente, recordando que la relación C/Ti es de 300. A pesar, de esto, resulta interesante apreciar el efecto cooperativo entre el fotocatalizador y el soporte, ya que al verse favorecida la adsorción del contaminante (por las características del soporte), resulta comprensible que ocurra fotodegradación aún con pequeñas cantidades de TiO₂ en el sistema.

Por otro lado, a pesar que los sólidos dopados individualmente (Fe/TiO₂-C y R/TiO₂-C) logran conversiones similares al material sin dopar, el sólido co-dopado permite una conversión cercana al 60%, lo cual podría sugerir que el efecto de transferencia de cargas entre ambos materiales si se ve favorecido con este soporte.

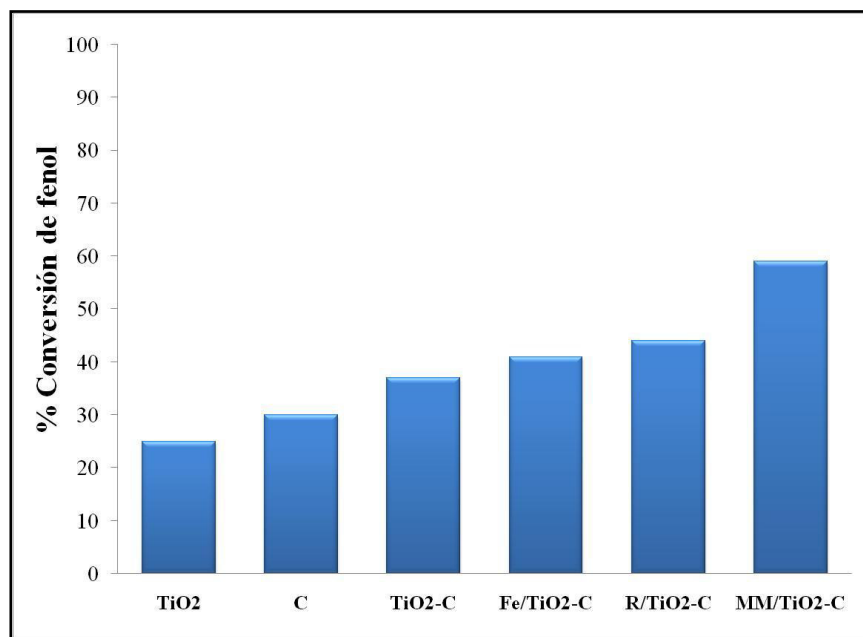


Figura 3-75. Conversión de fenol bajo luz visible empleando los fotocatalizadores del sistema TiO₂-C en comparación con el TiO₂ sin soportar y el soporte de Carbón.

Es conocido que la morfología y las características texturales de las esferas mesoporosas de carbón sintetizadas favorecen la propagación de cargas y minimizan la recombinación de los pares e^-/h^+ [45]. Así, en un estudio realizado por Fernández [45], se compararon esferas de TiO₂-C con las esferas huecas de TiO₂ generadas luego de la remoción del soporte de carbón y a su vez, con el catalizador comercial Degussa P-25. El autor determinó que el compuesto TiO₂-C presenta conversiones mayores en la mineralización de fenol respecto a las registradas para el catalizador comercial, pero son comparables sus valores con las esferas huecas de TiO₂. En este mismo orden de ideas, Zhuang y col. [46] reportan que hay un efecto positivo en la separación de cargas, dado por la transferencia de los electrones fotogenerados entre las fases de TiO₂ y carbón, que ocurre a través de los puntos de contacto existentes en la interfase, mientras que los fotohuecos se mantendrían en la estructura del TiO₂.

Si bien es cierto que se han reportado múltiples combinaciones de titania con materiales carbonosos, desde la titania dopada con carbono, mezclas de TiO₂ con carbones activados, TiO₂ recubierto con carbón y más recientemente, nanopartículas de TiO₂ recubriendo esferas de carbón, los efectos producidos sobre la fotoactividad han sido también asociados a distintos fenómenos:

(i) la incorporación de carbono a la estructura cristalina (intersticial y/o sustitucional) permite la formación de estados energéticos localizados dentro del salto de banda del TiO₂, favoreciendo por tanto el corrimiento de la absorción hacia el rojo [47].

(ii) con carbones activados, se ha reportado que la interfase de contacto entre ambos sólidos es influenciada por la naturaleza de los grupos superficiales del carbón, así como del área específica [48].

(iii) al recubrir el TiO₂ con una capa delgada de carbón se favorece la adsorción de los contaminantes, al difundir alcanzan la superficie de la partícula de TiO₂, donde ocurre la reacción [49].

Lo anterior evidencia que los métodos de síntesis determinan en gran medida las interacciones superficiales que tienen lugar entre las dos fases presentes en el fotocatalizador.

En el caso presente, donde las imágenes de MEB revelaron que ocurrió una segregación de las fases, resulta interesante comparar el comportamiento de los sólidos obtenidos con los trabajos más influyentes encontrados en la literatura donde se sugiere la existencia de una interfase de contacto entre carbón activado y TiO₂. En este sentido, en el trabajo introducido por Matos y col. en 1996 [50] se plantea un efecto sinérgico entre el carbón activado y el TiO₂, atribuido a la adsorción del fenol en la superficie del carbón seguido por la difusión hacia el TiO₂ donde es degradado fotocatalíticamente. Posteriores estudios, demostraron la influencia de las características superficiales del carbón activado en la formación de dicha interfase de contacto [48, 50-54]. Por tanto, resulta razonable pensar que en dicha interfase los comportamientos electrónicos presentes en los bordes de grano son responsables de una separación más eficiente del par redox. En estas capas límite, los átomos están desorganizados y los dopantes pueden localizarse preferencialmente en esta zona, haciendo al material más reactivo [55]. Estas observaciones soportan lo hallado por Bahnemann y descrito anteriormente [33-35].

Para los materiales depositados sobre carbón, hay que considerar la posible actividad fotoquímica de este soporte, ya sea como sensibilizante o promotor de la generación de radicales oxidantes (como superóxidos, hidroxilos, etc.). Se ha reportado que este efecto es independiente de las características

texturales del carbón activado, pero no de sus características químicas, midiéndose una mayor actividad de los carbones con un contenido de oxígeno superficial más alto (ej.: grupos quinona) [56]. Así mismo, el empleo de técnicas voltamétricas y espectroscópicas, tal como la resonancia paramagnética electrónica (RPE) han puesto en evidencia que la transferencia de cargas en la interfase carbón / titania se ve favorecida por distintos mecanismos como: la disminución del camino de difusión de los portadores de carga a través de la estructura porosa del carbón y la actuación de la matriz carbonosa como aceptor de los electrones fotogenerados bajo irradiación UV, minimizando la recombinación de cargas por la generación nuevos portadores a partir de las transiciones directas $p-p^*$ y/o $s-p^*$ del carbón, lo que incrementa la fotocorriente [57]. En este sentido, podría ilustrarse la transferencia de electrones entre el soporte y el semiconductor de la siguiente manera:

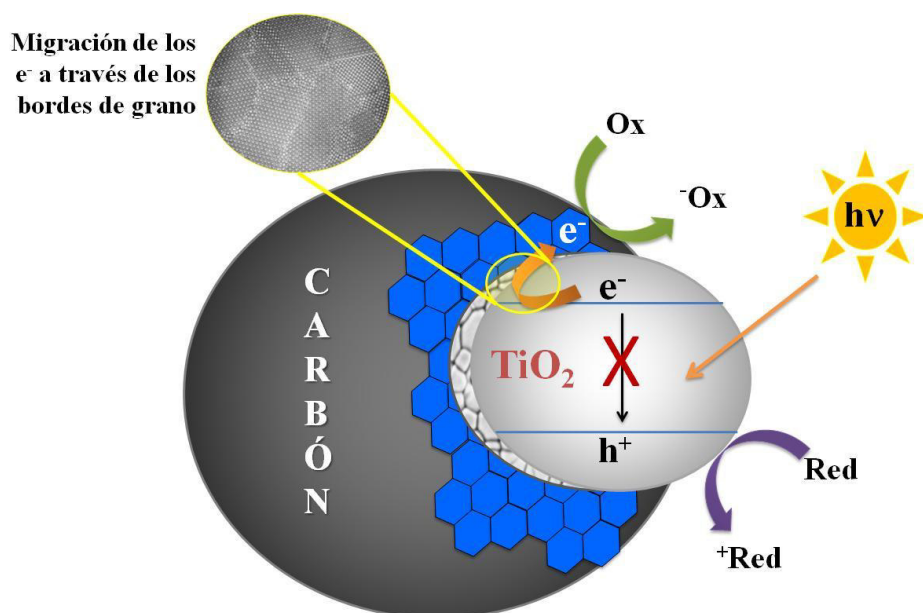


Figura 3-76. Ilustración del mecanismo de los mecanismos de transferencia de carga entre las esferas de carbón y el semiconductor.

Para verificar el efecto benéfico de la preparación de un material co-dopado, se comparan en la Tabla 3-16 los valores de conversión obtenida por los sólidos co-dopados con los valores esperados si se considera que la composición de los mismos es 50% de cada componente mono-dopado. Se puede observar que en todos los casos la conversión obtenida supera el valor de conversión esperada, y este efecto se hace mayor en el material no soportado, resultando evidente el surgimiento de un efecto sinérgico en todos los sólidos

co-dopados, independientemente que se encuentren soportados o no. Esta cantidad “extra” en la conversión puede ser atribuida a una posible transferencia de carga entre los sólidos mono-dopados.

Tabla 3-16. Porcentaje de conversión obtenida en comparación con el porcentaje de conversión esperada para los sólidos co-dopados.

| Sistema | Fotocatalizador | % Conversión Obtenida | % Conversión Esperada |
|------------------------------------|---|-----------------------|-----------------------|
| TiO ₂ | Fe/TiO ₂ | 35 | |
| | R/TiO ₂ | 31 | |
| | MM/TiO₂ | 53 | 33 |
| TiO ₂ -SiO ₂ | Fe/TiO ₂ -SiO ₂ | 45 | |
| | R/TiO ₂ -SiO ₂ | 32 | |
| | MM/TiO₂-SiO₂ | 44 | 38 |
| TiO ₂ -C | Fe/TiO ₂ -C | 41 | |
| | R/TiO ₂ -C | 44 | |
| | MM/TiO₂-C | 59 | 42 |

Si consideramos que la presencia del hierro introduce niveles energéticos localizados dentro del salto de banda del TiO₂, se podría promover una transferencia de electrones desde el sólido reducido hasta el sólido dopado con hierro. Adicionalmente, las especies superficiales de hierro (según lo observado por la espectroscopia Mössbauer, presentada en la parte II) pueden actuar como “scavengers” de los electrones fotogenerados para favorecer la reducción de Fe (III) a Fe (II). Presentándose entonces distintos mecanismos para la separación de cargas apoyados en evidencias obtenidas por las distintas caracterizaciones llevadas a cabo:

1. La transferencia de electrones desde la banda de conducción del semiconductor hacia el soporte de carbón a través de los bordes de grano.
2. La transferencia de electrones desde la banda de conducción del sólido reducido hacia la banda E_g del hierro localizada por debajo de la banda de conducción del TiO₂, y
3. La transferencia de electrones de la banda de conducción del sólido dopado con hierro hacia especies de hierro superficial que reaccionan para reducirse a Fe (II).

Además, la presencia de especies reducidas de titanio en la superficie del material reducido promueve la adsorción de especies capaces de reaccionar con los fotohuecos o fotoelectrones, tales como las moléculas

de H₂O adsorbidas y/o las moléculas del contaminante cuya adsorción se ve favorecida por el soporte. En la Figura 3-77 es una representación de los mecanismos propuestos para la transferencia de carga dentro del sistema MM/TiO₂-C.

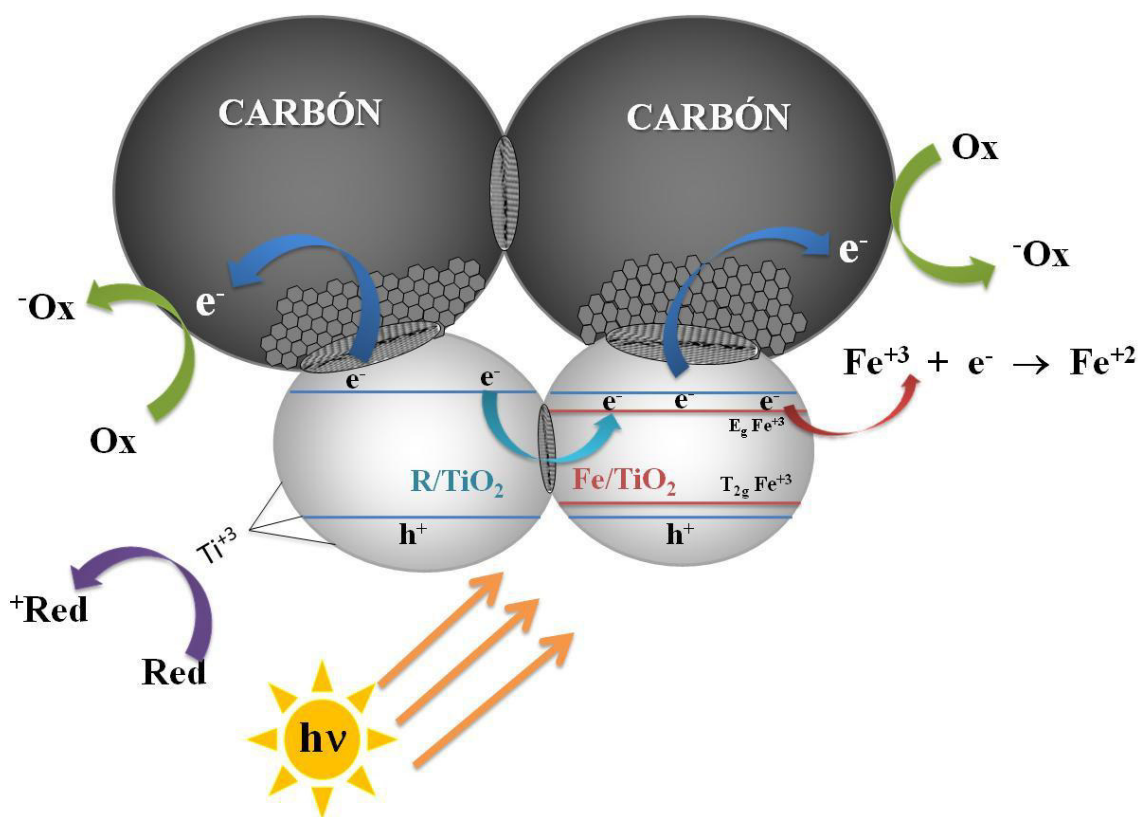


Figura 3-77. Esquema de los mecanismos de transferencia de carga ocurridos en el sólido MM-TiO₂-C.

Otra ventaja asociada a la presencia de carbón en los materiales, resulta de la actividad del sólido en función del contenido de TiO₂ presente. En este sentido, la tabla 3-17 refleja la cantidad de moles convertidos de fenol por gramos de TiO₂ presentes en la reacción. La actividad del fotocatalizador MM/TiO₂-C en términos de la masa de TiO₂ presente es 100 veces superior a la actividad de los otros materiales. Esto puede justificarse por la mayor capacidad de adsorción del soporte en función de su naturaleza química y área específica. Recordando los estudios de FT-IR mostraron la naturaleza escasamente hidrofílica de las esferas de carbón, que podría traducirse en una mejor adsorción del contaminante.

Tabla 3-17. Moles convertidos de fenol en función de la masa del TiO₂.

| Fotocatalizador | % Conversión ^a | Contenido de TiO ₂ (% m/m) | moles convertidos de fenol/ masa de TiO ₂ (mol fenol/gTiO ₂ ^b) |
|---------------------------------------|---------------------------|--|--|
| MM/TiO ₂ | 40 | 100 | 2,0*10 ⁻⁴ |
| MM/TiO ₂ -SiO ₂ | 29 | 72,3 | 2,1*10 ⁻⁴ |
| MM/TiO ₂ -C | 44 | 1,4 | 1,6*10 ⁻² |

^a Se restó la conversión por fotólisis (15%).

^b La masa de TiO₂ se obtuvo calculando el porcentaje de TiO₂ en la masa de catalizador empleado por reacción (~250mg).

En vista a las distintas ventajas ofrecidas por el material soportado sobre las esferas de carbón se empleó este sólido en la degradación de una mezcla de fenoles aprovechando la luz solar. Las reacciones fueron llevadas a cabo en las horas de mayor incidencia solar, entre 11:00 a.m. y 3:00p.m., de forma tal de aprovechar al máximo la intensidad luminosa. Como se puede observar en la Figura 3-76, el porcentaje de degradación llegó al 88%, luego de dos horas de tratamiento. El resultado muestra de forma clara la efectividad del fotocatalizador seleccionado en el tratamiento de aguas residuales con mezclas de compuestos fenólicos. En este sentido, una vez establecidas las características de este material, es posible considerar su viabilidad técnica para ser empleado en mayores cargas tanto en volumen como en materia orgánica. De las ventajas asociadas al uso de este sólido se puede distinguir: la capacidad de absorción en la región de luz visible, la mayor actividad por masa de semiconductor y la facilidad de recuperación para su uso con mayores cargas volumétricas.

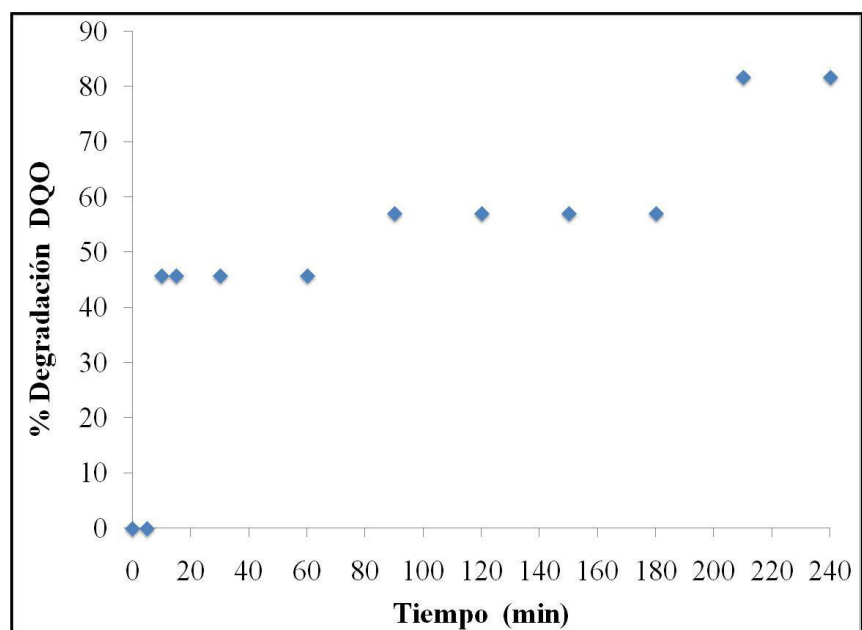


Figura 3-76. Conversión de una mezcla de fenoles con un DQO inicial de 80ppm bajo luz solar realizada el 22-09-2013 en un horario comprendido entre las 11:40 a.m. y las 3:40 p.m. Composición inicial: 15ppm de fenol, 15 ppm de 2NP y 15ppm de PCOC, Volumen de solución: 20L, Concentración de catalizador: 1000 ppm del sólido MM/TiO₂-C.

3.17. Conclusiones: Nanopartículas de TiO₂ co-dopado soportadas en sólidos fotónicos

De las discusiones realizadas se derivan las siguientes conclusiones relacionadas a la combinación de las nanopartículas co-dopadas de TiO₂ con los soportes escogidos:

❖ El método SFB permite obtener esferas de SiO₂ con una distribución homogénea en el tamaño de partículas. Su recubrimiento por nanopartículas de TiO₂ y su posterior dopaje generó un material co-dopado que mantuvo la morfología esférica. Estas modificaciones permitieron que el fotocatalizador presentara una fuerte absorción en el UV cercano que se tradujo en una disminución del salto de banda del TiO₂ en aproximadamente un 20%, incrementando la actividad fotocatalítica. Esta mejora se asoció a una transferencia efectiva de los portadores de carga a través de los bordes de grano existentes en el material. En estos sistemas, la fotoactividad fue similar a la del sólido no co-dopado, siendo atribuido a dos factores: (i) las especies de hierro penetran la matriz del sólido actuando como centros de recombinación de cargas, y (ii) la reducción en atmósfera de hidrógeno pudo causar una fuerte deshidroxilación de la superficie, disminuyendo la capacidad de dispersión en agua del sólido y afectando por tanto la conversión del contaminante.

❖ La descomposición hidrotérmica de la glucosa generó esferas de carbón mesoporosas con alta área específica y una naturaleza hidrofóbica. Al incorporar las nanopartículas de TiO₂ ocurre una disminución del área de ~50%, debido a la formación un recubrimiento uniforme sobre las esferas. Las imágenes de MEB revelaron que el recubrimiento se pierde por causa de los tratamientos térmicos. El material resultante está conformado, por pequeñas “islas” de TiO₂ soportadas en las esferas y partículas cristalinas de TiO₂ de mayor tamaño segregadas del soporte. Las pruebas fotocatalíticas demostraron una evidente mejora en la fotoactividad del semiconductor que pudo ser relacionada a la naturaleza del soporte. Este soporte favorece la adsorción de las moléculas del contaminante permitiendo una mayor degradación en función de la masa de TiO₂. Igualmente, se vió favorecida la transferencia de cargas desde la banda de conducción del semiconductor gracias a la deslocalización de las mismas por la estructura tipo grafítica del soporte. Se propone que la generación de un gradiente de energía en los bordes de grano presentes en la interfase TiO₂-carbón facilita dicha transferencia.

3.18. Bibliografía de la parte III: Nanopartículas de TiO₂ co-dopado soportadas en sólidos fotónicos

- [1] Blanco Montes, A. Cristales fotónicos ópalo-semiconductor. Memoria presentada para optar al Grado de Doctor en Ciencias Físicas. Universidad Autónoma de Madrid. 2001
- [2] Joannopoulos, J. Photonics Crystals, Molding the flow of light, 2^o Ed. Princeton University Press, 2008. Pág, 94.
- [3] Purcell, E.M. Phys. Rev. 69, 681 (1946).
- [4] Aleshyna, M.; Sivakumar, S.; Venkataramanan, M.; Brolo, A.; van Veggel, F. J. Phys. Chem. C 111 (2007) 4047-4051.
- [5] Jennifer I. L. Chen, Georg von Freymann, Sung Yeun Choi, Vladimir Kitaev, and Geoffrey A. Ozin Advanced Materials 18 (2006) 1915–1919.
- [6] <http://www.physics.utoronto.ca/~john/john/PBG.pdf>. Consultada en Julio de 2013.
- [7] Anderson, C.; Bard, A. *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 9882-9885.
- [8] Han, T.; Liu, X.; Song, Z. *Optoelectronics and advanced materials – rapid communications* 5, 4 (2011) 407 – 409.
- [9] Mahyar, A.; Behnajady, M.; Modirshahla, N. *Indian Journal of Chemistry* 49A (2010) 1593-1600 ,.
- [10] Kumar, D.; Shyla J. ; Xavier, F. *Applied Nanoscience* 2 (2012) 429-436
- [11] Carreño, N.; García, I.; Carreño, L.; Nunes, M.; Leite, E.; Fajardo, H.; Probst, L. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008) 1897–1904.
- [12] Wang, D.; Jia, L.; Wu, X.; Lu, L.; Xu, W. *Nanoscale* 4 (2012) 576-584.
- [13] Zhuang, J.; Tian, Q.; Zhou, H.; Liu, Q.; Liu P.; Zhong, H. *Journal of Materials chemistry* 22 (2012) 1036-7042 .
- [14] Tryba, B. *Journal of Photoenergy* 2008, Article ID 721824
- [15] Ismail, I.; Zikry, A.; Sharaf. M. *Journal of American Science* 6 (2010) 985-989.

- [16] Mi, Y.; Hu, W.; Dan, Y.; Liu, Y. *Materials Letters* 62 (2008) 1194-1196.
- [17] Míguez García, H. Los ópalos artificiales como cristales fotónicos Memoria presentada para optar al grado de doctor en ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. 2000
- [18] Sirimahachai U.; Ndiege N; Chandrasekharan R.; Wongnawa S.; Shannon M. *Journal Sol-Gel Science Technology* 56 (2010) 53–60
- [19] Atkins, D.; Kekicheff, P.; Spalla, O. *Journal of Colloid Interface Science* 188 (1997) 234-238.
- [20] Jolivet J.P. De la solution à l'oxyde. CNRS Éditions. Paris- Francia. 1994. pp 280.
- [21] Balachandran K.; Venkatesh, R.; Sivaraj, R. *International Journal of Engineering Science and Technology* 2, 8 (2010) 3695-3700.
- [22] Kumar, D.A.; Merline, J.; Francis, S.; Xavier, P. *Applied Nanoscience* 2 (2012) 429–436.
- [23] Diebold, U. *Surface Science Reports* 48 (2003) 53-219.
- [24] Anderson, C.; Bard, A. *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 9882-9885.
- [25] Mahyar, A.; Behnajady, M; Modirshahla, N. *Indian Journal of Chemistry* 49A (2010) 1593-1600.
- [26] Milchi, A.; Janitabar, S.; Rasouli, S. *Materials Sciences and Applications* 2 (2011) 476-480.
- [27] Guo, N.; Liang, Y.; Lan, L.; Liu, G.; Ji, S.; Gan, H.; Zou, X. *Applied Surface Science* (2014) <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.136>
- [28] Chen, J.; Yang, M. *Journal of the American Ceramic Society* 94, 10 (2011) 3547–3551.
- [29] Park, Y.; Kim, W.; Monllor-Satoca, D.; Tachikawa, T.; Majima, T.; Choi, W. *Journal of Physical Chemistry Letters* 4 (2013) 189–194.
- [30] Nowotny, J.; Bak, T.; Burg, T.; Nowotny, M.K.; Sheppard, L.R. *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 9769-9778.
- [31] Bak, T.; Nowotny, J.; Nowotny, M.K.; Sheppard, L.R. *Journal of Australian Ceramic Society* 43, 1 (2007) 49-55.

- [32] Nakade S., Saito Y., Kubo W., Kitamura T., Wada Y., Yanagida S. *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 8607-8611.
- [33] Mohamed, H.; Bahnemann, D. *Applied Catalysis B: Environmental* 128 (2012) 91-104.
- [34] Isamil, A.; Bahnemann, D.; Bannat, I.; Wark, M. *Journal of Physical Chemistry* 113 (2009) 7429-7435.
- [35] Wang, C; Pagel, R.; Dohrmann, J.; Bahnemann, D. *Comptes Rendus Chimie* 9 (2006) 761-773.
- [36] Lejcek, P. *Grain Boundary segregation in metals*. Springer (2010) pp 22. Disponible en: <http://www.springer.com/978-3-642-12504-1>, Consultado en Marzo 2014.
- [37] Bo Yoo, J.; Jin Yoo, H.; Wook Lim, B.; Hyuk Lee, K.; Hyun Kim, M.; Kang, D.; Hwi Hur, N. *ChemSusChem* 5 (2012) 2334 – 2340.
- [38] Li, Z.; Yao Xu B.; Wu, D.; Sun, Y. *Journal of Materials Science* 40 (2005) 3939 – 3943.
- [39] Neatu, S.; Pa[^]rvulescu, V.; Epure, G.; Petrea, N.; Somoghi, V.; Ricchiardi, G.; Bordiga, S.; Zecchina, A. *Applied Catalysis B: Environmental* 91 (2009) 546–553.
- [40] Sun, X.; Li, Y. *Angewandte Chemistry International Edition* 43 (2004) 497-601.
- [41] Sakaki, T.; Shibata, M.; Miki, T.; Hirose, H.; Hayashi, N. *Bioresource Technology* 58 (1996) 197-202.
- [42] Cao L., Yang S., Wang X., Luo P, Liu J., Sahu S., Liu Y., Sun Y. *Theranostics* 3 (2012) 295-301.
- [43] Li H., He X., Liu Y., Huang H., Lian S., Lee S., Kang Z. *Carbon* 49 (2011) 605–609.
- [44] Palashuddin M., Jaiswa A., Paul A., Ghosh S., Chattopadhyay *Scientific Reports* 2, 383 (2012) 1-5.
- [45] Fernández, Leticia. *Fotodegradación oxidativa del fenol con catalizadores TiO₂-C. Análisis de la respuesta fotoquímica de la fase carbonosa*. Memoria presentada para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales. Universidad de Oviedo, España. 2012
- [46] Z huang J., Tian Q., Zhou H., Liu Q. Liu P., Zhong H. *Materials Chemistry* 22 (2012) 7036-7042.
- [47] Di Valentin, C., Pacchioni G., Selloni A. *Chemistry of materials* 17 (2005) 6656-6665.

- [48] Matos J., Chovelon J-M., Cordero T., Ferronato C. *The Open Environmental Engineering Journal*, 2 (2009) 21-29.
- [49] Toyoda M., Tryba B., Kojin F. *Advanced Science Technology* 46 (2006) 180–187.
- [50] Matos J., Laine J., Hermann J-M. *Applied Catalysis B: Environmental* 18, 3–4 (1998) 281-291.
- [51] Matos J., García E., Palmisano L., García A. Marci G. *Applied Catalysis B: Environmental* 99, 1–2 (2010) 170-180.
- [52] Cordero T., Chovelon J-M., Duchamp C., Ferronato C., Matos J. *Applied Catalysis B: Environmental* 73, 3–4 (2007) 227-235.
- [53] Cordero T., Duchamp C., Chovelon J-M., Ferronato C., Matos J. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 191, 2–3 (2007) 122-131.
- [54] Hermann J-M., Matos, J., Disdier J., Guillard C., Laine J., Malato S., Blanco J. *Catalysis Today* 54,, 2–3 (1999) 255-265.
- [55] Hannay, N.B. *Química del estado sólido*. Editorial alhambra, S.A. España. 1971. Pp. 72-73.
- [56] Velo I., López J., Sánchez M., Rivera J. *Boletín del Grupo Español Carbón*. 31 (2014) 13-17.
- [57] Fernández L., Ania C. *Boletín del Grupo Español Carbón*. 31 (2014) 25-31.

CAPÍTULO 4

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ingeniería
Doctorado en Ciencias de la Ingeniería

[CONCLUSIONES]

- ❖ La mezcla mecánica entre partículas de TiO_2 dopadas con hierro y TiO_2 reducido, permitió obtener un sólido co-dopado eficiente en la degradación de distintos fenoles tanto a escala laboratorio como a escala banco. Se puede sugerir que la mayor actividad presentada por este material en comparación con los obtenidos por dopajes consecutivos se encuentra relacionada con la transferencia de electrones desde el material reducido hasta los estados energéticos intermedios en el salto de banda del TiO_2 introducidos por el hierro. Adicionalmente, la reducción del material proporciona sitios de adsorción en las vacancias originadas por el tratamiento, favoreciendo la generación de radicales oxidantes así como la adsorción de los contaminantes.

- ❖ La obtención de nanopartículas del TiO_2 para su posterior incorporación a los sólidos fotónicos, se vio favorecida al trabajar por la vía sol-gel. Las nanopartículas de rutilo resultantes presentaron mayor actividad cuando se impregnaron con la sal de hierro y se calcinaron a menores temperaturas, esto debido a la presencia de hierro (III) superficial que al reducirse a especies de hierro (II) por reacción con los electrones foto-generados favorecen la separación de cargas en el material, aumentando así su fotoactividad.

- ❖ Los resultados encontrados al incorporar las nanopartículas de TiO_2 co-dopado a los soportes de sílice y carbón indicaron que un mecanismo de transferencia de cargas a través de los bordes de grano existentes en las interfases podría explicar las mayores conversiones encontradas hacia la fotodegradación de fenol, viéndose más favorecida la incorporación en las esferas de carbón debido a una mayor capacidad para transferir los foto-electrones generados en su estructura. Este soporte además, favorece una mayor adsorción de las moléculas del contaminante por su naturaleza hidrofóbica y mayor área específica. En el sólido MM/ TiO_2 -C se pueden distinguir entonces tres tipos de transferencias de carga que permiten aumentar la separación del par redox: (i) La transferencia de electrones desde la banda de conducción del semiconductor hacia el soporte de carbón a través de los bordes de grano. (ii) La transferencia de electrones desde la banda de conducción del sólido reducido hacia la banda E_g del hierro localizada por debajo de la banda de conducción del TiO_2 , y (iii) La transferencia de electrones de la banda de conducción del sólido dopado con hierro hacia especies de hierro superficial que reaccionan para reducirse a Fe (II).

- ❖ El efecto sinérgico evidenciado en todos los sólidos co-dopados, puede ser explicado entonces por la transferencia de electrones desde la banda de conducción del sólido reducido hacia la banda E_g del hierro localizada por debajo de la banda de conducción del TiO_2 en el sólido dopado con hierro.

- ❖ Las altas conversiones obtenidas en las pruebas realizadas a escala banco empleando luz solar sin necesidad de emplear un concentrador solar revelan el gran potencial de los materiales preparados para degradar cargas de contaminantes de mayor magnitud. Adicionalmente, la sencilla recuperación del material MM/ TiO_2 -C garantiza que el tratamiento a mayores escalas no requiera de procesos complejos adicionales para separar el fotocatalizador del agua tratada.

CAPITULO 5

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ingeniería
Doctorado en Ciencias de la Ingeniería

[APÉNDICES]

Apéndice 1.

Cálculo de los porcentajes en masa para la formación de la monocapa sobre el TiO₂ anatasa.

Considerando la formación de una capa de átomos del elemento dopante (con una morfología esférica) sobre la superficie del óxido de titanio, se calcula el número de átomos requeridos para cubrir completamente la superficie por gramo de soporte a partir de la relación entre las áreas. Se consideró un valor de área específica (A.E.) de 50 m²/g para el TiO₂. El área del metal, se tomó como el área de una esfera ($4\pi r^2$), siendo r el valor de radio atómico reportado para cada elemento. A partir de esta relación, se aplican los factores estequiométricos necesarios para obtener los porcentajes en masa de las distintas especies del metal según el valor que se desea expresar (% masa del metal, % masa del óxido metálico, % mol del metal y % masa de la sal metálica empleada).

Por ejemplo, el porcentaje en masa de sal, requerido experimentalmente, se determinó por la siguiente relación:

$$\% \text{ masa de la sal} = \frac{A, E, (TiO_2)}{4\pi r^2} * \frac{1}{6,02310^{23}} * \frac{mol(metal)}{mol(sal)} * MM(sal) * 100$$

Cálculo tipo para el Fe(NO₃)₃*9H₂O:

$$\% \text{ masa de hierro} = \frac{50}{4\pi(1,16^{-10})^2} * \frac{1}{6,02310^{23}} * \frac{1}{1} * 242 * 100 = 11,9\%$$

En la siguiente tabla se reportan los porcentajes empleados para cada elemento dopante, incluyendo los no metales de los ácidos oxácidos respectivos empleados durante el tratamiento reductivo.

Tabla A-1. Porcentajes en peso de las especies metálicas para los distintos dopantes.

| Elemento | radio atómico (m) | MMsal (g/mol) | % masa sal | MMóxido (g/mol) | % masa óxido | MAmetal (g/mol) | % masa metal | % atómico | % mol |
|----------|---------------------|---------------|------------|-----------------|--------------|-----------------|--------------|-----------|-------|
| Sr | 1,92 ⁻¹⁰ | 266,62 | 4,8 | 103,61 | 1,9 | 87,62 | 1,6 | 1 | 0,02 |
| Ba | 1,98 ⁻¹⁰ | 255,34 | 4,3 | 153,33 | 2,6 | 137,33 | 2,3 | 1 | 0,02 |

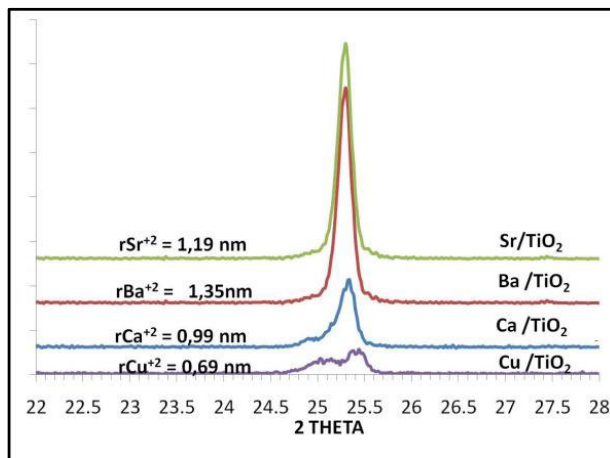
| | | | | | | | | | |
|----|--------------|---------|------|--------|-----|--------|-----|---|------|
| V | $1,32^{-10}$ | 370,94 | 14,1 | 181,83 | 6,9 | 50,94 | 1,9 | 3 | 0,04 |
| Nb | $1,34^{-10}$ | 393,05 | 14,5 | 265,75 | 9,8 | 92,90 | 3,4 | 3 | 0,04 |
| Mo | $1,29^{-10}$ | 1235,86 | 7,0 | 143,87 | 5,7 | 95,94 | 3,8 | 3 | 0,04 |
| Ca | $1,74^{-10}$ | 236,15 | 5,2 | 56,0 | 1,2 | 40,08 | 0,9 | 2 | 0,02 |
| Cu | $1,17^{-10}$ | 232,15 | 11,2 | 79,5 | 3,8 | 63,55 | 3,1 | 4 | 0,05 |
| Ce | $1,65^{-10}$ | 584,23 | 14,2 | 172,0 | 4,2 | 140,12 | 3,4 | 2 | 0,02 |
| W | $1,30^{-10}$ | 249,84 | 9,8 | 247,8 | 9,7 | 183,84 | 7,2 | 3 | 0,04 |
| Fe | $1,16^{-10}$ | 242,00 | 11,9 | 104,0 | 5,1 | 55,54 | 2,7 | 4 | 0,05 |
| B | $9,80^{-11}$ | 61,83 | 4,3 | | | 10,81 | 0,7 | 6 | 0,07 |
| S | $1,27^{-10}$ | 76,12 | 3,1 | | | 32,06 | 1,3 | 3 | 0,04 |
| N | $9,20^{-11}$ | 60,06 | 4,7 | | | 14,01 | 1,1 | 6 | 0,08 |
| P | $1,28^{-10}$ | 97,97 | 4,0 | | | 30,97 | 1,2 | 3 | 0,04 |

MM = Masa Molecular, MA = Masa Atómica

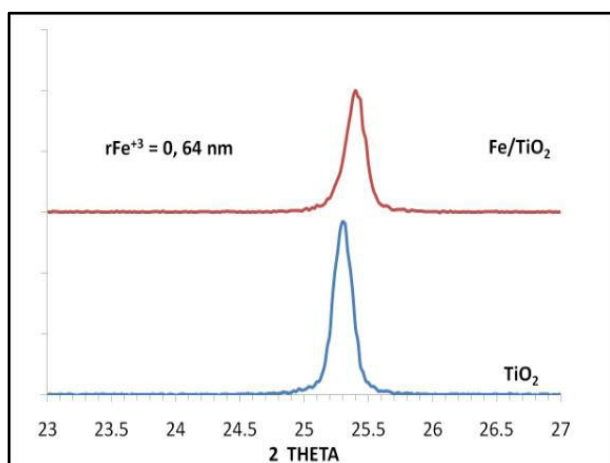
Apéndice 2.

Corrimiento en la señal (101) de la anatasa en los difractogramas de DRX de los catalizadores M/TiO₂ y NM/TiO₂.**TiO₂ dopado con iones de carga iónica +2:**

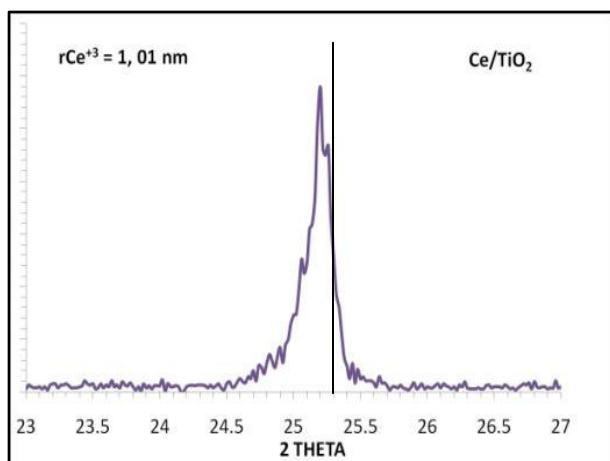
En el caso de los catalizadores dopados con Ca⁺² y el Cu⁺², se puede notar la gran modificación de la señal (101). La presencia de “hombros” a menores ángulos son una evidencia de la penetración de estas especies en la estructura cristalina.

**TiO₂ dopado con iones de carga iónica +3:**

El dopaje con hierro revela un corrimiento de la señal a mayores ángulos (2θ) asociado a la deformación de la estructura cristalina de la anatasa.

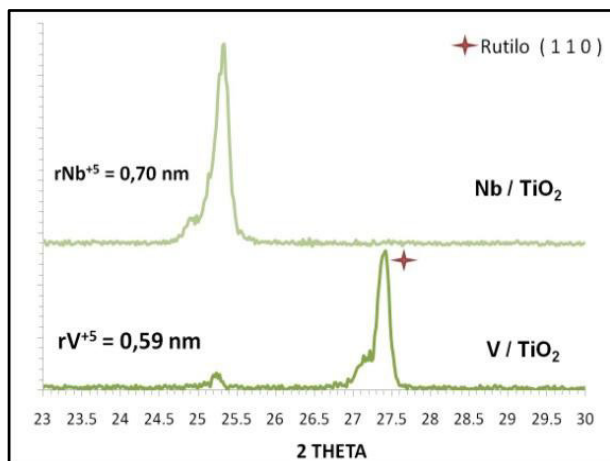
**TiO₂ dopado con iones de carga iónica +4:**

En este caso, resulta interesante la deformación de la señal u el ligero corrimiento a menores ángulos. Sugiriendo que el Ce⁺⁴, a pesar de presentar un radio iónico muy superior al del Ti⁺⁴, es capaz de provocar ciertas deformaciones de la red. Esto podría deberse a la generación de vacancias aniónicas en la estructura.

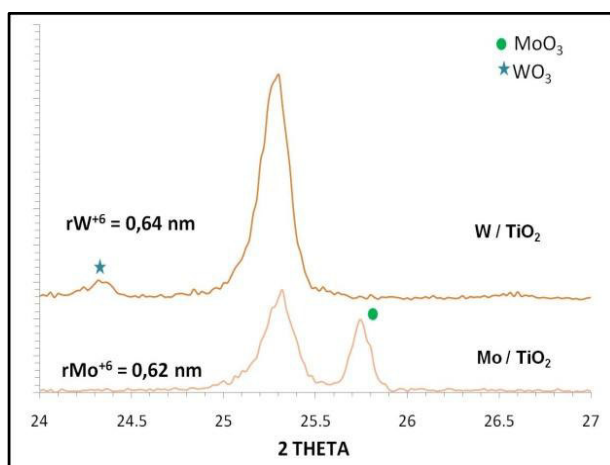


TiO₂ dopado con iones de carga iónica +5:

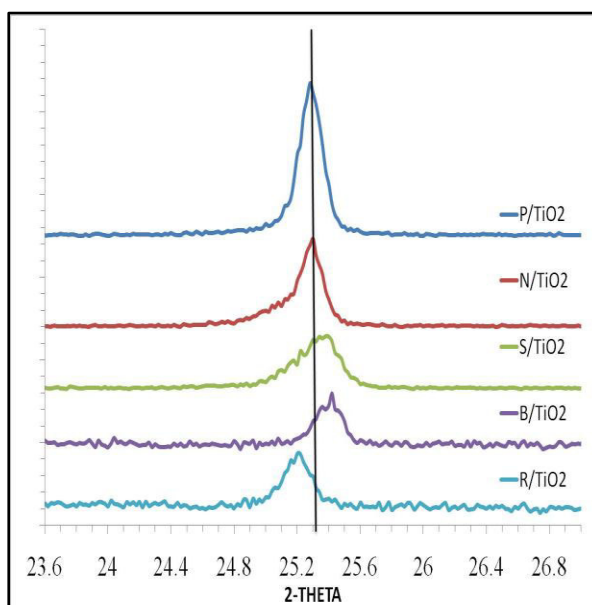
Los cationes de carga superiores a la del Ti⁴⁺, si bien no son capaces de sustituirlo en la estructura, pueden ocupar posiciones intersticiales por su menor radio iónico afectando marcadamente la transición de fases. En el caso del dopaje con vanadio, en este caso se logró disminuir la temperatura de transición anatasa ↔ rutilo desde 800 hasta 500 °C.

**TiO₂ dopado con iones de carga iónica +6:**

Los iones estudiados en este grupo, muestran una gran tendencia a formar especies cristalinas de gran tamaño fuertemente ancladas en la superficie. Se puede observar la presencia de WO₃ y MoO₃.

**TiO₂ reducido y pre-tratado con ácidos inorgánicos:**

Como es de esperarse, en el sólido R/TiO₂ hay un corrimiento a menores ángulos (2θ) asociado a la deformación de la estructura por la aparición de vacancias. En el caso del pre-tratamiento con los ácidos: bórico y sulfúrico, el corrimiento fue a mayores ángulos. Mientras que, en los sólidos P/TiO₂ y N/TiO₂ la señal (101) aparece en la misma posición que el TiO₂ de partida. En todos los casos se puede evidenciar un ensanchamiento de la señal.



Apéndice 3.

Medidas de Irradiancia en el Simulador Solar.

El simulador solar construido emplea una lámpara halógena, debido a que su emisión es comparable con la emisión solar. En este sentido, se midió la Irradiancia en el UV (con el máximo centrado en 365nm) y en el Visible (con el máximo centrado en 550nm) de tres lámparas halógenas con diferente potencia luminosa. En la Figura A-1 se puede observar que el componente UV de estas lámparas es inferior con al componente visible. En función del valor de Irradiancia medido se escogió como fuente de emisión la lámpara de 150 W, ya que su Irradiancia promedio en el visible es comparable a la de las lámparas de luz negra empleadas para la optimización del reactor solar (véase más adelante).

Valores de Irradiancia medidos en distintas lámparas halógenas

| | Irradiancia (mW/cm ²) | |
|-------|--------------------------------------|-----|
| | UV | Vis |
| 150 W | 16 | 28 |
| 300 W | 40 | 65 |
| 500 W | 40 | 105 |

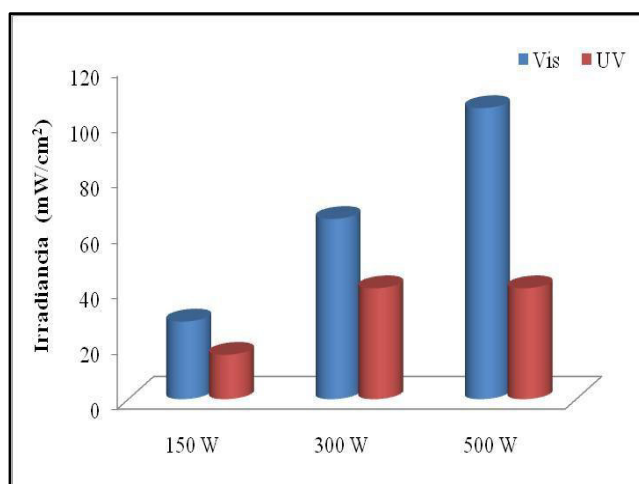


Figura A-1. Irradiancia de distintas lámparas halógenas incorporadas al simulador solar.

Apéndice 4.

Variación de la Conversión en función del tiempo de los ensayos catalíticos realizados en el simulador solar.

Se presentan a continuación los porcentajes de conversión en función del tiempo determinados para las pruebas catalíticas llevadas a cabo en el simulador solar. Los valores se agruparan según las pruebas realizadas,.

a. % Conversión para la degradación de fenol con los sistemas Metal-TiO₂:

| <i>Tiempo</i> | <i>fotólisis</i> | % Conversión | | | | | | | | | | |
|---------------|------------------|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|----------|
| | | <i>TiO₂</i> | <i>Ca</i> | <i>Sr</i> | <i>Ba</i> | <i>Cu</i> | <i>Ce</i> | <i>Fe</i> | <i>Nb</i> | <i>V</i> | <i>Mo</i> | <i>W</i> |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 | 10 | 10 | 8 | 10 | 0 |
| 10 | 9 | 7 | 6 | 0 | 11 | 0 | 5 | 10 | 10 | 8 | 10 | 0 |
| 15 | 9 | 7 | 6 | 2 | 11 | 6 | 5 | 10 | 10 | 8 | 10 | 5 |
| 30 | 9 | 9 | 10 | 6 | 11 | 15 | 12 | 22 | 10 | 12 | 13 | 5 |
| 360 | 17 | 14 | 10 | 6 | 19 | 15 | 12 | 22 | 12 | 12 | 13 | 8 |
| 90 | 17 | 14 | 24 | 14 | 19 | 23 | 12 | 35 | 17 | 16 | 17 | 9 |
| 120 | 17 | 14 | 24 | 22 | 25 | 28 | 15 | 35 | 20 | 21 | 17 | 10 |

b. % Conversión para la degradación de fenol con los sistemas No Metal-TiO₂:

| <i>Tiempo</i> | <i>Reducido</i> | % Conversión | | | |
|---------------|-----------------|--------------|----------|----------|----------|
| | | <i>B</i> | <i>S</i> | <i>N</i> | <i>P</i> |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 9 | 0 | 2 | 5 | 0 |
| 10 | 9 | 14 | 2 | 5 | 0 |
| 15 | 9 | 14 | 6 | 17 | 0 |
| 30 | 9 | 14 | 14 | 31 | 7 |
| 360 | 13 | 14 | 14 | 31 | 10 |
| 90 | 20 | 14 | 16 | 31 | 10 |
| 120 | 22 | 14 | 16 | 31 | 10 |

c. % Conversión para la degradación de fenol con los sistemas TiO_2 co-dopado:

| % Conversión | | | |
|--------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| Tiempo | NFe/ TiO_2 | FeN/ TiO_2 | MM/ TiO_2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0 | 12 | 0 |
| 10 | 4 | 12 | 19 |
| 15 | 4 | 21 | 19 |
| 30 | 4 | 21 | 19 |
| 360 | 10 | 23 | 29 |
| 90 | 20 | 23 | 31 |
| 120 | 20 | 23 | 55 |

d. % Conversión para la degradación de fenol con el sólido MM- TiO_2 en comparación con la fotólisis y el TiO_2 puro:

| % Conversión | | | |
|--------------|-----------|----------------|--------------------|
| Tiempo (min) | fotólisis | TiO_2 | MM/ TiO_2 |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 2 | 2 | 0 |
| 10 | 9 | 7 | 19 |
| 15 | 9 | 7 | 19 |
| 30 | 9 | 9 | 19 |
| 60 | 17 | 14 | 29 |
| 90 | 17 | 14 | 31 |
| 120 | 17 | 14 | 55 |

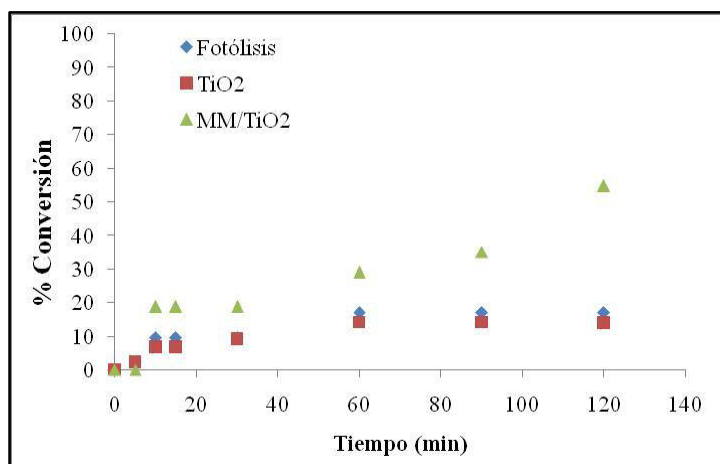


Figura A-2. Variación de la conversión de fenol en función del tiempo para el catalizador MM/ TiO_2 en comparación con el TiO_2 puro y la fotólisis.

- e. % Conversión para la degradación de para-cloro-orto-fenol con el sólido MM-TiO₂ en comparación con la fotólisis y el TiO₂ puro:

| Tiempo (min) | % Conversión | | |
|--------------|------------------|------------------------|---------------------------|
| | <i>fotólisis</i> | <i>TiO₂</i> | <i>MM/TiO₂</i> |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 6 | 16 | 36 |
| 15 | 6 | 16 | 92 |
| 30 | 6 | 16 | 92 |
| 60 | 9 | 65 | 92 |
| 90 | 14 | 65 | 100 |
| 120 | 14 | 65 | 100 |

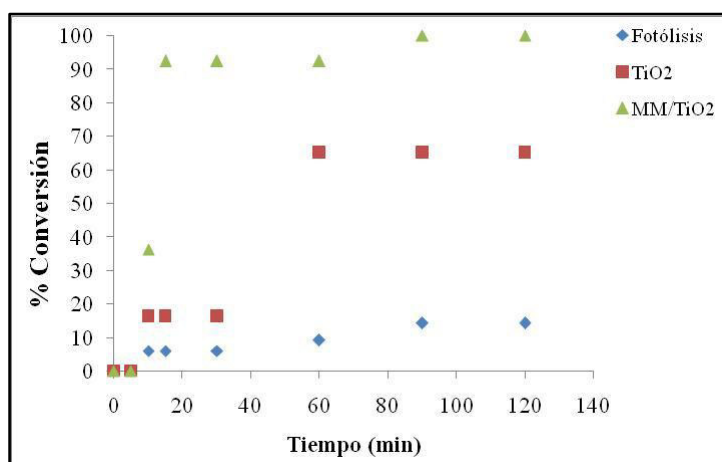


Figura A-3. Variación de la conversión de p-cloro-o-fenol en función del tiempo para el catalizador MM/TiO₂ en comparación con el TiO₂ puro y la fotólisis.

- f. % Conversión para la degradación de 2-nitrofenol con el sólido MM-TiO₂ en comparación con la fotólisis y el TiO₂ puro:

| Tiempo (min) | % Conversión | | |
|--------------|------------------|------------------------|---------------------------|
| | <i>fotólisis</i> | <i>TiO₂</i> | <i>MM/TiO₂</i> |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 7 | 14 | 95 |

| | | | |
|-----|----|----|-----|
| 10 | 7 | 14 | 95 |
| 15 | 4 | 14 | 95 |
| 30 | 23 | 33 | 100 |
| 60 | 32 | 38 | 100 |
| 90 | 55 | 43 | 100 |
| 120 | 73 | 50 | 100 |

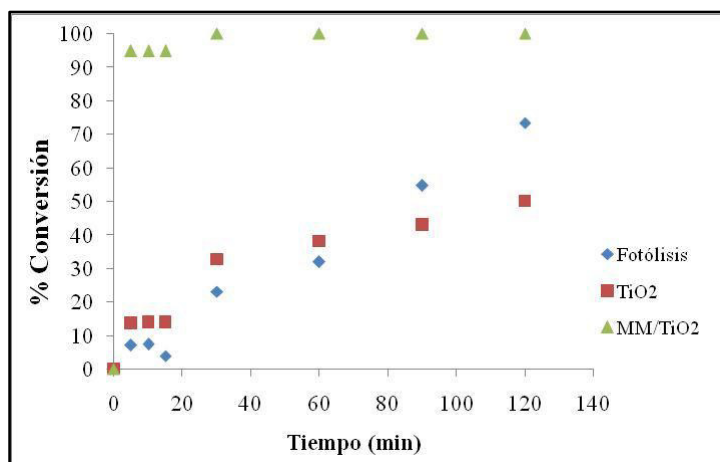


Figura A-4. Variación de la conversión de 2-nitrofenol en función del tiempo para el catalizador MM/TiO₂ en comparación con el TiO₂ puro y la fotólisis.

g. % Conversión para la degradación de fenol con los sistemas TiO₂-SiO₂:

| Tiempo | % Conversión | | | | | |
|--------|------------------|------------------|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| | SiO ₂ | TiO ₂ | TiO ₂ -SiO ₂ | Fe/TiO ₂ -SiO ₂ | R/TiO ₂ -SiO ₂ | MM-TiO ₂ -SiO ₂ |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0 | 6 | 13 | 13 | 16 | 21 |
| 10 | 0 | 6 | 13 | 15 | 16 | 21 |
| 15 | 2 | 6 | 29 | 15 | 23 | 21 |
| 30 | 2 | 6 | 29 | 15 | 23 | 25 |
| 60 | 3 | 7 | 29 | 15 | 23 | 35 |
| 90 | 3 | 8 | 47 | 45 | 32 | 35 |
| 120 | 4 | 14 | 47 | 45 | 32 | 44 |

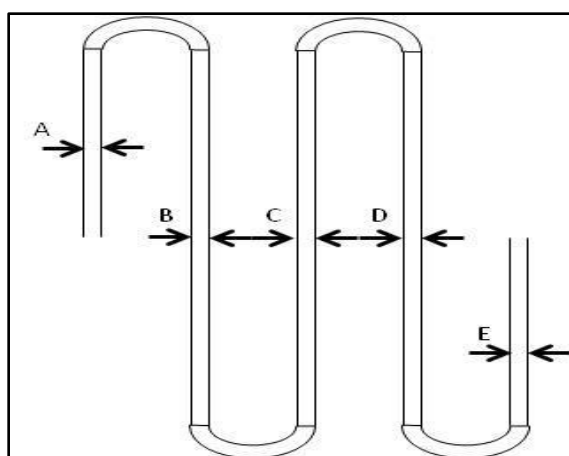
h. % Conversión para la degradación de fenol con los sistemas $\text{TiO}_2\text{-C}$:

| Tiempo | % Conversión | | | | | |
|--------|--------------|------------------------|--------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| | <i>C</i> | <i>TiO₂</i> | <i>TiO₂-C</i> | <i>Fe/TiO₂-C</i> | <i>R/TiO₂-C</i> | <i>MM-TiO₂-C</i> |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 5 | 0 | 15 | 0 | 0 | 6 |
| 10 | 10 | 20 | 15 | 8 | 8 | 6 |
| 15 | 15 | 20 | 18 | 17 | 8 | 6 |
| 30 | 30 | 20 | 27 | 17 | 34 | 29 |
| 60 | 60 | 20 | 27 | 17 | 44 | 29 |
| 90 | 90 | 20 | 33 | 27 | 44 | 51 |
| 120 | 120 | 20 | 37 | 41 | 44 | 59 |

Apéndice 5.

Medidas de Irradiancia y evaluación del Reactor Solar.

Para los experimentos de evaluación del reactor se estableció la masa de catalizador que sería empleada en las reacciones y se varió la concentración de fenol, siendo esta la molécula sonda para la comparación de todos los sistemas catalíticos preparados. Las reacciones se llevaron a cabo con lámparas fluorescentes de luz negra cuya Irradiancia se determinó experimentalmente en la superficie del reactor empleando los radiómetros adecuados para la componente UV y la componente Visible. La figura A-5 muestra las zonas del reactor donde se realizaron las mediciones de Irradiancia, así como los valores medidos de Irradiancia para las lámparas de luz negra.



Esquema del reactor solar indicando los puntos de medición de la Irradiancia con los radiómetros. La distancia de medición es de 0,1 m; los valores presentados en la tabla resultan del promedio de medición en ambos lados de cada tubo de vidrio.

Irradiancia de las lámparas halógenas de luz negra en el reactor solar.

| zona del reactor | Irradiancia (mW/cm ²) | |
|------------------|-----------------------------------|-------|
| | UV | Vis |
| A | 0,12 | 10,37 |
| B | 0,16 | 13,58 |
| C | 0,26 | 13,51 |
| D | 0,17 | 14,09 |
| E | 0,11 | 10,88 |

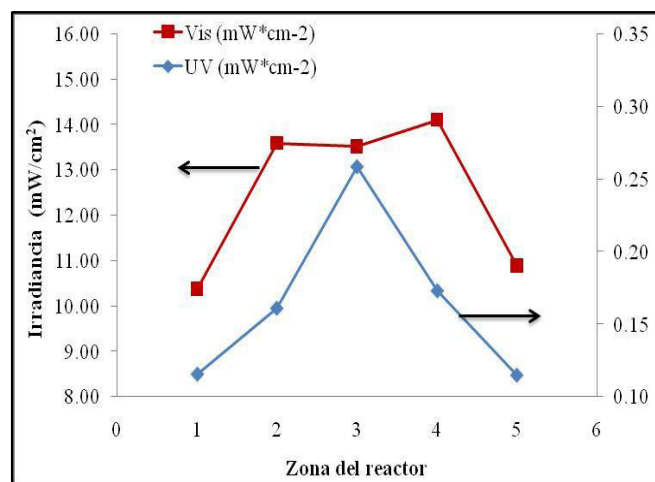


Figura A-5. Mediciones de Irradiancia de la lámpara halógena de luz negra empleada para las reacciones de evaluación del reactor solar.

La figura anterior muestra un esquema del reactor solar donde se indican los puntos de medición de la Irradiancia de las lámparas fluorescentes, donde cada punto (A-E) se ubican en el centro de cada uno de los tubos paralelos, en ambos casos la zona central del reactor (B, C y D) presentan una exposición a la Irradiancia similar en el componente UV, mientras que el componente visible de las lámparas a pesar de ser 100 veces mayor en intensidad, es menos homogéneo a través de toda la superficie del reactor. El perfil de distribución de la Irradiancia a lo largo del reactor cambia según el tipo de lámpara, para el caso de las lámparas de luz negra, la Irradiancia se mantiene casi constante en todo el espacio con un promedio de $12,5\text{mW}/\text{cm}^2$ para el componente visible y $0,16\text{mW}/\text{cm}^2$ para el UV. Para establecer los parámetros de trabajo, se probó un intervalo de concentraciones de fenol entre 5 y 50ppm, con las que se determinó la constante cinética de la reacción. Los porcentajes de conversión de fenol alcanzado en cada concentración se presentan en la figura A-6. Considerando una reacción de pseudo-primer orden, se graficó $\ln(C/C_0)$ vs, t , obteniéndose buenas aproximaciones para una línea recta en todas las concentraciones estudiadas, a partir de estas graficas se calcularon las constantes cinéticas aparentes de cada experimento para posteriormente obtener la constante global al representar la velocidad en función de la concentración (inserto en la figura A-6). De la pendiente de la recta se obtiene un valor para la constante cinética de $1,8 \cdot 10^{-3}\text{min}^{-1}$.

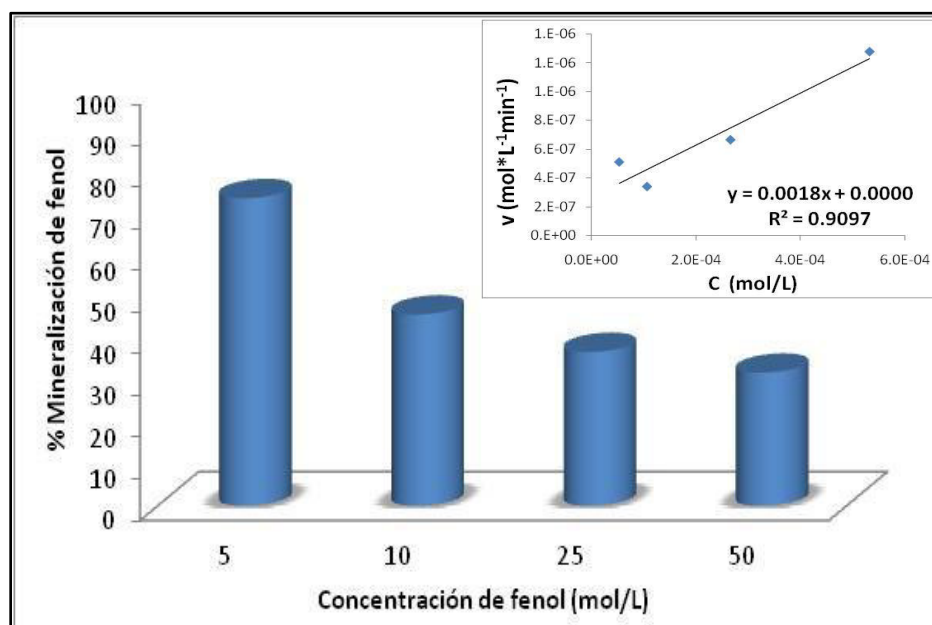


Figura A-6. % Conversión de fenol en el reactor solar empleando 1000ppm de catalizador. Inserto: Representación de la Velocidad de reacción vs, Concentración para determinar la constante cinética.

Para encontrar la masa de catalizador se degradó una solución de 5ppm de fenol, variando la concentración de sólido entre 250 y 2000ppm. Se puede observar en la figura A-7 que la fotólisis completa del compuesto (0ppm de TiO_2) se alcanza a los 15min de reacción, luego en los experimentos con distintas masas se observa que el 100% de mineralización se alcanza a mayores tiempos para el resto de los sólidos. Esto se puede explicar porque al incorporarse el sólido catalítico los fotones incidentes comienzan a experimentar nuevos tipos de interacciones (como dispersión y absorción por parte del sólido) disminuyendo así el rendimiento de la reacción de fotólisis. No hay una tendencia clara en cuanto a la concentración de catalizador y esto quizá se deba a la alta velocidad de la reacción por la baja concentración escogida para el contaminante. Se puede resaltar sin embargo, que al emplear 1000ppm de catalizador la reacción transcurre más lentamente. Con la intención de apreciar los cambios esperados con los materiales modificados, se escogió esta masa de sólido para los posteriores experimentos.

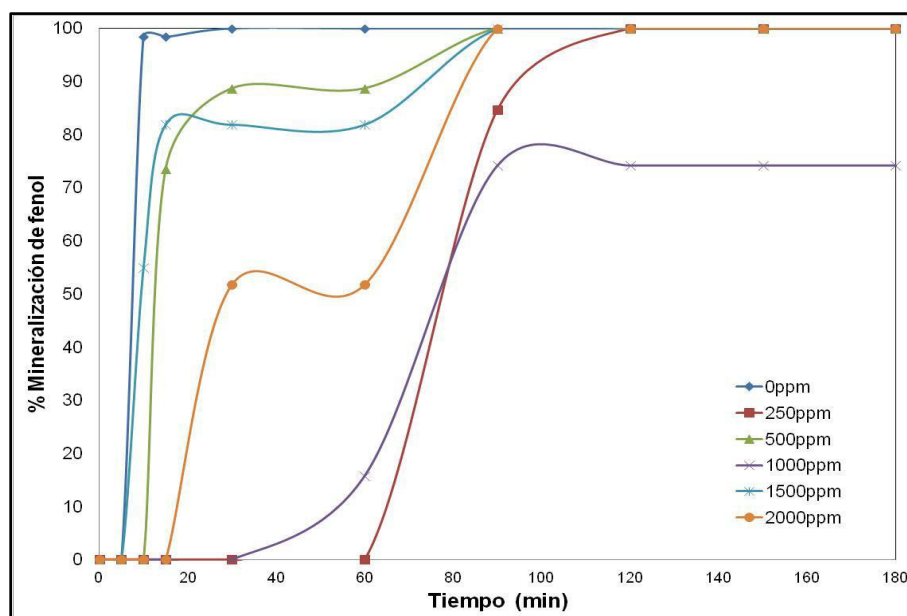


Figura A-7. Efecto de la masa de catalizador en la degradación de 5ppm de fenol en el reactor solar.

El posible cambio de mecanismo en la reacción al variar las concentraciones del contaminante puede ser debido a la gran cantidad de reacciones de degradación que ocurren simultáneamente en estos sistemas. Por ejemplo, la degradación fotoquímica del fenol puede llevarse a cabo por varias vías dependiendo de las condiciones del sistema. En la figura A-8, se muestran las estructuras a las que derivan las moléculas de fenol por las reacciones fotoquímicas. A bajas concentraciones del mismo ocurre por un mecanismo de hidroxilación produciendo fenoles polihidroxilados (estructuras 6 y 7 de la Figura A-8), mientras que a

altas concentraciones ocurren reacciones de acoplamiento dando productos de mayor complejidad estructural (estructuras 1 a 5 de la Figura A-8). Esto quiere decir, que a 5ppm es posible que estén predominando las reacciones de fotólisis directa lo que ocasiona una tendencia distinta a la observada en el resto de las concentraciones.

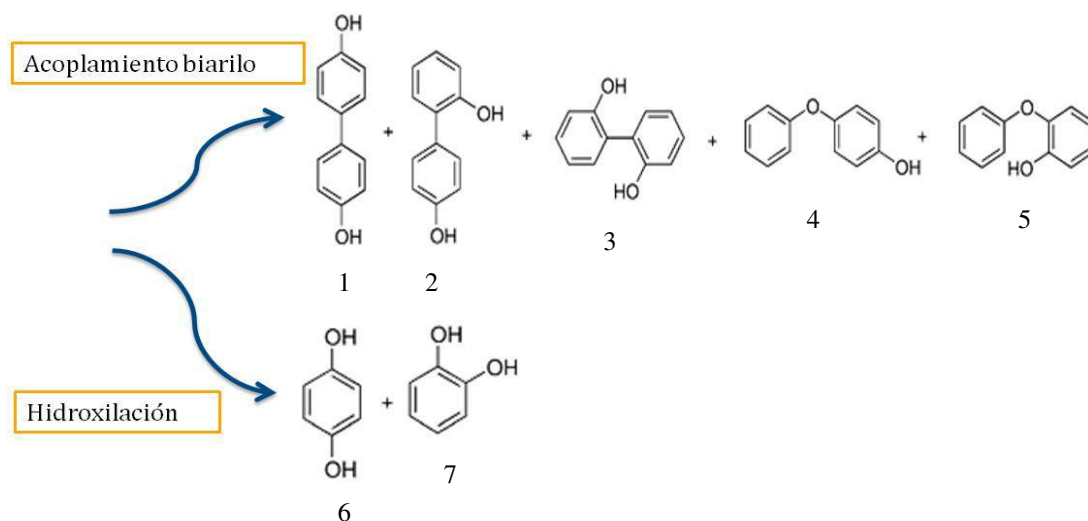


Figura A-8. Mecanismos de transformación fotoquímica del fenol.

Apéndice 6.

Flujos luminosos instantáneos determinados durante las reacciones bajo luz solar.

Las irradiancias fueron determinadas al momento de tomar la alícuota de muestra en cada tiempo de reacción escogido empleando radiómetros adecuados para las mediciones en el UV y el Visible.

a) Reacciones del fenol:

| Tiempo (min) | Irradiancia instantánea (mW/cm ²) | | | | | |
|-----------------|---|---------|------------------------|---------|---------------------------|---------|
| | <i>FOTÓLISIS</i> | | <i>TiO₂</i> | | <i>MM/TiO₂</i> | |
| | UV | Visible | UV | Visible | UV | Visible |
| 0 | >40 | 158,1 | >40 | 16,5 | >40 | 189,8 |
| 5 | 20,0 | 33,0 | 6,8 | 28,5 | >40 | 176,4 |
| 10 | 14,0 | 22,8 | 5,9 | 24,8 | >40 | 177,5 |
| 15 | >40 | 162,2 | 5,5 | 22,6 | >40 | 170,7 |
| 30 | >40 | 167,3 | 8,0 | 30,5 | >40 | 170,2 |
| 60 | >40 | 150,2 | 29,8 | 11,5 | >40 | 153,3 |
| 90 | 19,0 | 35,8 | 6,4 | 23,2 | >40 | 148,6 |
| 120 | >40 | 123,5 | 27,3 | 11,1 | 31,5 | 117,2 |
| 150 | 3,2 | 1,1 | 6,1 | 19,9 | 26,3 | 105,9 |
| 180 | 2,5 | 0,8 | 22,7 | 9,7 | 1,3 | 6,4 |

b) Reacciones del PCOC:

| Tiempo (min) | Irradiancia instantánea (mW/cm ²) | | | | | |
|-----------------|---|---------|------------------------|---------|---------------------------|---------|
| | <i>FOTÓLISIS</i> | | <i>TiO₂</i> | | <i>MM/TiO₂</i> | |
| | UV | Visible | UV | Visible | UV | Visible |
| 0 | >40 | 148,9 | >40 | 141,2 | 16,8 | 62,3 |
| 5 | >40 | 142,9 | >40 | 147,9 | 15,5 | 58,7 |
| 10 | >40 | 143,8 | >40 | 150,2 | 10,6 | 35,8 |
| 15 | >40 | 148,6 | >40 | 142,2 | >40 | 186,9 |

| | | | | | | |
|-----|------|-------|------|-------|------|------|
| 30 | >40 | 122,9 | >40 | 140,7 | 10,4 | 33,6 |
| 60 | >40 | 144,8 | >40 | 138,7 | 6,5 | 28,2 |
| 90 | >40 | 142,2 | 36,2 | 126,4 | 2,6 | 7,9 |
| 120 | >40 | 119,3 | 2,8 | 43,5 | 2,7 | 8,2 |
| 150 | >40 | 116,8 | 2,4 | 35,2 | 6,4 | 19,9 |
| 180 | >40 | 106,1 | 4,9 | 15,2 | 3,7 | 13,2 |
| 210 | >40 | 128,9 | - | - | - | - |
| 240 | 2,49 | 7,0 | - | - | - | - |

c) Reacciones del 2NP:

| Tiempo (min) | Irradiancia instantánea (mW/cm ²) | | | | | |
|-----------------|---|---------|------------------------|---------|---------------------------|---------|
| | <i>FOTÓLISIS</i> | | <i>TiO₂</i> | | <i>MM/TiO₂</i> | |
| | UV | Visible | UV | Visible | UV | Visible |
| 0 | >40 | 166,3 | 5,3 | 21,9 | 29 | 95,9 |
| 5 | >40 | 163,1 | 5,3 | 20,9 | 26 | 70,2 |
| 10 | >40 | 166,6 | >40 | 153,3 | 29 | 109,1 |
| 15 | >40 | 163,1 | >40 | 137,1 | 26 | 88,3 |
| 30 | >40 | 165,4 | >40 | 139,1 | 26 | 92,7 |
| 60 | >40 | 156,8 | >40 | 136,5 | 16 | 54,8 |
| 90 | >40 | 157,0 | 36,4 | 124,4 | 5 | 15,3 |
| 120 | 7,57 | 46,7 | 4,2 | 15,6 | 8 | 26,9 |
| 150 | 19,5 | 67,9 | 31,3 | 99,3 | 19 | 65,1 |
| 180 | 4,4 | 15,0 | 2,9 | 10,6 | 31 | 97,5 |
| 210 | 4,2 | 14,7 | 3,0 | 9,8 | 2 | 8,8 |
| 240 | - | - | 2,8 | 9,3 | - | - |

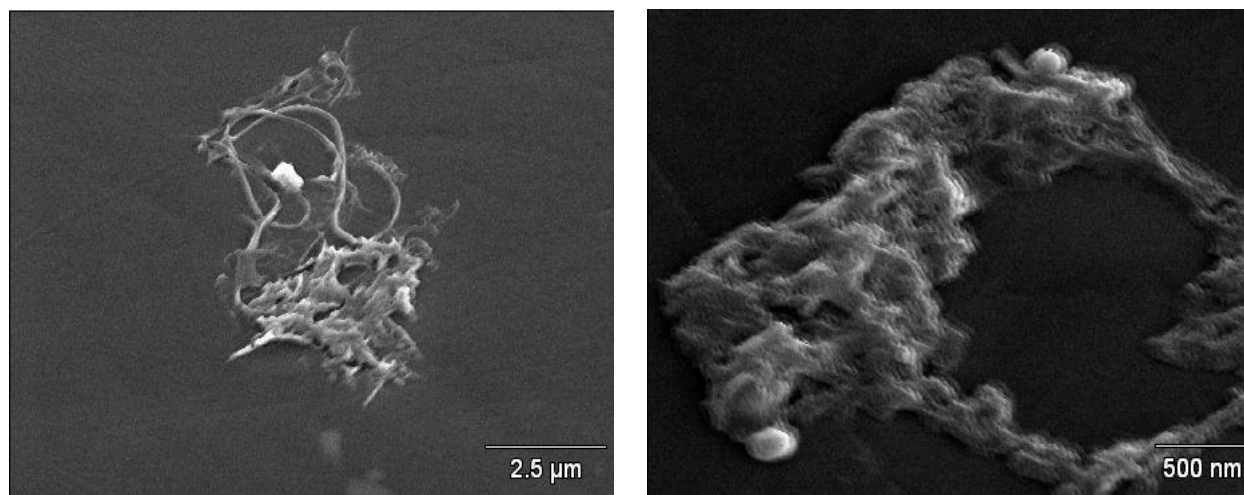
d) Reacción del catalizador MM/TiO₂-C:

| Tiempo (min) | REACCIÓN | |
|--------------|-----------------------------|------------------------------|
| | <i>MM/TiO₂-C</i> | |
| | UV (mW/cm ²) | Vis (mW/cm ²) |
| 0 | >40 | 162,4 |
| 5 | >40 | 169,8 |
| 10 | 10,5 | 27,9 |
| 15 | >40 | 162,1 |
| 30 | 7,5 | 21,9 |
| 60 | >40 | 149,4 |
| 90 | >40 | 117,4 |
| 120 | 17,3 | 19,1 |
| 150 | >40 | 121,3 |
| 180 | 4,5 | 16,9 |
| 210 | 2,6 | 10,0 |
| 240 | 2,9 | 9,4 |

Apéndice 7.

Evaluación de las condiciones la síntesis de las esferas de carbón.

Para obtener las condiciones apropiadas de temperatura, concentración de glucosa y tiempo de reacción tales que permitieran obtener esferas de carbón con poca dispersión en la distribución del tamaño de partícula, se llevaron a cabo varias series de reacciones modificando los parámetros antes mencionados. Adicionalmente, se verificó el uso de una sal de níquel como catalizador de la carbonización, según el protocolo tomado como referencia para la síntesis (véase sección 3.14.2. Síntesis de las esferas de Carbón). Las imágenes de la figura A-9 representan los sólidos obtenidos en ausencia y en presencia de la sal de níquel, se puede observar claramente, que en presencia de níquel comienzan a formarse las esferas de carbón.



a) Sin níquel

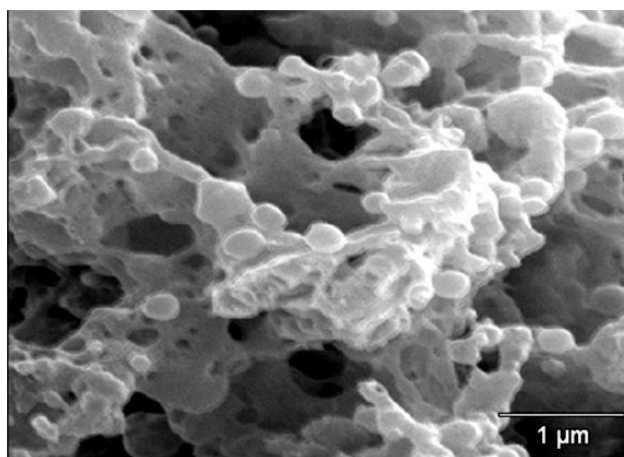
b) Con níquel

Figura A-9. Imágenes de MEB de los sólidos obtenidos durante la descomposición hidrotérmica de glucosa en ausencia (a) y en presencia (b) de la sal de níquel, Condiciones empleadas: [Glucosa] = 0,7M, T= 180°C, t= 24h.

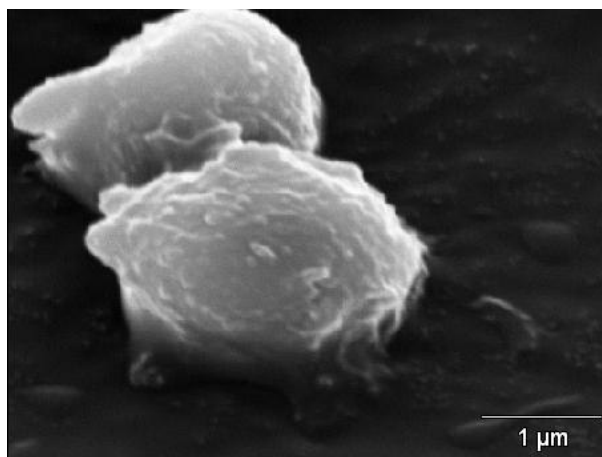
Algunos catalizadores pueden acelerar la descomposición hidrotérmica de ciertos carbohidratos, especialmente los iones metálicos. Por ejemplo, la deshidratación y fragmentación de la glucosa puede producir diferentes productos solubles, como compuestos tipo furfural (5-hidroximetilfurfural, furfural, 5-metilfurfural, etc.), ácidos orgánicos (acético, láctico, propenóico, levulínico y fórmico), aldehídos y

fenoles, Luego, ocurre la polimerización ó condensación dando lugar a los productos carbonáceos finales, se ha reportado que al menos tres tipos de reacciones ocurren simultáneamente, a saber, la condensación aldólica, reacciones de cicloadición y condensación de la resina de furano mediada por los sustituyentes (hidroxi, metilo)*.

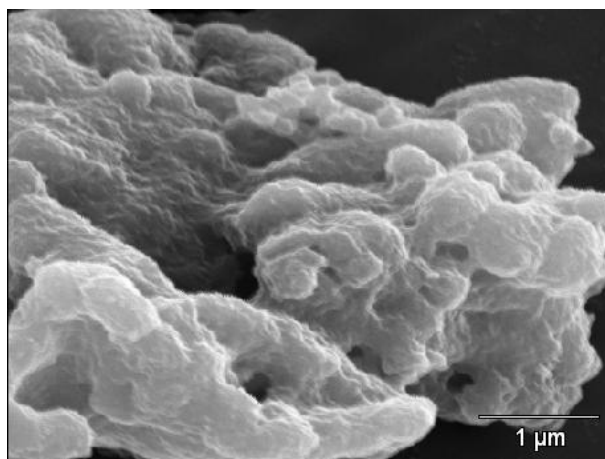
Al variar la concentración de glucosa manteniendo fija la relación glucosa / níquel (400), la temperatura y el tiempo de reacción se obtienen los sólidos mostrados en la Figura A-10. Se observa que la concentración de 0,7M es la más adecuada para obtener esferas de carbón bien definidas.



[Glucosa] = 0,5M



[Glucosa] = 0,7M

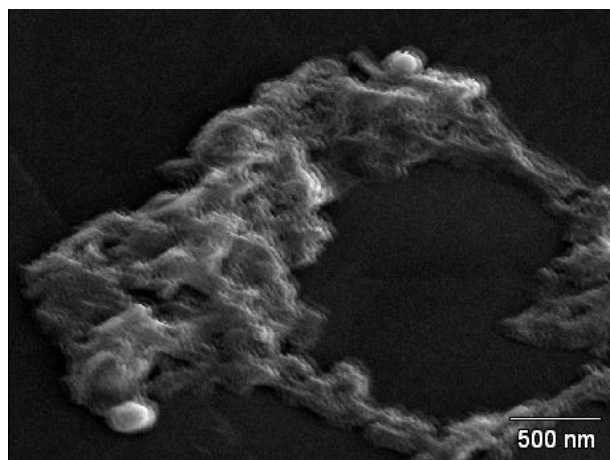


[Glucosa] = 1M

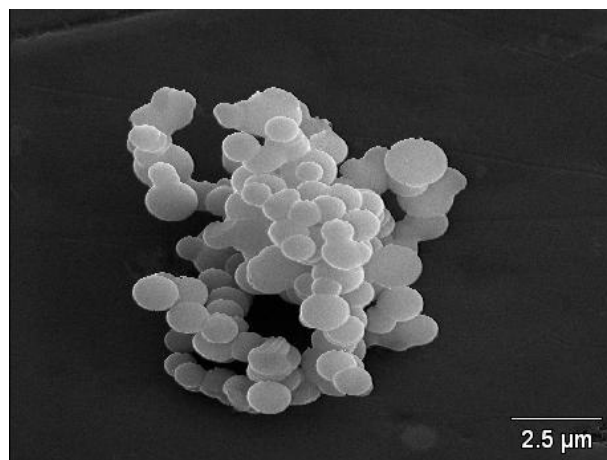
Figura A-10. Imágenes de MEB de los sólidos obtenidos con distintas concentraciones de Glucosa, Condiciones empleadas: T= 300°C, t =24h.

* Bo H., Wang K., Wu L., Yu S., Antonietti M., Titirici M. *Advanced Materials* 22 (2010) 1–16

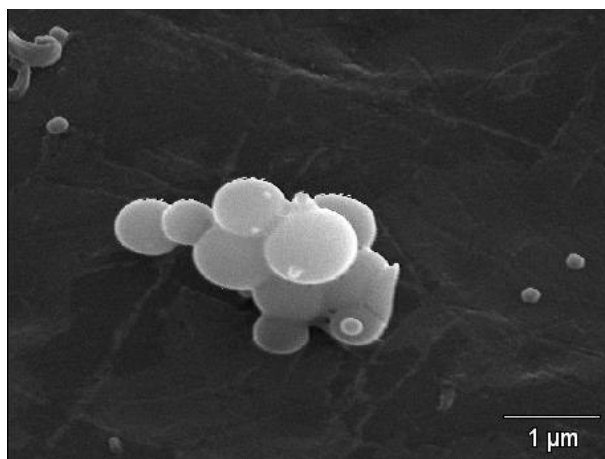
Luego, se varió la temperatura de reacción dejando fijos el resto de los parámetros de reacción. Se puede observar en la Figura A-11 que una temperatura de 300°C es suficiente para generar esferas bien definidas.



T = 180°C



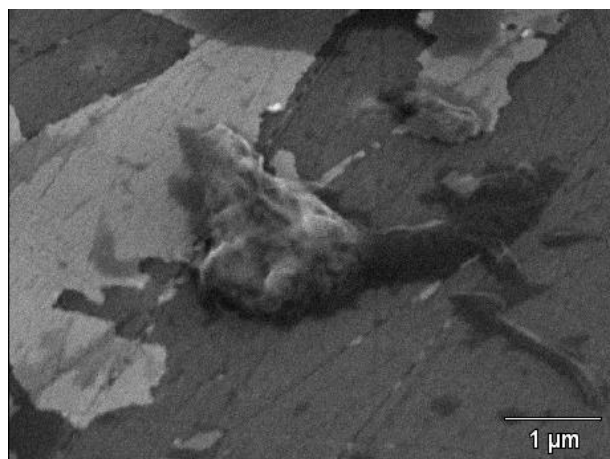
T = 300°C



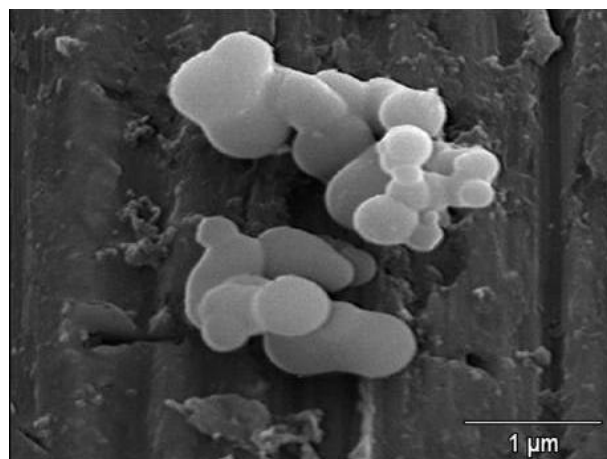
T = 500°C

Figura A-11. Imágenes de MEB de los sólidos obtenidos variando el tiempo de reacción, Condiciones empleadas: [Glucosa] = 0,7M, t = 24h.

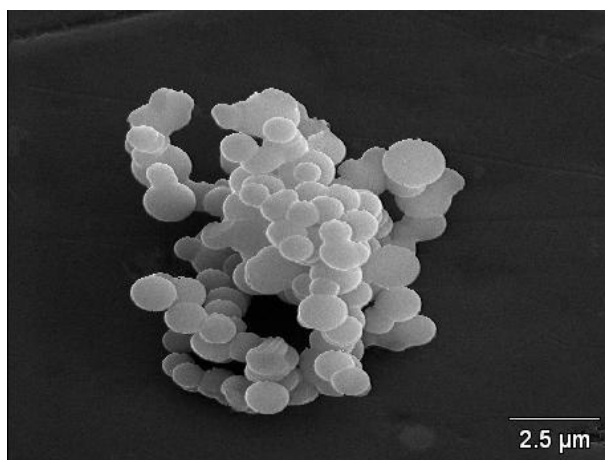
Con las condiciones establecidas de [Glucosa] y temperatura de reacción se varió el tiempo de reacción, encontrándose las morfologías mostradas en la Figura A-12.



t = 6h



t = 12h



t = 24h

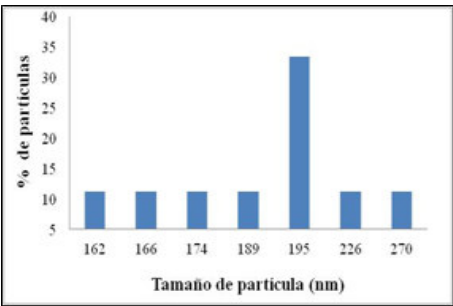
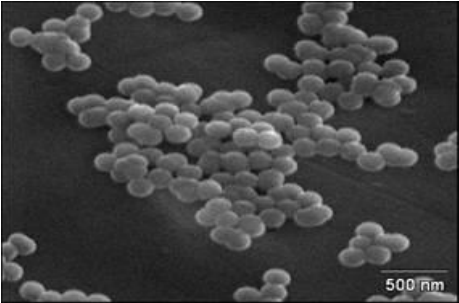
Figura A-12. Imágenes de MEB de los sólidos obtenidos variando el tiempo de reacción. Condiciones empleadas: [Glucosa] = 0,7M, T = 300°C.

Apéndice 8.

Estimación del tamaño de partícula de las esferas de SiO_2 y C y los sólidos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{TiO}_2\text{-C}$ antes de calcinar.

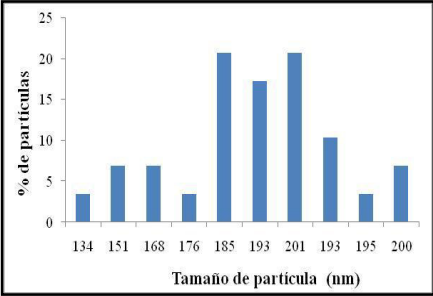
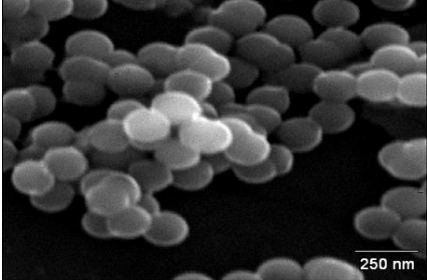
a) Esferas de SiO_2 :

| Nº partículas | % Partículas | Tamaño Medido (cm) | Tamaño real (mm) |
|---------------|--------------|--------------------|------------------|
| 1 | 11 | 0,76 | 162 |
| 1 | 11 | 0,78 | 166 |
| 1 | 11 | 0,82 | 174 |
| 1 | 11 | 0,89 | 189 |
| 3 | 33 | 0,92 | 195 |
| 1 | 11 | 1,06 | 226 |
| 1 | 11 | 1,27 | 270 |
| TOTAL = 9 | | | |

a) Esferas de SiO_2 recubiertas con TiO_2 antes de calcinar:

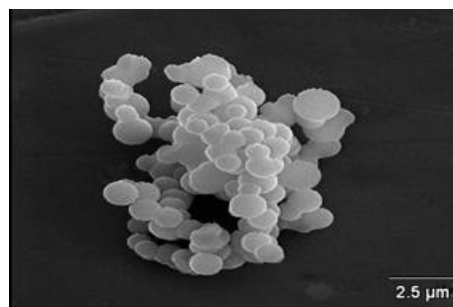
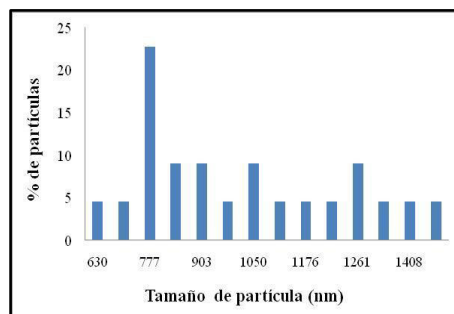
| Nº partículas | % Partículas | Tamaño Medido (cm) | Tamaño real (mm) |
|---------------|--------------|--------------------|------------------|
| 1 | 3 | 0,80 | 134 |
| 2 | 7 | 0,90 | 151 |
| 2 | 7 | 1,00 | 168 |
| 1 | 3 | 1,05 | 176 |
| 6 | 21 | 1,10 | 185 |
| 5 | 17 | 1,15 | 193 |
| 6 | 21 | 1,20 | 201 |
| 3 | 10 | 1,15 | 193 |
| 1 | 3 | 1,16 | 195 |
| 2 | 7 | 1,19 | 200 |
| TOTAL = 29 | | | |

b) Esferas de carbón:

| Nº partículas | % Partículas | Tamaño Medido (cm) | Tamaño real (mm) |
|---------------|--------------|--------------------|------------------|
| 1 | 5 | 0,3 | 0,6 |
| 1 | 5 | 0,33 | 0,7 |
| 5 | 23 | 0,37 | 0,8 |
| 2 | 9 | 0,42 | 0,9 |
| 2 | 9 | 0,43 | 0,9 |
| 1 | 5 | 0,46 | 1,0 |
| 2 | 9 | 0,50 | 1,1 |
| 1 | 5 | 0,52 | 1,1 |
| 1 | 5 | 0,56 | 1,2 |
| 1 | 5 | 0,59 | 1,2 |
| 2 | 9 | 0,60 | 1,3 |
| 1 | 5 | 0,64 | 1,3 |
| 1 | 5 | 0,67 | 1,4 |
| 1 | 5 | 0,83 | 1,7 |

TOTAL = 22

c) Esferas de carbón recubiertas con TiO₂ antes de calcinar:

| Nº partículas | % Partículas | Tamaño Medido (cm) | Tamaño real (mm) |
|---------------|--------------|--------------------|------------------|
| 1 | 6 | 0,88 | 0,5 |
| 1 | 6 | 0,90 | 0,5 |
| 6 | 33 | 1,00 | 0,5 |
| 2 | 11 | 1,05 | 0,6 |
| 3 | 17 | 1,10 | 0,6 |
| 1 | 6 | 1,11 | 0,6 |
| 1 | 6 | 1,12 | 0,6 |
| 1 | 6 | 1,45 | 0,8 |
| 1 | 6 | 1,60 | 0,9 |
| 1 | 6 | 1,70 | 0,9 |

TOTAL = 18

