



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
METALURGIA**

**ESTUDIO FOTOCATALÍTICO EN
CAMPO DE NANOPOLVOS Y
NANOLÁMINAS PREPARADAS CON
TiO₂ Y EL EFECTO DE Fe (NO₃)₃ COMO
DOPANTE**

Tesis

**Que para obtener el título de:
INGENIERO QUÍMICO**

Presentan

**AIDA DANIELA AGUILAR LÓPEZ
GLENDA JHOSELINNE RENDÓN RÍOS**

Hermosillo, Sonora

Junio 2019

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

AGRADECIMIENTOS GENERALES

Agradecemos en primer lugar a la Universidad de Sonora que ha hecho posible la realización del trabajo presentado en este proyecto de tesis.

Muy especialmente a nuestro director de tesis el Dr. Paul Zavala por su paciencia y brindarnos su gran apoyo durante el trayecto de esta tesis, quien, con su dirección, conocimiento, enseñanza y colaboración permitió el desarrollo de este trabajo. Queremos agradecerle por cada detalle y momento dedicado para aclarar cualquier tipo de duda.

Especial mención merecen las personas cuya colaboración ha sido importante en el desarrollo de este trabajo, la Dra. Cindy Gutiérrez y M.C. Anya Argüelles quienes en todo momento nos brindaron su incondicional apoyo, confianza y orientación. Muchas gracias por todo su tiempo, pero sobre todo por la amistad brindada.

Agradecemos a los miembros del jurado, la Dra. Ofelia y el Dr. Víctor Vázquez por darnos sus atenciones y su valioso tiempo en las correcciones necesarias para la mejora de este trabajo.

Y un sincero agradecimiento a nuestros compañeros de laboratorio, Ramses, Rosalva, Tadeo, Omar, Ashley y Yesenia, quienes estuvieron en todo momento brindándonos su apoyo.

AGRADECIMIENTOS

AIDA DANIELA AGUILAR LÓPEZ

Agradezco primeramente de manera especial a Dios, por siempre estar ahí para iluminar el camino.

Agradezco infinitamente a mis padres, Fernando y Belen, por todo el esfuerzo, cariño, paciencia y apoyo incondicional brindados en todo momento. Gracias por siempre desear lo mejor para mí y por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación, sin ustedes nada de esto sería posible.

Agradezco con mucho cariño a mi hermanito Gael, por su comprensión en mis ausencias, por ser una pequeña gran motivación y un ejemplo de amor fraternal. Gracias por esperar mi regreso para recibirme siempre con una sonrisa.

Agradezco de manera especial a Glenda Rendón, mi compañera y amiga en esta aventura, gracias por estar conmigo en esto de principio a fin, por todo el trabajo, esfuerzo y dedicación. Gracias por amar el café con limón tanto como yo y por todos esos días en los que juntas salíamos por él. Gracias por nunca desistir, por compartir toda esta experiencia y aprendizaje, pero, sobre todo, gracias por tu sincera amistad. Con tu carisma y personalidad hiciste de todo algo mucho más ameno. Sin ti esto estaría muy lejos de ser lo que es.

Agradezco con especial cariño a Carlos, por todo el apoyo incondicional, comprensión e infinita paciencia brindados desde el principio y en cada momento, tanto en la carrera como en el día a día. Gracias por siempre aportarme algo bueno.

Agradezco a Nixe y Graff, compañeros y amigos excepcionales, porque desde los primeros días de carrera hasta hoy, me han brindado su sincera amistad.

Finalmente, pero no sin menor importancia, agradezco especialmente a Paola, Blanca y Michell, por esos agradables días de café, por compartir su tiempo conmigo y confiarme su valiosa amistad. Chicas, gracias por cruzarse en la mitad del camino para quedarse.

AGRADECIMIENTOS

GLENDIA JHOSELINNE RENDÓN RÍOS

Dios, tu amor y tu bondad no tienen fin, me permites sonreír ante todos mis logros que son resultado de tu ayuda. Este trabajo de tesis ha sido una gran bendición en todo sentido y te lo agradezco.

Gracias a mis padres, Glenda y Mario, por todo su amor, esfuerzo y apoyo, pero sobre todo gracias infinitas por la paciencia que me han tenido. No tengo palabras para agradecerles las incontables veces que me brindaron su apoyo en todas las decisiones que he tomado, buenas y malas. Gracias por darme la libertad de desenvolverme como ser humano, gracias por siempre desear y anhelar siempre lo mejor para mi vida, gracias por cada consejo y por cada una de sus palabras que me han guiado durante mi vida.

A mi hermano, por lo que representa para mí, por estar siempre a mi lado y apoyarme como el gran amigo que es para mí, gracias por todo, porque a pesar de cada discusión que tengamos sé que siempre contaré contigo.

A toda mi familia porque con sus oraciones, consejos y palabras de aliento hicieron de mí una mejor persona y de una u otra forma me acompañan en todos mis sueños y metas.

A mi compañera de tesis Daniela, quien se convirtió en una gran amiga para mí. Gracias porque sin ti nunca hubiera pensado en realizar una tesis y míranos ahora terminando este gran trabajo, por cada ida de café frío para “agarrar pilas”, por esos largos días de espera de muestras encerradas en el laboratorio. Gracias por todo tu apoyo cada vez que me estresaba y cerraba mentalmente, sin ti este proceso de lo que es hacer una tesis no hubiera sido lo mismo.

A ti Isaac, porque en cada momento fuiste un apoyo incondicional, te agradezco por tantas ayudas y tantos aportes, no solo en el desarrollo de esta tesis, sino también en mi vida.

ÍNDICE DE CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABLAS	XIV
RESUMEN	XV
CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1. INTRODUCCIÓN	1
1.2. OBJETIVO GENERAL.....	4
1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
CAPÍTULO 2	5
MARCO TEÓRICO	5
2.1. NANOMATERIALES	5
2.1.1 <i>Dimensión cero</i>	5
2.1.2 <i>Una dimensión</i>	6
2.1.3 <i>Dos dimensiones</i>	7
2.1.4 <i>Tres dimensiones</i>	7
2.1.5 <i>Nanomateriales de Titanio</i>	8
2.2. SÍNTESIS DE NANOMATERIALES.....	9
2.2.1 <i>Nanomateriales de Óxidos Metálicos</i>	9
2.2.2 <i>Enfoque “Top-down”</i>	11
2.2.3 <i>Enfoque “Bottom-up”</i>	12
2.3. FOTOCATÁLISIS.....	18
2.3.1 <i>Fotocatálisis heterogénea</i>	18
2.3.2 <i>Fotocatálisis heterogénea con TiO₂</i>	19
2.3.3 <i>Materiales fotocatalíticos</i>	21
2.3.4 <i>Efecto de dopantes</i>	22
2.3.5 <i>Radiación solar</i>	24
2.4. AZUL DE METILENO	25

2.4.1	<i>Mecanismo de Degradación de Azul de Metileno en TiO₂</i>	26
2.5.	CARACTERIZACIÓN DE NANOMATERIALES.	28
2.5.1	<i>Microscopio electrónico de barrido (SEM)</i>	28
2.5.2	<i>Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).</i>	29
2.5.3	<i>Microscopio electrónico de transmisión (TEM)</i>	30
2.5.4	<i>Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)</i>	31
2.5.5	<i>Espectroscopía de reflectancia difusa</i>	32
2.5.6	<i>Espectroscopía Ultravioleta - visible (UV-VIS)</i>	33
2.5.7	<i>Difracción de rayos X</i>	34
CAPÍTULO 3		38
MATERIALES Y MÉTODOS		38
3.1.	MATERIALES	38
3.2.	METODOLOGÍA	40
3.2.1	<i>Síntesis Sol-Gel de TiO₂</i>	40
3.2.2	<i>Dopado de nanopartículas de TiO₂-P25 con Nitrato de Hierro (III)</i>	43
3.2.3	<i>Preparación de nanoláminas por termo-sprayado</i>	44
3.2.4	<i>Pruebas de degradación fotocatalítica de azul de metileno con TiO₂</i>	45
CAPÍTULO 4		48
RESULTADOS Y DISCUSIÓN		48
4.1.	CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE TIO₂	48
4.1.1	<i>Microscopio electrónico de barrido (SEM)</i>	48
4.1.2	<i>Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).</i>	49
4.1.3	<i>Microscopio electrónico de transmisión (TEM)</i>	51
4.1.4	<i>Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)</i>	52
4.1.5	<i>Espectroscopia de reflectancia difusa UV-VIS con esferas de integración.</i> 53	
4.1.6	<i>Difracción de rayos X</i>	55
4.1.7	<i>Alta resolución y difracción de electrones.</i>	56
4.2.	ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICOS.	59
4.2.1	<i>Curva de calibración</i>	59
4.2.2	<i>Espectroscopia Ultravioleta – visible (UV-VIS)</i>	61
4.2.3	<i>Degradación fotocatalítica de azul de metileno.</i>	65

4.2.4 <i>Energía solar al momento de la medición</i>	69
CAPÍTULO 5	70
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	70
5.1. CONCLUSIONES	70
5.2. RECOMENDACIONES	71
ANEXO	72
ANEXO A. DISTANCIAS INTERPLANARES.....	72
CAPÍTULO 6	77
BIBLIOGRAFÍA	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructuras de dimensión cero (0-D). Adaptado de [11].....	6
Figura 2. Estructuras de una dimensión (1-D). Adaptado de [11].....	6
Figura 3. . Estructuras bidimensional (2-D). Adaptado de [11].....	7
Figura 4. Estructura de tres dimensiones (3-D). Adaptado de [11].....	8
Figura 5. Representación de las tres formas de estructuras cristalinas del TiO ₂ [17]. ...	9
Figura 6. Esquema de los enfoques de síntesis Top-Down y Bottom-Up. Adaptado de [23].....	10
Figura 7. Proceso de degradación de una molécula mediante fotocatalisis heterogénea. Adaptado de [56].	21
Figura 8. Estructura molecular del azul de metileno [74].....	26
Figura 9. Mecanismo de degradación de azul de metileno. Adaptado de [75].	27
Figura 10. Deducción de la Ley de Bragg [90].	36
Figura 11. Preparación de síntesis sol-gel de TiO ₂	41
Figura 12. Solución de síntesis después de 12 horas de agitación constante.....	42
Figura 13. Muestra obtenida después de centrifugar.	42
Figura 14. Polvo sintetizado de TiO ₂	43
Figura 15. Polvo de TiO ₂ dopado con Fe(NO ₃) ₃	44
Figura 16. Láminas recubiertas con TiO ₂	45
Figura 17. Muestras en proceso de degradación bajo luz solar a tiempo 0 minutos. ...	46
Figura 18. Muestras en proceso de degradación bajo luz solar a tiempo 105 minutos.	47
Figura 19. Nanopartículas de TiO ₂ a 750° C (imagen A), nanopartículas de TiO ₂ P-25 (imagen B), nanopartículas de TiO ₂ dopada con nitrato de hierro (III) (imagen C) y nanolámina 24p (imagen D).	49
Figura 20. Espectro de dispersión de energía para la muestra de TiO ₂ a 750°C.	50
Figura 21. Espectro de dispersión de energía para la muestra de TiO ₂ P-25.....	50
Figura 22. Espectro de dispersión de energía para la muestra de TiO ₂ Dopada.....	51
Figura 23. Nanopartículas de TiO ₂ a 750° C (imagen A), nanopartículas de TiO ₂ P-25 (imagen B) y nanopartículas de TiO ₂ dopada con nitrato de hierro (III) (imagen C).	52

Figura 24. Espectro FTIR de TiO ₂ a 750°C (rojo), TiO ₂ P-25 (verde) y TiO ₂ Dopada (naranja).....	53
Figura 25. Espectro UV-VIS de reflectancia difusa de los fotocatalizadores TiO ₂ a 750°C (rojo), TiO ₂ P-25 (verde) y TiO ₂ Dopada (naranja).....	54
Figura 26. Espectro UV-VIS de reflectancia difusa para lámina 24p.	54
Figura 27. Diagrama de difracción de rayos X obtenidos para TiO ₂ anatasa según su JCPDS Card no. 21-1272 (azul) y para TiO ₂ rutilo según su JCPDS Card no. 21-1272 (verde).....	56
Figura 28. Imagen de TEM en alta resolución con sus patrones de difracción de electrones para muestra de TiO ₂ a 750°C. A) zona A enmarcada en amarillo en imagen. B) zona B enmarcada en amarillo en imagen. C) zona C enmarcada en amarillo en imagen.	57
Figura 29. Imagen de TEM en alta resolución con sus patrones de difracción de electrones para muestra de TiO ₂ P-25. A) zona A enmarcada en amarillo en imagen. B) zona B enmarcada en amarillo en imagen. C) zona C enmarcada en amarillo en imagen.	58
Figura 30. Imagen de TEM en alta resolución con sus patrones de difracción de electrones para muestra de TiO ₂ dopada. A) zona A enmarcada en amarillo en imagen. B) zona B enmarcada en amarillo en imagen. C) zona C enmarcada en amarillo en imagen.	59
Figura 31. Curva de calibración de azul de metileno.	60
Figura 32. Espectro de absorbancia en función de longitud de onda para una solución de azul de metileno puro.	61
Figura 33. Espectro de absorbancia en función de la longitud de onda para una solución de azul de metileno con polvo TiO ₂ 750°C.	62
Figura 34. Espectro de absorbancia en función de la longitud de onda para una solución de azul de metileno con polvo TiO ₂ P-25.	63
Figura 35. Espectro de absorbancia en función de la longitud de onda para una solución de azul de metileno con polvo TiO ₂ dopado con nitrato de hierro (III).	64
Figura 36. Espectro de absorbancia en función de longitud de onda para una solución de azul de metileno con la lámina 24p.....	65

Figura 37. Porcentajes de degradación de azul de metileno con respecto al tiempo para azul de metileno puro (azul), TiO ₂ a 750°C (rojo), TiO ₂ P-25 (verde), TiO ₂ Dopada (naranja) y lámina 24p (negro).	66
Figura 38. Concentración de azul de metileno con respecto al tiempo para azul de metileno puro (azul), TiO ₂ a 750°C (rojo), TiO ₂ P-25 (verde), TiO ₂ Dopada (naranja) y lámina 24p (negro).	67
Figura 39. Ajuste exponencial de primer orden para la fotodegradación de azul de metileno con respecto al tiempo, para azul de metileno puro (azul), TiO ₂ a 750°C (rojo), TiO ₂ P-25 (verde), TiO ₂ Dopada (naranja) y lámina 24p (negro).	67
Figura 40. Representación de la irradiancia vs tiempo durante los estudios de degradación fotocatalítica.....	69
Figura 41. Programa ImagenJ y su herramienta “Straight”	72
Figura 42. Selección de la escala utilizando “Straight”	72
Figura 43. Ventana de ajuste de escala.....	73
Figura 44. Herramienta “Rectangle”	73
Figura 45. Aplicación de “FFT” para el área seleccionada en una imagen de TEM. ...	74
Figura 46. Transformada de Fourier del área seleccionada.....	75
Figura 47. Ubicación de un punto equidistante para la obtención de su distancia interplanar.	76

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Reactivos utilizados para la preparación de síntesis TiO ₂	38
Tabla 2. Reactivos utilizados para el dopaje.	39
Tabla 3. Reactivo utilizado para la degradación.	39
Tabla 4. Otros reactivos utilizados en procedimientos anteriores.	40
Tabla 5. Energía de banda prohibida (E _g) para los diferentes fotocatalizadores.	55
Tabla 6. Datos de la curva de calibración a longitud de onda de 665 nm.	60
Tabla 7. Parámetros cinéticos de la degradación de azul de metileno.	68

RESUMEN

Se llevó a cabo la síntesis de dióxido de titanio (TiO_2) a través del método sol-gel con calcinado a 750°C , se sintetizaron nanopartículas de dióxido de titanio P-25 comercial dopadas con nitrato de hierro (III), así como nanoláminas de TiO_2 preparadas mediante el método de termo-sprayado.

En la caracterización de las muestras obtenidas fueron realizados análisis de microscopio electrónico de barrido (SEM), microscopio electrónico de transmisión (TEM), espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) y difracción de rayos x (XRD). Así mismo se realizaron varios ensayos degradativos del colorante azul de metileno con cada una de las muestras en campo expuesto a luz solar, con un tiempo de duración de 105 minutos, usando la técnica de espectroscopía UV-visible (UV-VIS).

Mediante la técnica de caracterización SEM se encontraron morfologías homogéneas en forma de nanobastones para TiO_2 750°C , mientras que para TiO_2 P-25 y TiO_2 dopada forma esférica. Mediante la técnica de caracterización en TEM se examinó más a fondo el tamaño de partícula, la morfología de las muestras y se analizó su cristalografía de material, corroborándose con XRD. A través de FTIR nos indica que se encuentran enlaces Ti-O-Ti y grupos OH, pertenecientes al dióxido de titanio. Con el uso DRS se obtuvieron los valores de banda prohibida para cada una de las muestras y se realizaron estudios de fotodegradación en campo de heliostatos utilizando las nanopartículas de dióxido de titanio sintetizadas y comerciales. Con el uso UV-VIS se midieron las absorbancias para determinar los porcentajes de degradación de la fotoactividad de las diferentes muestras.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1.Introducción

La nanotecnología se ha vuelto una prioridad en el desarrollo científico para la producción de nuevos materiales. El uso de nanopartículas de zinc, titanio, circonio, plata, entre otros, han permitido obtener nanomateriales con propiedades químicas, mecánicas y físicas superiores a los materiales convencionales [1]. Se ha tenido un incremento en el número de productos y dispositivos que utilizan nanomateriales y nanotecnología por lo que se necesita instrumentos y técnicas que sean capaces de cubrir las necesidades en el control de procesos y control de calidad.

Se define como nanopartícula a cualquier partícula con un tamaño mayor a 1 nanómetro (10^{-9} m) y menor a 100 nanómetros (nm), que se comporta como una unidad en términos de transporte, funcionalidad en las propiedades estructurales y su interacción con otras especies y su entorno [2].

El interés científico por sintetizar, manipular, caracterizar y aplicar nanopartículas se debe a que estas partículas presentan propiedades mejoradas e incluso diferentes a las de tamaño macro, debido a que su tamaño de partícula está en el orden de los nanómetros [3].

Propiedades como la dureza, elasticidad, conductividad térmica, magnética y eléctrica mejoran al estar ubicadas en la escala nanométrica.

Estas nanopartículas presentan gran superficie específica y alta actividad superficial, lo que las hacen excelentes agentes anti-bacteriales, sensores y catalizadores [4].

Existe una amplia variedad de técnicas para producir nanopartículas. Estas técnicas se pueden agrupar de acuerdo a dos enfoques principales: “top-down” (de arriba hacia abajo) y “bottom-up” (de abajo hacia arriba).

Las nanopartículas de dióxido de titanio tienen propiedades únicas, que hacen posible que puedan ser utilizadas en varios campos de la ciencia y tecnología, incluyendo la microbiología, nanobiotecnología y medicina [5]. El dióxido de titanio es un semiconductor que absorbe radiación en la región UV, que se utiliza como pigmento blanco, recubrimiento anticorrosivo, sensor de gases, absorbente de rayos UV en productos cosméticos y de manera general en la industria cerámica. Además, constituye un óxido estable y no tóxico que puede tener aplicaciones en limpieza ambiental [6].

Existen varios métodos para sintetizar dióxido de titanio como por ejemplo síntesis química en fase vapor, hidrotermal, precipitación controlada, precursor polimérico o de Pechini y sol-gel [7].

El método sol-gel es una técnica que conduce a la formación de óxidos mediante reacciones inorgánicas poliméricas, que involucra una suspensión coloidal de partículas. Tiene 4 etapas características: hidrólisis, condensación, secado y tratamiento térmico [8].

Una de las aplicaciones más importantes de este método de síntesis es la producción de películas delgadas de alta calidad y, debido a que todo el proceso sucede a condiciones ambientales, se tiene mayor homogeneidad, baja temperatura de sinterización, facilidad para obtener materiales con varios componentes y además es posible manejar el tamaño de la partícula así como su forma y distribución [9][2]. Cabe indicar que el método de sol-gel típicamente

implica el uso de metales inorgánicos (tetraisopropóxido, tetracloruro de titanio, entre otros) como precursores [2].

Desde hace algunos años una de las técnicas que ha cobrado vital importancia y atención es la fotocatalisis, ya que se considera una técnica limpia que presenta altos porcentajes de eficiencia, debido a su versatilidad en la utilización como proceso de degradación de la mayor parte de los contaminantes que se pueden. Ésta es un proceso que hace referencia a una reacción catalítica por medio de la absorción de luz solar o artificial. Por otro lado el uso de la radiación solar como fuente primaria de energía, genera un alto valor significativo al medio ambiental.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción de luz UV, por un semiconductor, el cual modifica la velocidad de la reacción química sin ser involucrado. En la búsqueda de un aprovechamiento favorable de luz solar para este proceso con TiO_2 , se ha recurrido al dopado con iones metálicos, la adición de compuestos capaces de transferir carga al semiconductor [10].

1.2. Objetivo General

Realizar un estudio fotocatalítico en campo de nanopulvos y nanolaminas preparadas con TiO_2 y el efecto del hierro como dopante.

1.3. Objetivos Específicos

- Sintetizar nanopartículas de dióxido de titanio mediante el método de sol-gel.
- Modificar nanopartículas de dióxido de titanio P-25 comercial dopadas con nitrato de hierro (III).
- Sintetizar nanoláminas de dióxido de titanio mediante el método de termo-sprayado.
- Caracterizar las nanopartículas de dióxido de titanio mediante microscopio electrónico de barrido (SEM), microscopio electrónico de transmisión (TEM), espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) y difracción de rayos X (XRD).
- Realizar estudios de fotodegradación utilizando azul de metileno con el material sintetizadas de dióxido de titanio.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1. NANOMATERIALES.

Los nanomateriales son sólidos estables que exhiben propiedades utilizables, de forma (películas, matrices o fibras) y especificaciones bien definidas para una aplicación precisa a partir de su química molecular y su escala elemental. En la mayoría de los casos, la clasificación de los materiales y sistemas nanoestructurados depende de la cantidad de dimensiones en el rango nanométrico [9].

2.1.1 Dimensión cero

Las estructuras de dimensión cero (0-D) incluyen los materiales con todas las dimensiones (x, y, z) a nanoescala de 1 a 100 nm (Figura 1) [11]. La mayoría de estos materiales son de forma esférica; sin embargo, los cubos y las formas poligonales con nano-dimensiones también se encuentran en esta clase. Los materiales uniformes con nano-dimensiones, tales como moléculas, agrupaciones, fullerenos, anillos, metcarbs, partículas y granos, se consideran en esta clase. Algunas nanopartículas metálicas, tales como las nanopartículas de plata y nanopartículas de titanio son ejemplos de estructuras 0-D [12].



Figura 1. Estructuras de dimensión cero (0-D). Adaptado de [11]

2.1.2 Una dimensión

Las estructuras unidimensionales (1-D) son materiales con dos dimensiones (x, y) en la nanoescala y la otra dimensión está fuera de la nanoescala (> 100 nm) (Figura 2)[11].

Ejemplos de nanomateriales 1-D son nanocables, nanorods y nanotubos de metales u óxidos metálicos, fibras, filamentos, espirales, correas, resortes, columnas, agujas, haces, cuerdas y pilares. Nanotubos de carbono (CNT) y nanorods de óxido de zinc son ejemplos de esta categoría [13].

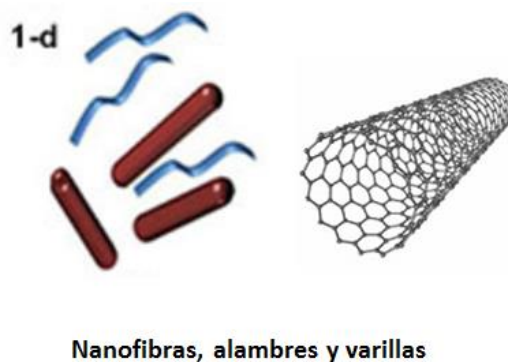


Figura 2. Estructuras de una dimensión (1-D). Adaptado de [11].

2.1.3 Dos dimensiones

Las estructuras bidimensionales (2-D) son materiales con una dimensión en la nanoescala, exhiben formas planas y dos de las dimensiones no se limitan a ésta [14] (Figura 3) [11].

Hay muchos ejemplos de nanomateriales en esta categoría: nanofilms, fibras, films y heterofilms de heteropartículas, nanolayers, nano-hojas de grafeno y nanocompuestos de CNT cargados con alúmina [15].

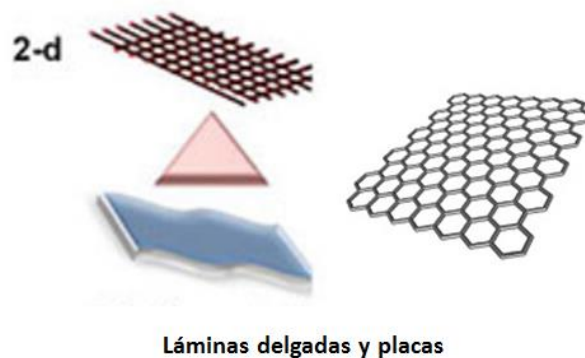


Figura 3. . Estructuras bidimensional (2-D). Adaptado de [11].

2.1.4 Tres dimensiones

Las estructuras tridimensionales (3-D) son materiales que tienen tres dimensiones arbitrarias más allá de la nanoescala (> 100 nm) (Figura 4) [11]. Sin embargo, estos materiales poseen una estructura nanocristalina o implican la presencia de características en la nanoescala. Pueden estar compuestos por una disposición múltiple de cristales de tamaño nanométrico, generalmente en diferentes orientaciones [13].

Estos incluyen materiales a granel compuestos de bloques individuales, tales como fullerenos; esqueletos de fibras y nanotubos, panales y espumas;

esqueletos de fibra de capa; compuestos de capas, fibras y partículas en una matriz; y membranas y fibras de polvo o nanopartículas [16].

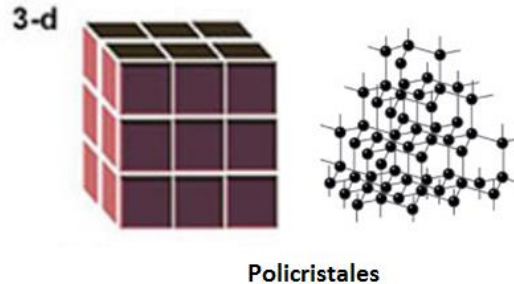


Figura 4. Estructura de tres dimensiones (3-D). Adaptado de [11].

2.1.5 Nanomateriales de Titanio

El Dióxido de titanio es un mineral natural también conocido como titania o TiO_2 . Este elemento es de gran importancia y muy utilizado en muchos sectores por sus propiedades de dispersión, su estabilidad biológica y química, su no toxicidad, su coste reducido y por ser apto para trabajar en un amplio rango de pH. De hecho, es el pigmento inorgánico más importante en términos de producción mundial. Además también es utilizado como bloqueador solar, en cosmética, y en comprimidos vitamínicos, etc. [7]

El TiO_2 se presenta en tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita. En las tres formas, los átomos de titanio (Ti^{+4}) están coordinados con 6 átomos de oxígeno (O^{-2}), formando octaedros " TiO_6 ". La anatasa y el rutilo tienen una geometría tetragonal, a diferencia de la brookita, que tiene una geometría ortorrómbica. Figura 5 [17], siendo las dos primeras las más comunes y anatasa la más efectiva en el proceso de fotocatalisis, por otro lado, el rutilo es la estructura más común y densa, la cual refleja muy bien la luz y se utiliza como pigmento; y la brookita es extremadamente rara e inestable, por lo que no se utiliza comercialmente [18].

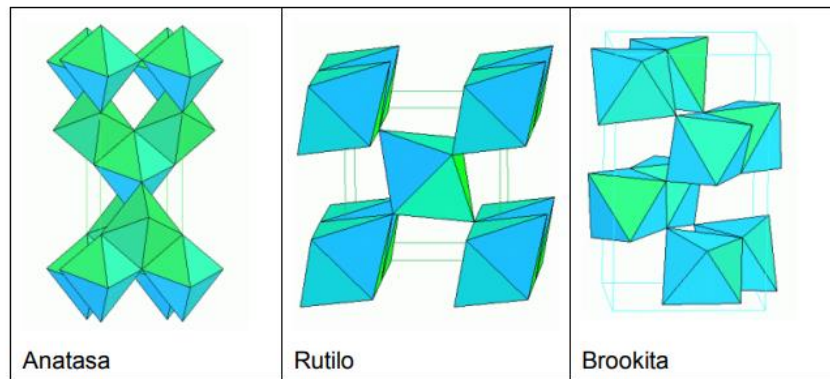


Figura 5. Representación de las tres formas de estructuras cristalinas del TiO_2 [17].

2.2. SÍNTESIS DE NANOMATERIALES

Dependiendo de su aplicación, las características más importantes de los nanomateriales al ser diseñados son su composición química y propiedades estructurales (tamaño, morfología, cristalinidad y cristalografía). Es importante para determinar sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas. Estas nuevas propiedades se pueden diseñar controlando las dimensiones de las nanopartículas metálicas [19].

2.2.1 Nanomateriales de Óxidos Metálicos

A nivel macroscópico los óxidos metálicos constituyen generalmente sistemas robustos y estables con estructuras cristalógraficas bien definidas. En los nanomateriales sin embargo se pueden observar cambios en la estabilidad termodinámica que pueden inducir modificaciones en la estructura cristalina de estos materiales. Como resultado de lo anterior, fases que poseen muy baja estabilidad a nivel macroscópico pueden constituirse en nanoestructuras de gran estabilidad (TiO_2 , VO_x , Al_2O_3 , etc) [20].

Los óxidos nanométricos han sido ampliamente estudiados en los campos óptico, eléctrico y catalítico debido a su reactividad única, área de superficie específica y distribución de tamaño, junto con sus características generales de dureza, estabilidad térmica, y resistencia química [21]. Los elementos metálicos pueden formar un gran número de óxidos que son capaces de adoptar un vasto número de geometrías estructurales y con propiedades electrónicas que pueden exhibir características conductivas, semiconductoras o inclusive aislantes [20]. La disminución de tamaño influye fuertemente en las propiedades de conductividad y reactividad química, así como en las propiedades superficiales, que se ven fuertemente modificadas originando sólidos con características acido/base y de adsorción sin precedente [22]. Mostrando que a niveles nanométricos dan como resultado propiedades químicas y físicas únicas debido a su limitado tamaño y a la alta densidad de sitios activos en su superficie [20].

Existen dos enfoques básicos para la fabricación de materiales nanoparticulados. El primero es el enfoque “top-down” (de arriba hacia abajo) y el segundo es el enfoque “bottom-up” (de abajo hacia arriba) [20] Figura 6 [23]. Las metodologías para la síntesis de nanoestructuras de óxidos metálicos que se investigan con mayor frecuencia bajo estos dos enfoques se analizan a continuación.

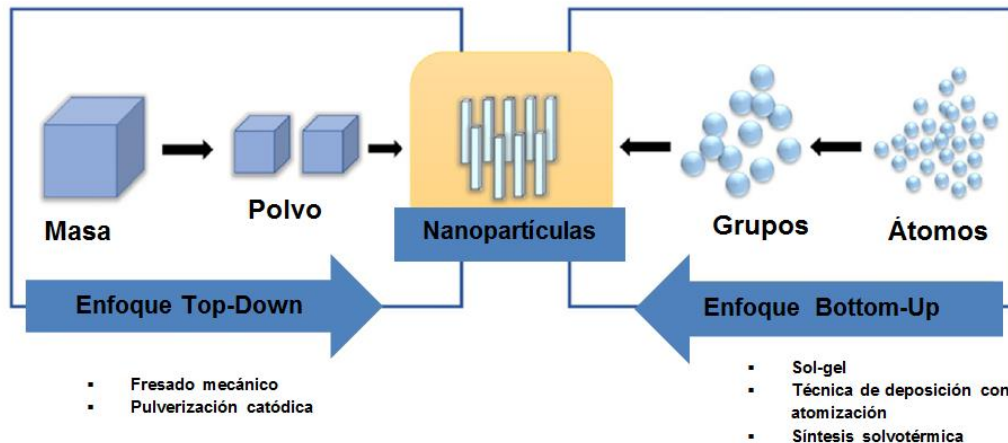


Figura 6. Esquema de los enfoques de síntesis Top-Down y Bottom-Up. Adaptado de [23].

2.2.2 Enfoque “Top-down”

En este enfoque el proceso comienza desde una pieza grande o material a granel en el nivel macroscópico y, posteriormente, utiliza herramientas cada vez más finas para crear estructuras correspondientemente más pequeñas hasta obtener el recorte del material a las nanopartículas deseadas [13] [3].

Fresado mecánico

El fresado mecánico produce nanomateriales por desgaste mecánico en el que la energía cinética de un medio de molienda se transfiere a un material en proceso de reducción [3]. Este proceso único puede llevarse a cabo a temperatura ambiente y en molinos de alta energía (molino de tipo centrífugo o de tipo vibratorio) o en un molino de tambor de baja energía [24]. A través del movimiento de las bolas, la colisión con el disco de soporte y la fuerza centrífuga ejercida, los nanomateriales se forman fácilmente [25]. Este método depende del tamaño de la bola de cuadrícula y del medio de dispersión utilizado en el fresado, con un bajo control de la estructura cristalográfica y la uniformidad [26].

Algunos autores han informado sobre el uso de estos procesos para producir nanopartículas de óxido metálico, como el óxido de zinc, el óxido de titanio, el óxido de vanadio, el óxido de molibdeno y el óxido de hierro [27] [28].

Procesos físicos

El procesamiento físico generalmente se clasifica como un enfoque de arriba hacia abajo ya que implica hacer pequeñas estructuras a partir del material a granel mediante un proceso de grabado [24]. Los métodos físicos comprenden algunas técnicas comunes, como la pulverización catódica y la evaporación, u otros métodos menos comunes, como la deposición asistida por láser y la litografía (incluidos los de haz de electrones y de iones enfocados) [29] [2].

Algunos ejemplos de óxidos metálicos nanoestructurados producidos por procesos físicos son ZnO, TiO₂ y WO₃ [30].

Procesos biológicos

En sistemas biológicos, la síntesis de forma controlada de los nanomateriales se logra mediante el crecimiento en entornos restringidos, como las vesículas de membrana, o mediante moléculas funcionales como los polipéptidos que se unen específicamente a los planos cristalográficos de superficies inorgánicas [31].

Organismos uni/multicelulares (como bacterias, hongos, levaduras y actinomicetos) pueden producir nanomateriales inorgánicos ya sea intra o extracelular. Con este método de síntesis, el tamaño de partícula se puede controlar mediante el control del pH, la temperatura y el tiempo de exposición. La morfología de las partículas se puede controlar cambiando el organismo [32].

Sólo unos pocos autores han informado sobre el uso de bacterias u otros organismos para producir diferentes nanopartículas de óxido metálico. Roh et al. usaron la bacteria *Magnetospirillum magneticum* para producir nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄ [33].

2.2.3 Enfoque “Bottom-up”

En este enfoque las nanopartículas se obtienen a partir de que los componentes más pequeños de las dimensiones atómicas o moleculares se ensamblan juntos, de acuerdo con un principio físico natural o una fuerza impulsora aplicada externamente, para dar lugar a sistemas más grandes y más organizados, adquiriendo su forma final mediante la adición de pequeños bloques de construcción [21].

Procesos químicos

La preparación química para producir nanopartículas se encuentra dentro de este enfoque de fabricación. Para tales procesos se utilizan precursores y disolventes en forma líquida o gaseosa. La síntesis química permite la manipulación de la materia a nivel molecular, lo que permite una buena homogeneidad química, se puede lograr un mejor control del tamaño de las partículas, la forma y la distribución de tamaños. [2][26]

Los procesos químicos más comunes para la síntesis de óxidos metálicos se describen a continuación:

- Pirólisis por aspersión en flama

Se rocía una solución acuosa de sal metálica en forma de niebla fina, a través de un capilar a una flama. Luego, se forman pequeñas gotas mientras el solvente se quema dentro de la flama. La conversión de la sal en el óxido metálico se produce en la reacción de pirólisis y los átomos de óxido metálico se agregan en nanopartículas, que luego se recogen en un sustrato [34] [21]. Para controlar la morfología, la concentración del precursor, el tiempo de residencia y la temperatura al lado de la flama también deben controlarse [35].

Se han reportado estudios que utilizan este método para obtener diversos óxidos metálicos, como TiO_2 , óxido de indio, ZnO , microesferas de óxido de hierro, entre otros [34].

- Auto-ensamblaje

La síntesis de autoensamblaje ocurre cuando un sistema desordenado de componentes preexistentes forma una estructura o patrón bien organizado como resultado de la interacción entre especies [36]. Esta técnica es la más adecuada para la síntesis de óxidos metálicos nanoestructurados en 2D, como nanosheets,

con un autoensamblaje molecular preciso [37][38]. El proceso de autoensamblaje se puede clasificar como estático o dinámico. En un proceso estático hay una ausencia de influencias externas y el autoensamblaje de las estructuras es impulsado por la minimización de la energía. En un proceso dinámico, están presentes influencias externas y el sistema de autoensamblaje se ajustará al entorno circundante [36].

Este tipo de síntesis se ha empleado para la producción de nanoestructuras ultrafinas 2D y 3D de óxidos de metales de transición, como TiO_2 y ZnO [37][38][14].

- Electrodeposición

El término electrodeposición puede referirse a la electrodeposición (basada en una solución de especies iónicas en agua) o deposición electroforética (basada en partículas en suspensión) y ambas utilizan una corriente eléctrica para promover la nucleación de los cristalitas en una superficie de sustrato y su posterior crecimiento. Dado que estos dos procesos son simultáneos, la nucleación debe ser la reacción favorecida para promover la formación de nanopartículas. Para eso, se deben evaluar varias condiciones de deposición, incluida la composición del baño, pH, temperatura, sobrepotencial, aditivos y aplicación de corriente (directa o pulsada) [39] [21].

- Electrospinning

El electrospinning es un método eficiente y versátil que se puede utilizar para obtener fibras uniformes, ultrafinas y continuas, mediante el giro de nanofibras poliméricas utilizando fuerzas electrostáticas [42]. Este método implica tres etapas de producción: preparación de la solución con el precursor inorgánico y un polímero para lograr una viscosidad apropiada; hilar la solución en un sustrato para obtener fibras compuestas; Calcinación para eliminar los compuestos poliméricos y obtener nanofibras de óxido de metal puro [43].

Se ha reportado el uso del electrospinning para producir redes de nanocables de óxido metálico como el óxido de zinc, el óxido de titanio, el óxido de tungsteno, el óxido de molibdeno y el óxido de cobre [26].

- Síntesis solvotérmica

La síntesis solvotérmica se define generalmente como una reacción química que tiene lugar en un disolvente a temperaturas superiores al punto de ebullición y presiones superiores a 1 bar. El medio utilizado en una síntesis solvotérmica puede ser cualquier cosa, desde agua (hidrotérmica) hasta alcohol o cualquier otro disolvente orgánico o inorgánico [44]. El método solvotérmico explota que al aumentar la temperatura y la presión, cambian las propiedades fundamentales del agua u otro disolvente utilizado. Generalmente se realiza en un recipiente de reacción llamado autoclave [25].

- Síntesis solvotérmica asistida por radiación de microondas

Permite la reacción completa en un período de tiempo muy corto. La radiación de microondas se acopla directamente con dipolos de moléculas y promoverá un rápido aumento de la temperatura debido al sobrecalentamiento localizado de las moléculas, descomponiendo fácilmente a los precursores. La mayor descomposición da como resultado una solución altamente sobresaturada, en la que se produce la nucleación y el crecimiento para producir los productos nanocristalinos deseados [45].

- Técnica de deposición con atomización (Termo-sprayado)

Es un método de síntesis fisicoquímico para producir nanoestructuras de óxido metálico de película delgada. El proceso implica rociar solución precursora sobre una superficie caliente en donde los componentes reaccionan para formar los productos. Las soluciones líquidas se preparan disolviendo los precursores en agua o solventes orgánicos (alcohol, acetona, entre otros). Estas pueden rociarse

con un inyector mediante un recipiente presurizado o utilizando un aspersor conectado a un compresor [46].

Una película delgada nanoestructurada de buena calidad mediante este método depende de la formación de niebla con pequeñas gotas y una distribución uniforme. Este método rentable es adecuado para depositar grandes áreas con nanoestructuras de óxidos metálicos a baja temperatura, comparado con las utilizadas en pirólisis por aspersión en flama [47].

Se han reportado estudios utilizando esta técnica para preparar nanopartículas de ZnO sobre sustratos de Si y nanopartículas de TiO₂ sobre sustratos de vidrio [48][49].

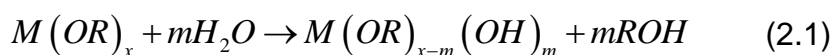
- Método Sol-Gel

Esta metodología en fase líquida produce óxidos metálicos homogéneos con mayor área de superficie, porosidad y estabilidad térmica [50]. Es un proceso a baja temperatura, esto significa menos consumo de energía y menos contaminación [2].

El término "sol" indica un coloide formado por la dispersión completa de una fase sólida en un medio líquido homogéneo. El método sol-gel para la fabricación de óxidos nanometálicos implica la hidrólisis de los precursores y una red de hidróxido metálico (sol) formada por condensación [21]. Durante la reacción de hidrólisis, el grupo -OR del precursor podría reemplazarse por el grupo -OH. Como precursores se pueden usar tanto alcóxidos como sales metálicas. Los alcóxidos tienen una fórmula general $M(OR)_n$, donde M es el metal, O es el oxígeno, R es el grupo orgánico y n el número de unidades repetidas. Mientras que las sales se indican como MX, en las que M es un catión y X es un anión [25][2].

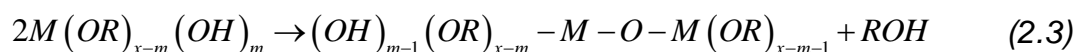
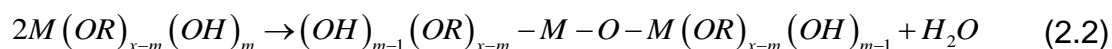
La hidrólisis se lleva a cabo en un disolvente alcohólico común, y tiene lugar por el ataque de la molécula de agua (debido a la carga negativa del oxígeno) al átomo de metal. Luego, dos moléculas hidrolizadas pueden unirse entre sí en una reacción de condensación, lo que resulta en un enlace M-O-M con la liberación adicional de una molécula de agua o alcohol. En la ecuación 2.1 se muestra la reacción de hidrólisis [26].

Hidrólisis:

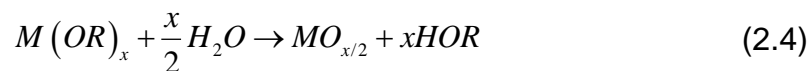


La reacción de hidrólisis será completa cuando $x=m$. Este paso es seguido por la condensación de agua o alcohol, como se muestra en las ecuaciones. (2.2), (2.3)[21].

Condensación:



El proceso general es:



La etapa de condensación causa muchos productos intermedios y conduce al crecimiento de las nanopartículas a través de la aglomeración; Este proceso está fuertemente influenciado por muchos parámetros experimentales, como el pH, la

temperatura, la duración de la reacción y el tipo de catalizadores, que determinan las características de los nanomateriales. Finalmente, los óxidos porosos deseados se forman después del secado y la calcinación apropiados [51].

2.3. FOTOCATÁLISIS

El principio de la fotocatalisis solar se fundamenta en la descontaminación natural que se lleva a cabo en la naturaleza. En este fenómeno, una sustancia llamada fotocatalizador activa una reacción fotoquímica basada en la oxidación que transforma las sustancias orgánicas e inorgánicas nocivas en compuestos inocuos mediante luz solar o artificial, aunque durante el proceso tienen lugar reacciones tanto de oxidación como de reducción.

A través de la fotocatalisis homogénea y heterogénea se hace posible la aplicación de la radiación solar para la realización de los procesos fotoquímicos. Este proceso ha sido muy estudiado debido a su versatilidad como degradante de la mayor parte de los contaminantes, ya que se trata de un proceso de oxidación avanzada (PAO), que son aquellos que implican la formación de radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) de potencial de oxidación mucho mayor que el de otros oxidantes tradicionales (ozono, peróxido de hidrógeno, dióxido de cloro, y cloro) [52].

2.3.1 Fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea se genera a partir de la iluminación con un fotón de un catalizador semiconductor (óxidos o sulfuros). El fotón debe tener una energía $h\nu$, igual o superior al valor de la energía de banda prohibida o “bandgap”, E_g (que es la energía mínima necesaria para convertir el material en un conductor) del fotocatalizador, para que un electrón de su banda de valencia se promueva hacia la banda de conducción [10]. La energía de banda prohibida es la diferencia energética entre la banda de valencia y la banda de conducción del

fotocatalizador. Este hecho conlleva a la formación de dos portadores de carga: electrones en la banda de conducción, y un electrón vacío positivo en la banda de valencia conocido como “hueco”. Es decir, cuando un electrón deja la capa de valencia y se convierte en un electrón libre se crea un “hueco”. Este fenómeno se conoce como par electrón-hueco. Los electrones en estado excitado dentro de la banda de conducción y los huecos dentro de la banda de valencia pueden recombinarse al estado inicial y disipar la energía obtenida en forma de calor. Pero también pueden ser atrapados en los estados superficiales metaestables o reaccionar con las moléculas adsorbidas en la superficie del semiconductor, aceptando y donando electrones [53][10].

2.3.2 Fotocatálisis heterogénea con TiO₂

La fotocatálisis con TiO₂ procede a través de procesos avanzados de oxidación (PAO) y mediante ellos se puede llegar a la total mineralización de contenidos contaminantes, puesto que la técnica, al no ser selectiva a algún contaminante en especial, puede degradar casi cualquier contaminante orgánico, gracias a las propiedades de la especie degradante conocida más importante del proceso, el radical OH• [54] [55].

La fotocatálisis heterogénea ocurre básicamente de acuerdo al siguiente esquema de cinco pasos [56]:

1. Transferencia de los reactivos en la fase fluida.
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos sobre el catalizador sólido.
3. Reacción en la fase adsorbida.
 - (a) Absorción de los fotones por el sólido.
 - (b) Creación fotoinducida de electrones y huecos.

(c) Reacciones de transferencia de electrones (Ionosorción, neutralización de carga, formación de radicales, reacciones superficiales...).

4. Desorción de los productos de la fotocatálisis.

5. Remoción de los productos de la fotocatálisis de la fase fluida.

Los fotones son absorbidos por el sólido, y esto cuando la energía de los mismos es E_g (E_g = gap del TiO_2 , alrededor de 3 eV). Por ello, se habla de fotocatálisis y no de fotoquímica en fase absorbida [56]. En el caso de la eliminación de contaminantes orgánicos por fotocatálisis con TiO_2 , el primer paso es la transferencia de R desde la fase fluida hacia la superficie del catalizador, donde R es el contaminante orgánico; el segundo paso es la adsorción de R sobre el TiO_2 ; el tercer paso es la formación fotoinducida de un electrón e^- (para la banda de conducción del catalizador) y un hueco h^+ (en la banda de valencia del TiO_2); el cuarto paso es la ocurrencia de las reacciones que dan lugar a la degradación de R; el quinto paso es la desorción de los productos de degradación y el último paso es la remoción (o eliminación) de los productos provenientes de la degradación [54].

La fotocatálisis con TiO_2 es un proceso avanzado de oxidación (PAO) porque en el paso 3) aparecen reacciones que dan lugar a la formación de especies no comúnmente encontradas en procesos de oxidación conocidos, y entre ellas, el radical hidroxilo, OH^\bullet , el cual es uno de los oxidantes más fuertes conocidos, y se sabe que es la intervención del radical hidroxilo altamente reactivo OH^\bullet (potencial de oxidación $E = 2.8$ V) la que facilita la degradación del contaminante orgánico (Figura 7) [56][10][57].

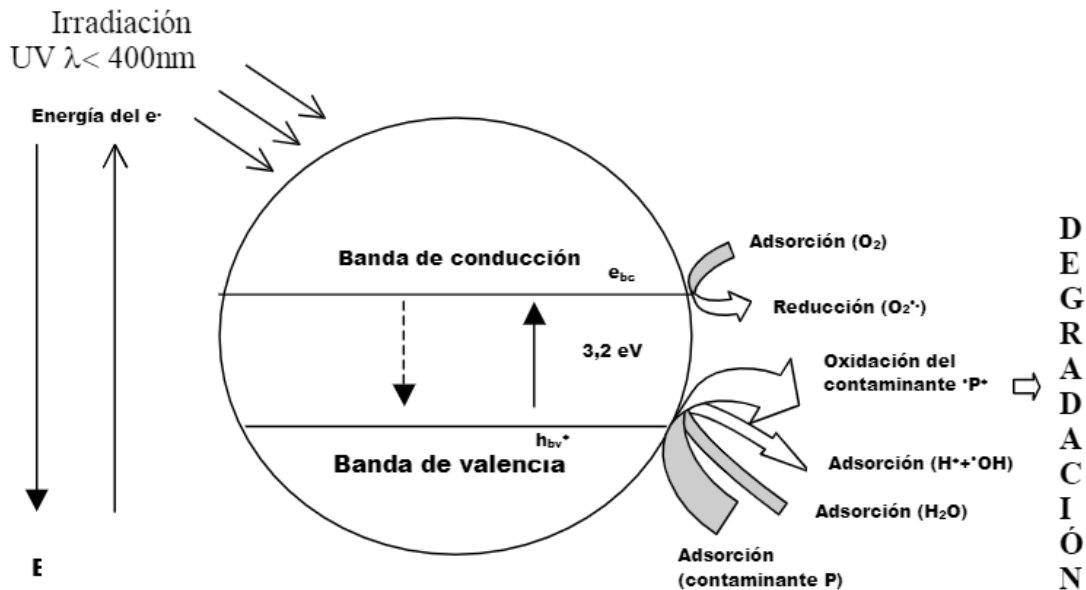


Figura 7. Proceso de degradación de una molécula mediante fotocatalisis heterogénea. Adaptado de [56].

Es así como el TiO_2 es el semiconductor con mayor actividad fotocatalítica, además de que no es tóxico, es estable en solución acuosa y es relativamente económico. Una gran variedad de compuestos alifáticos y aromáticos, incluidos aquellos con sustituciones de halógeno, oxígeno, nitrógeno o azufre, podrían oxidarse utilizando la fotocatalisis con TiO_2 [57].

2.3.3 Materiales fotocatalíticos

El fotocatalizador es un material semiconductor en el cual aumenta la conductividad debido a la temperatura y acelera la velocidad de las reacciones de oxidación que se llevan a cabo en su superficie [58].

Para comprobar la actividad fotocatalítica de algunos compuestos se han realizado diversos ensayos en donde se han utilizado varios calcogenuros (óxidos y sulfuros): TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Sb_2O_4 , CdS , ZnS , etc. Se observa en general que los mejores desempeños fotocatalíticos, con máximos rendimientos, se obtienen siempre con dióxido de titanio [59] [60]. Además, la

anatasa es la fase alotrópica más activa entre las diferentes formas disponibles, ya sea natural o artificial (rutilo y brookita). Por ello, es con diferencia el fotocatalizador más utilizado, y aunque cuenta con limitaciones, todavía no se ha hallado ninguna alternativa mejor [59].

2.3.4 Efecto de dopantes

El TiO_2 en dos de sus formas polimórficas (anatasa y rutilo) tiene gran capacidad de trabajar como fotodegradador y en aplicaciones de la óptica bajo incidencia de luz ultravioleta debido a que posee una banda prohibida de 3.2 eV y 3.0 eV respectivamente que corresponden a en el espectro electromagnético de 385 nm y 405 nm del espectro inicial de luz visible. Esa banda prohibida puede ser modificada hacia la luz visible y tener mejor eficiencia de trabajo, si el titanio es dopado, y dependiendo del dopante puede adquirir diferentes características. Esta modificación del TiO_2 mediante dopaje está basada en la introducción de elementos ajenos en la estructura del TiO_2 en concentraciones lo suficientemente bajas como para no producir por ello cambios en su fase cristalina [61]. Es una alternativa muy interesante para aplicaciones de fotocatalisis solar, por ello, en la última década se han dedicado numerosos esfuerzos a extender la respuesta espectral a la zona del visible mediante el dopaje catiónico del TiO_2 (Fe^{3+} , Ru^{3+} , Cr^{3+} , Mo^{5+} ...) [62].

Hay tres formas de dopar el TiO_2 y son de manera catiónica, aniónica y co-dopaje catiónico-aniónico, siendo la última de poco estudio [63].

- Dopaje catiónico del titanio

El dopaje de óxido de titanio (IV) con cationes hace que crezcan los rangos de absorción de luz visible, incrementa el potencial óxido-reducción de los radicales generados en la fotodegradación y fotocatalisis, y extiende la eficiencia cuántica por la inhibición de electrones y huecos fotogenerados en la conducción y bandas de valencia. Los cationes dopantes son en su mayoría metales desde metales

pobres, nobles, transición y de tierras raras. Estos cambios en las propiedades químicas y físicas en el titanio son causados por la transferencia de carga de los electrones de orbitales, principalmente de disponibles y la banda de valencia del TiO_2 , donde el metal captura los electrones excitados y previene la recombinación de los portadores de carga [63]. El dopaje con cationes del tamaño parecido al titanio ($0,75 \text{ \AA}$), como el caso del hierro ($0,70 \text{ \AA}$) mejora la introducción de estos a la celda del titanio. Altas concentraciones del catión ayudan a mejorar el trabajo del titanio en el espectro visible, sin embargo la alta concentración, ya no previene la recombinación de los portadores de carga, sino al contrario, aumenta su presencia (e^-/h^+), así que se ve disminuida la actividad característica del óxido de titanio (IV), así que se vuelve importante encontrar un estado de dopaje óptimo [63] [64].

- Dopaje aniónico del titanio

El TiO_2 dopado con aniones no metálicos como carbono, azufre, nitrógeno y yodo, ha recibido mucha atención por los investigadores. Los aniones no metálicos han mostrado la habilidad de mejorar la morfología y el desempeño fotocatalítico. De igual manera se ha demostrado que al introducir aniones a la celda, puede bajar la banda prohibida y modificar la respuesta óptica del material, como los aniones no metálicos tienen la capacidad de aumentar las capacidades fotocatalíticas en el rango de la luz visible del material. Así como fue el caso de los dopantes catiónicos, el tamaño de los dopantes es importante, como es el caso de dopar con nitrógeno ($1,71 \text{ \AA}$), es muy grande comparado con el oxígeno ($1,4 \text{ \AA}$), pero eso promueve la electroneutralidad y formar una vacancia de oxígeno, por lo que su introducción en la celda es muy factible. En las recientes investigaciones experimentales y teóricas, se ha demostrado la aparición de una banda media prohibida por encima de la banda de valencia, incrementando así su actividad fotocatalítica. Por otro lado, esa media banda prohibida disminuye el

poder óxido reducción del titanio debido a los pares electrón huecos (e^-/h^+) generados por la sustitución del oxígeno por nitrógeno [65][63].

- Co-dopaje del titanio

El titanio dopado se ve beneficiado, como afectado dependiendo si el dopante es aniónico o catiónico, más se ha podido comprobar que existe un efecto al combinar ambas cualidades que son aprovechables, como, por ejemplo: un anión y un catión como dopantes de un material inducen la reducción de la banda prohibida. Esto es debido al traslape de los orbitales del titanio, el catión y la banda de conducción combinado con el nivel de banda media prohibida producido por el catión cerca de la banda de valencia. El catión atrapa electrones fotogenerados y el anión atrapa huecos fotogenerados, lo que incrementa la eficiencia de electrones y huecos fotogenerados [66].

2.3.5 Radiación solar

Una de las principales ventajas de la fotocatalisis heterogénea es la posibilidad de aprovechar la radiación solar. Sin embargo, a diferencia de la luz artificial, la intensidad de la radiación solar no es constante ya que se ve afectada por factores meteorológicos, varía diariamente y estacionalmente, y depende de la localización geográfica [67].

La interacción entre la radiación solar y los distintos componentes atmosféricos (O_3 , O_2 , CO_2 , H_2O , aerosoles...) provoca que la radiación que llega a la superficie de la tierra quede restringida a longitudes de onda comprendidas entre 0.3 y 3.0 μm . De toda la radiación incidente, la distribución de la energía corresponde en un 7.8 % a la región ultravioleta, un 47.3 % a la visible y un 44.9 % a la del infrarrojo cercano [68]. Si se tiene en cuenta que, en el caso de TiO_2 , la absorción se produce cuando la radiación empleada corresponde a energías mayores que las de su band-gap (3.0-3.2 eV), es decir a $\lambda < \sim 387-410$ nm, la energía del espectro solar aprovechable (región UV) en fotocatalisis es reducida [67].

En la radiación solar global que llega a la superficie de la tierra se pueden distinguir tres componentes: radiación directa, difusa y reflejada. La radiación solar directa es la que no sufre interacciones al atravesar la masa atmosférica, la radiación difusa llega a la superficie con una dirección distinta a la de la directa debido a los procesos de absorción y dispersión de luz que tienen lugar a su paso por la atmósfera, y finalmente la radiación reflejada, o albedo, es la radiación que llega a una superficie determinada tras su reflexión previa en el suelo. Las dos componentes que mayor importancia tienen para su uso en fotocatalisis son la radiación directa y difusa [69][70]. En este sentido, la intensidad de la radiación UV está sometida a variaciones provocadas por las condiciones climatológicas cambiantes, siendo el factor más atenuante en la región UV la presencia de nubes [71].

Todos estos factores hacen preciso el seguimiento del flujo de la radiación solar de manera continua a la hora de presentar los resultados de actividad fotocatalítica. Para ello, el registro de la radiación recibida en el rango de interés mediante un radiómetro UV, permite transformar los datos en forma de energía acumulada. De este modo, se puede obtener la acumulación de energía UV incidente en la superficie del sistema [72].

2.4. AZUL DE METILENO

El azul de metileno (MB) es un color catiónico que tiene forma de cristales o polvo cristalino, presenta un color verde oscuro, con brillo bronceado. Es inodoro y estable al aire, sus disoluciones en agua o en alcohol son de color azul intenso. Es fácilmente soluble en agua y cloroformo y moderadamente en alcohol. Este colorante se utiliza en los laboratorios de análisis ambiental, como detergentes, pruebas rutinarias en esta clase de laboratorios. También se utiliza como materia prima para fabricar agentes antipalúdicos y es empleado como un tinte tradicional

para pintar algodón, lana y seda. [73]. La estructura molecular del azul de metileno se representa en la Figura 8 [74].

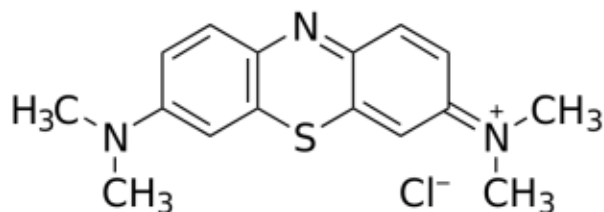


Figura 8. Estructura molecular del azul de metileno [74].

2.4.1 Mecanismo de Degradación de Azul de Metileno en TiO₂

La degradación del contaminante orgánico, en este caso azul de metileno [75], puede ser muy variado en virtud de la presencia de radiación UV, la cual puede dar lugar a la aparición de muchas especies fotogeneradas al interior del sistema, y por lo tanto, muchas reacciones, la importancia de cada especie o de una reacción particular está íntimamente relacionada con los diversos factores que afectan las reacciones fotocatalíticas, como el flujo de radiación UV, el medio de la reacción, la masa del catalizador, o el estado de agregación del mismo, entre otros [74] [75]. La literatura demuestra que los huecos positivos son las mayores especies oxidantes si el pH del sistema es ácido, pero a pH básico, las principales especies oxidantes son los radicales hidroxilos [76]. Esto se explica porque a pH básico los radicales OH• se forman más fácilmente por oxidación de los aniones OH⁻ disponibles (adsorbidos) sobre la superficie del TiO₂, por lo que la eficiencia del proceso fotocatalítico aumenta [74] [76].

En la Figura 9 [75] se muestra el mecanismo de degradación de azul de metileno. Este proceso tan solo representa una gran variedad de etapas complejas que permiten que el colorante sea destruido por las especies oxidantes, produciéndose así la degradación que conduce a la mineralización total de la

mayoría de los contaminantes orgánicos, con la conversión del carbono orgánico en CO_2 gaseoso inocuo y la de los heteroátomos de nitrógeno y azufre en iones inorgánicos, como nitrato y amonio, y los iones de sulfato, respectivamente [75].

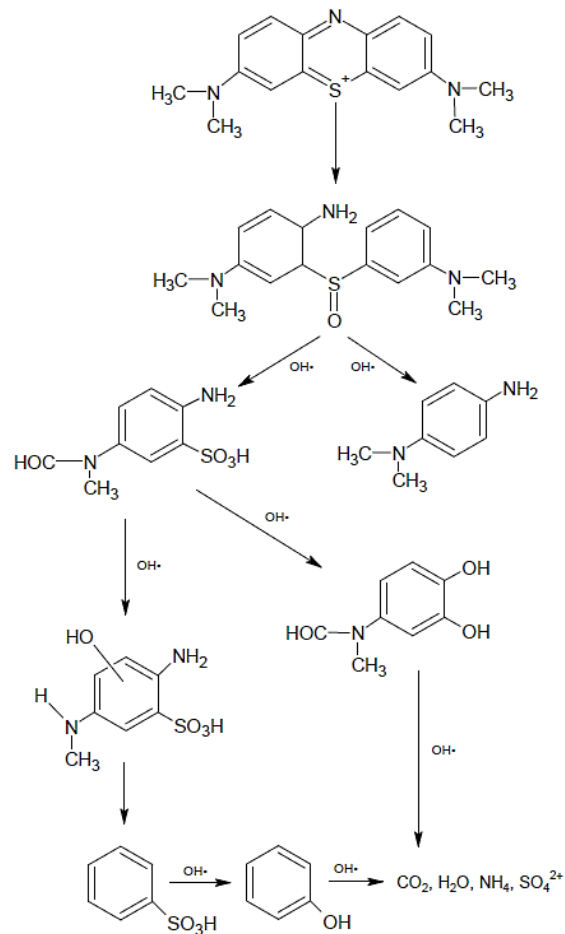


Figura 9. Mecanismo de degradación de azul de metileno. Adaptado de [75].

2.5. CARACTERIZACIÓN DE NANOMATERIALES.

2.5.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas analíticas más empleadas actualmente, tiene como finalidad la caracterización e identificación de las propiedades microestructurales de partículas sólidas a través de un análisis superficial. Se basa en incidir un rayo de electrones producido por un cañón termoiónico (generalmente de tungsteno o hexaboruro de lantano) o un cañón de emisión de campo FEG, de las siglas en inglés “Field Emission Gun”, el cual realiza un barrido a través de la superficie de la muestra de forma horizontal; donde un haz de electrones se enfoca en una sonda fina y, posteriormente, se escanea en una pequeña área rectangular. A medida que el haz interactúa con la muestra, crea varias señales (electrones secundarios, corrientes internas, emisión de fotones, etc.), todas las cuales pueden detectarse de manera apropiada. Estas señales están altamente localizadas en el área directamente debajo del haz. El tamaño de partícula que puede ser determinado se encuentra fuertemente ligado a la resolución del equipo empleado [77].

Las imágenes principales producidas en el SEM son de tres tipos: imágenes de electrones secundarios, imágenes de electrones retródispersados y mapas de rayos X elementales. Los electrones secundarios y retródispersados se separan convencionalmente de acuerdo con sus energías. Son producidos por diferentes mecanismos. Cuando un electrón primario de alta energía interactúa con un átomo, experimenta una dispersión inelástica con electrones atómicos o una dispersión elástica con el núcleo atómico. En una colisión inelástica con un electrón, cierta cantidad de energía se transfiere al otro electrón. Si la transferencia de energía es muy pequeña, el electrón emitido probablemente no tendrá suficiente energía para salir del circuito. Si la energía transferida excede la función de trabajo del material, el electrón emitido puede salir del sólido. Cuando la energía del electrón emitido es inferior a aproximadamente 50 eV, por

convención, se le conoce como un electrón secundario, o simplemente un secundario. La mayoría de los secundarios emitidos se producen dentro de los primeros nm de la superficie. Los secundarios producidos mucho más profundamente en el material sufren colisiones inelásticas adicionales, que disminuyen su energía y las atrapan en el interior del sólido [78].

Los electrones de mayor energía son electrones primarios que se han dispersado sin pérdida de energía cinética (es decir, elásticamente) por el núcleo de un átomo, aunque estas colisiones pueden ocurrir después de que el electrón primario ya haya perdido parte de su energía debido a la dispersión inelástica. Se considera que los electrones retrodispersados son los electrones que salen de la muestra con una energía superior a 50 eV. Sin embargo, la mayoría de los electrones retrodispersados tienen energías comparables a la energía del haz primario. Cuanto mayor sea el número atómico de un material, más probable es que se produzca una retrodispersión. Así, cuando un haz pasa de un Z bajo (número atómico) a un Z alto, la señal debida a la retrodispersión y, en consecuencia, el brillo de la imagen, aumentará [78].

2.5.2 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).

Cuando los átomos en un material son ionizados por una radiación de alta energía, emiten rayos X característicos. EDS describe una técnica de espectroscopia de rayos X que se basa en la colección y la dispersión de energía de los rayos X característicos.

Un sistema EDS consiste en una fuente de radiación de alta energía, generalmente electrones; una muestra; un detector de estado sólido, generalmente hecho de silicio de litio, Si (Li); y procesamiento de señal electrónica. Los espectrómetros EDS se conectan con mayor frecuencia a instrumentos de columna de electrones como el microscopio electrónico de barrido (SEM), el microanalizador de sonda de electrones (EPMA) y los microscopios electrónicos de transmisión (TEM). Los rayos X que ingresan al detector de Si (Li) se convierten en señales que pueden ser procesadas por la electrónica en un histograma de energía de rayos X. Este espectro de rayos X consiste en una serie de

picos representativos del tipo y la cantidad relativa de cada elemento en la muestra. El número de conteos en cada pico se puede convertir adicionalmente en una concentración de peso elemental, ya sea por comparación con los estándares o por cálculos sin estándares. Su aplicación más frecuente es en muestras de metal altamente pulidas, aunque se pueden estudiar muestras no conductoras si se pueden recubrir con una película conductora delgada [77].

2.5.3 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica en la que un haz de electrones enfocado incide en una muestra delgada (menos de 200 nm). La tecnología utiliza un haz de electrones acelerado, que pasa a través de un espécimen muy delgado para obtener características tales como estructura y morfología [79].

Se puede utilizar para observar partículas en un aumento y una alta resolución, porque la longitud de onda de un electrón es mucho más corta que la de un fotón. Usando TEM, se pueden observar especímenes al nivel atómico, que es menos de 1 nm, dado que los electrones se aceleran a un voltaje mucho más alto (200–300 keV) que en un SEM [80].

Un TEM, similar a un microscopio de luz de transmisión, tiene los siguientes componentes a lo largo de su trayectoria óptica: fuente de luz, lente de condensador, etapa de muestra, lente de objetivo y lente de proyector. Las principales diferencias son que, en un TEM, el rayo de luz visible se reemplaza por un rayo de electrones y las lentes de vidrio por luz visible se reemplazan por lentes electromagnéticas para el haz de electrones. Éste tiene más lentes (la lente intermedia) y más aberturas (incluida la abertura de área seleccionada), contiene otras características que surgen del uso de electrones como iluminación. Otro componente es el sistema de vacío, que es esencial para asegurarse que los electrones no choquen con átomos de gas [80].

La imagen producida por el TEM, llamada micrografía, se considera a través de la proyección sobre una pantalla, generalmente una pantalla fluorescente, una placa de película o una cámara de video. Cuando es irradiada por el haz electrónico, esta pantalla emite los fotones. Una cámara de la película colocada por debajo de la pantalla se puede utilizar para capturar la imagen o la captura digital se puede lograr con una cámara del dispositivo (CCD) acoplado de carga eléctrica [79].

2.5.4 Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja mide la excitación de los átomos alrededor de los enlaces que los conectan. Existen dos tipos de vibraciones moleculares fundamentales, las de extensión y las de flexión. Las vibraciones de extensión consisten en el movimiento rítmico a través del eje de enlace, de forma que la distancia interatómica aumenta o disminuye, y las vibraciones de flexión se asocian al cambio en el ángulo de enlace entre dos átomos, que comparten un átomo en común o al desplazamiento de un grupo de átomos con respecto al resto de la molécula. La absorción en el infrarrojo requiere que un modo vibracional en la molécula experimenta un cambio en el momento dipolar o en la distribución de carga asociada a él [81][82].

El principio de la técnica es la interacción de la molécula con la radiación electromagnética, en el rango de $10,000 - 33 \text{ cm}^{-1}$, la cual es insuficiente para producir transiciones electrónicas, pero sí puede inducir transiciones en los estados vibracionales y rotacionales asociados con el estado electrónico basal. De este modo la frecuencia de radiación absorbida depende de la energía de estas vibraciones y de las constantes de fuerzas de enlaces intraatómicos. La resolución de la técnica se aumenta usando espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), técnica mediante la cual se promedia un gran número de espectros, proporcionando una señal mejorada e incrementando así

la sensibilidad de la técnica y además permite un registro de datos más rápido [82] [83].

Un espectro de infrarrojo es una gráfica del porcentaje de radiación absorbida versus la frecuencia de la radiación infrarroja incidente, dada en números de onda y unidades de (cm^{-1}). Esta técnica se usa principalmente para la identificación de grupos funcionales específicos en moléculas orgánicas y grupos hidroxilos, carbonatos, sulfatos, silicatos, fosfatos nitratos, etc. en compuestos inorgánicos, donde cada banda o pico está relacionada con una determinada transición vibracional, en donde la intensidad depende de la concentración de estos grupos [83].

2.5.5 Espectroscopía de reflectancia difusa.

La espectroscopía UV-visible se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando esta interacciona con la materia en el rango de longitudes de onda entre 190 nm y 800 nm. En este caso, el catalizador es una muestra sólida, se utiliza la medida de reflectancia difusa, especialmente útil para este caso [84].

La reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra. El espectro resultante se suele obtener como un porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como 100% de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado [85].

El espectro obtenido tiene una serie de bandas cuya intensidad no tiene una relación directa con la concentración, como sucede en los espectros de absorción en muestras líquidas. Esto sucede por las distorsiones espectrales, pues la longitud de onda efectiva va cambiando constantemente durante la medida. La intensidad depende de la absortividad de la muestra a una longitud de onda concreta. Por lo que en estos casos con distorsiones espectrales se puede aplicar

la corrección de Kubelka-Munk para linealizar los datos $f(x)$, donde se puede establecer una relación entre la intensidad y la concentración si la muestra no está diluida [86][84].

La importancia del uso de esta técnica, es que a partir de la obtención de los espectros UV-visible se puede estimar el valor de la energía de banda prohibida (E_g) de un sólido semiconductor usando la siguiente ecuación [85]:

$$F = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2.5)$$

Donde R es la reflectancia medida respecto a la unidad. Representando frente a eV se obtiene una recta en el borde de absorción, tangente a la curva representada, si tomamos esta línea base como cero de absorción podemos tomar como valor de la energía del band gap, el punto de corte de dicha recta con la línea base. Esta técnica es muy útil para muestras en polvo o fibras [85].

2.5.6 Espectroscopía Ultravioleta - visible (UV-VIS)

La espectrometría ultravioleta-visible o espectrofotometría UV-Vis implica la espectroscopia de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible. Utiliza la luz en los rangos visible y adyacentes (el ultravioleta (UV)) cercano y el infrarrojo (IR) cercano. En esta región del espectro electromagnético, las moléculas se someten a transiciones electrónicas [87].

Esta técnica es complementaria de la espectrometría de fluorescencia, que trata con transiciones desde el estado excitado al estado basal, mientras que la espectrometría de absorción mide transiciones desde el estado basal al estado excitado [88].

Mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra (I), y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra (I_0). La relación I/I_0 se llama transmitancia, y se expresa habitualmente como un porcentaje (%T). La absorbancia (A) se basa en la transmisión [88][87]:

$$A = -\log(\%T) \quad (2.6)$$

Un espectrofotómetro puede ser único o de doble haz. En un instrumento de un solo haz, toda la luz pasa a través de la célula muestra. El cual debe medirse retirando la muestra. En un instrumento de doble haz, la luz se divide en dos haces antes de llegar a la muestra. Un haz se utiliza como referencia, y el otro haz de luz pasa a través de la muestra [88].

Las muestras para espectrofotometría UV-Vis suelen ser líquidas, aunque la absorbancia de los gases e incluso de los sólidos también puede medirse. Las muestras suelen ser colocadas en una celda transparente, que suelen ser rectangulares, con una anchura interior de 1 cm. Esta anchura se convierte en la longitud de ruta, L , en la Ley de Beer-Lambert (la cual establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de la solución.) [77].

La espectrometría UV/Vis se utiliza habitualmente en la determinación cuantitativa de soluciones de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos muy conjugados [88].

2.5.7 Difracción de rayos X

El método de producción de rayos X se basa en el fenómeno producido cuando una partícula de masa muy pequeña, que posee una gran energía cinética, choca con un material; una pequeña parte de dicha energía se invierte en la producción

de rayos X. Las partículas más utilizadas para este bombardeo son los electrones, y el dispositivo instrumental utilizado se conoce con el nombre de tubo de rayos X. Existen distintos tubos de rayos X, pero los más utilizados son los de cátodo incandescente los cuales poseen un filamento capaz de emitir electrones por calentamiento, que hace de cátodo, y un ánodo metálico situados ambos dentro de una ampolla de vidrio en la que se ha hecho un elevado vacío [77] [82].

Un mecanismo responsable de la atenuación de la radiación X al incidir ésta sobre la materia es la dispersión, que consiste en la desviación de la dirección del fotón con igual (dispersión elástica) o menor (dispersión inelástica) energía, por colisión con un electrón [77].

Los fenómenos de difracción se producen cada vez que la luz pasa a través de una estructura periódica que posee características que se repiten regularmente o cuando la luz es reflejada por una estructura de esta clase. Ya que en un cristal existen distintas familias de planos, con distintos espaciados, existirán también distintas direcciones de difracción. Se dice que el patrón de difracción es una huella dactilar de las sustancias cristalinas [89][82].

La información proporcionada por la difracción de rayos X posee dos aspectos claramente diferenciados y complementarios: la geometría de las direcciones de difracción, correspondiente al tamaño y la forma de la celda unitaria del cristal, con las cuales es posible conocer el sistema cristalino y las dimensiones de la celda. Por su parte la intensidad de los rayos difractados nos brinda información sobre la naturaleza de los átomos y las posiciones de estos en la red cristalina [89].

El principio de este método se basa en la conocida ley de Bragg, que consiste en imaginar la difracción como una reflexión de los rayos X originada por "espejos" imaginarios formados por planos de átomos de la red cristalina (mostrados como líneas horizontales que pasan por los centros dispersores, es decir, por los

átomos que se muestran como círculos azules en la Figura 10 [90]). Debido a la naturaleza repetitiva del cristal, estos planos estarían separados entre sí por distancias constantes d . Los dos haces de rayos X, de longitud de onda λ , inciden en fase sobre sendos planos imaginarios, con un ángulo de incidencia θ , y forman un frente de ondas (primera línea verde de la izquierda).

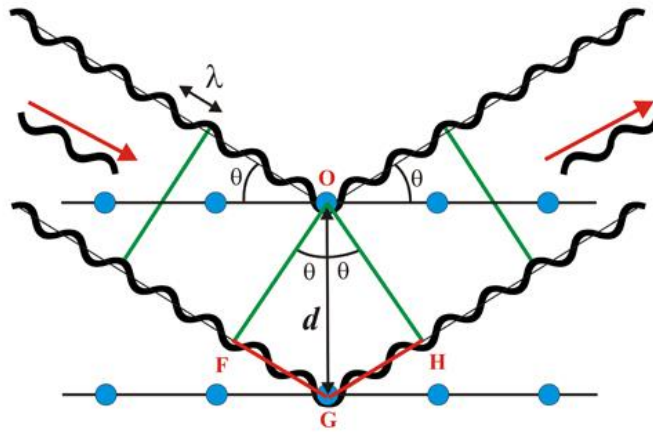


Figura 10. Deducción de la Ley de Bragg [90].

Para que exista reflexión cooperativa es necesario que tras la reflexión ambos haces sigan estando en fase (última línea verde de la derecha), situación que sólo ocurrirá si la diferencia de caminos recorridos por los frentes de onda OF y OH (frentes de onda, antes y después de la reflexión) es un número entero de veces la longitud de onda.

Esa condición equivale a decir, que la suma de los segmentos FG y GH corresponde a un número entero (n) de veces la longitud de onda (λ):

$$FG + GH = n\lambda \quad (2.7)$$

Pero $FG = GH$ y $\text{sen } \theta = FG / d$ es decir: $FG = d \text{sen } \theta$, con lo que la expresión (2.7) se convierte en [90]:

$$2d \text{sen } \theta = n\lambda \quad (2.8)$$

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1.MATERIALES

Para la preparación de síntesis de TiO_2 se utilizaron los siguientes reactivos (Tabla 1).

Tabla 1. Reactivos utilizados para la preparación de síntesis TiO_2 .

Reactivo	Formula molecular	Pureza	Suministrador
Tetracloruro de titanio	TiCl_4	99.0%	Fluka Analytical, Francia
Alcohol Eílico Absoluto	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	99.91%	FagaLab, Sinaloa, México
Hidróxido de Sodio	NaOH	97.0%	Sigma-Aldrich, India
Hidróxido de Amonio	NH_4OH	30.0%	FagaLab, Sinaloa, México

Para la preparación de dopado de nanopartículas de TiO₂ con nitrato de hierro (III) se utilizaron los siguientes reactivos (Tabla 2).

Tabla 2. Reactivos utilizados para el dopaje.

Reactivo	Formula molecular	Pureza	Suministrador
Oxido de Titanio (IV) P25	TiO ₂	99.5%	ACROS Organics, Japón
Nitrato de Hierro (III)	Fe(NO ₃) ₃	98%	Sigma-Aldrich, Japón
Alcohol Etilico Absoluto	CH ₃ CH ₂ OH	99.91%	FagaLab, Sinaloa, México

Para el estudio de la actividad fotocatalítica, el reactivo utilizado para la degradación es el siguiente (Tabla 3).

Tabla 3. Reactivo utilizado para la degradación.

Reactivo	Formula molecular	Pureza	Suministrador
Azul de metileno	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCI.3H ₂ O	98.5%	MEYER, México

Tabla 4. Otros reactivos utilizados en procedimientos anteriores.

Reactivo	Formula molecular	Pureza	Suministrador
Alcohol Etílico Absoluto	CH ₃ CH ₂ OH	99.91%	FagaLab, Sinaloa, México
Agua desionizada	H ₂ O	-	-
Bromuro de potasio	KBr		Sigma-Aldrich, Japón

3.2. METODOLOGÍA

3.2.1 Síntesis Sol-Gel de TiO₂

La preparación de nanopartículas de TiO₂ se llevó a cabo por el método de sol-gel. Se utilizó 1.42 ml de tetracloruro de titanio (TiCl₄) como precursor, 7.14 ml de alcohol etílico absoluto (CH₃CH₂OH) y 1.42 ml de agua desionizada como solventes.

Se preparó una cantidad total de 10 ml de solución, para la cual se empleó un frasco de vidrio con capacidad de 20 ml, este se introdujo a baño frío con hielo y agua, sobre una placa de calentamiento ThermoScientific modelo No.SP88854100 con agitación magnética constante a temperatura ambiente, como se muestra en la Figura 11.



Figura 11. Preparación de síntesis sol-gel de TiO_2 .

Primeramente, se agregó el alcohol etílico absoluto, seguido del tetracloruro de titanio mediante goteo lento, y finalmente, de igual forma, el agua desionizada, incorporados con un tiempo de 5 minutos entre cada uno, produciéndose una reacción exotérmica y una solución transparente con ligera tonalidad amarilla.

Posteriormente se retiró la solución del baño frío, manteniéndose en agitación constante y a temperatura ambiente, para llevar a cabo su neutralización utilizando hidróxido de sodio 1M, mediante goteo lento hasta que el pH alcanzó un valor de 7. Durante el proceso de adición de NaOH, el color de la solución cambió a blanco. Finalmente, se adiciono 0.3 ml de hidróxido de amonio para obtener una condición básica en la solución y favorecer la formación de pequeñas partículas, nanométricas, en el sistema. Dejándose en agitación constante durante 12 horas (Figura 12).

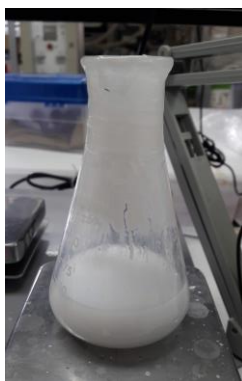


Figura 12. Solución de síntesis después de 12 horas de agitación

La solución obtenida anteriormente se centrifugó por 20 minutos a 20,000 G, utilizando una centrifuga Thermo Scientific Sorval ST16R repitiendo tres veces el procedimiento con un lavado de agua desionizada entre cada una. Se recuperó una masa blanca (Figura 13) que se dejó secando durante la noche a temperatura ambiente, posteriormente esta se horneó por 12 horas a temperatura de 110°C en una mufla Thermolyne Type 6000 Furnace para eliminar humedad y así continuar con su calcinado. Esto se llevó a cabo a temperatura de 750 °C durante 5 horas, produciendo un polvo de color blanquecino como se muestra en la Figura 14.



Figura 13. Muestra obtenida después de centrifugar.



Figura 14. Polvo sintetizado de TiO_2 .

3.2.2 Dopado de nanopartículas de TiO_2 -P25 con Nitrato de Hierro (III).

Se preparó una solución a la concentración de 2.5% de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, disuelta en 2.5 ml de etanol. Ésta se agregó mediante goteo lento a 1 gr de polvo de TiO_2 -P25 hasta obtener una consistencia pastosa.

Se llevó a secar a 110°C por 2 horas, posteriormente pasamos al tratamiento térmico a 500°C durante 14 horas, obteniéndose un polvo ligeramente amarillo como se muestra en la Figura 15.

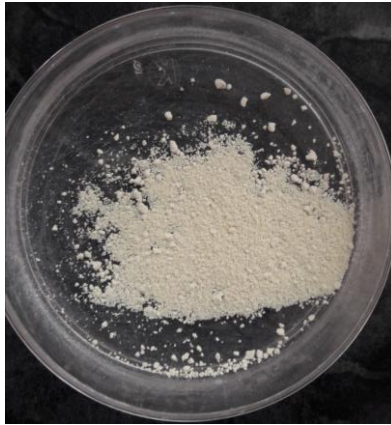


Figura 15. Polvo de TiO_2 dopado con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

3.2.3 Preparación de nanoláminas por termo-sprayado

Se preparó una solución de TiO_2 10:1, mediante el método de sol-gel, utilizando etanol como solvente y TiCl_4 como precursor, obteniendo una solución transparente ligeramente amarillenta.

Se colocaron vidrios portaobjetos sobre la placa de calentamiento utilizada con anterioridad a $500\text{ }^\circ\text{C}$, a los cuales se les fue rociando distinta cantidad de capas de la solución antes mencionada, incorporadas con un tiempo de 5 minutos entre cada una de ellas, esto se realizó con ayuda de un aspersor para pintura conectado a un compresor, aplicándose un total de 24 capas (Figura 16). Se dejaron enfriar.



Figura 16. Láminas recubiertas con TiO_2 .

3.2.4 Pruebas de degradación fotocatalítica de azul de metileno con TiO_2 .

- Preparación de la solución madre.

Para la preparación de la solución madre del colorante, se tomó como base una solución de 1 mg/ml. Para realizar esto, se pesó 8.7 mg de azul de metileno y se disolvieron en 8.7 mililitros de agua destilada respectivamente.

- Curva de calibración.

Se prepararon 10 patrones con factor de dilución de 0.5 a partir de la solución realizada anteriormente. Las alícuotas tomadas de esta solución se transfirieron a tubos eppendorfs de 2 ml y se completó el volumen faltante con agua desionizada hasta llegar al áforo. Posteriormente se midió la absorbancia de cada patrón a la longitud de onda de 665 nm en un espectrofotómetro de doble haz UV-6300PC VWR donde se tomaron en cuenta los últimos 6 patrones, los cuales se representaron gráficamente; de esta gráfica se obtuvo la ecuación de la recta por el método de mínimos cuadrados.

- Pruebas de degradación fotocatalíticas.

La degradación del azul de metileno con TiO_2 fue realizado el día 13 de diciembre del 2018 al aire libre bajo la luz solar en el Campo de Heliostatos de la Universidad de Sonora, midiendo la radiación solar durante el periodo de la experimentación por el equipo de sensor analógico biometro de uv, modelo 501-DA.

Para este ensayo se realizaron varias muestras de 100 mililitros de solución coloreada de azul de metileno con una concentración de 1.5625 mg/ml, dos de ellas se utilizaron como referencia, las siguientes se prepararon con 100 miligramos por duplicado de los diferentes polvos: TiO_2 a 750 °C, TiO_2 dopado con nitrato de hierro (III) y TiO_2 P-25 comercial, y a la última se les sumergió la lámina 24p por termo sprayado (Figura 17).



Figura 17. Muestras en proceso de degradación bajo luz solar a tiempo 0 minutos.

Se dejaron agitando por 30 minutos en la oscuridad para estabilizar los sistemas y posteriormente se inició el proceso de degradación bajo la luz solar. Se muestreaba cada 15 minutos tomando una alícuota de 2 ml de cada solución, y se siguió el procedimiento con una duración total de 105 minutos. Se mantuvo con agitación magnética constante durante todo el ensayo (Figura 18).



Figura 18. Muestras en proceso de degradación bajo luz solar a tiempo 105 minutos.

Acabado este tiempo se llevaron a centrifugar las muestras utilizando el Eppendorf Centrifuge 5424, y luego se llevó a su posterior lectura en el espectrofotómetro antes mencionado para medir su absorbancia, calibrando el equipo con el blanco (agua desionizada) a cero, esto con el fin de comprobar la disminución en la concentración. Se usaron celdas equivalentes de plástico en cada medición realizada.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE TiO_2

4.1.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

La observación de SEM (Figura 19) mostró una alta homogeneidad de las muestras preparadas por cada uno de los métodos. Todos los nanomateriales preparados son morfológicamente homogéneos y cada uno de ellos se caracteriza por una forma y un tamaño de partículas distintos. El TiO_2 a 750 °C (A) presenta partículas alargadas en forma de agujas o nanobastoncitos con cristales bien desarrollados, con dimensiones de largo promedio de 630 nm y una desviación estándar de 13. Por otro lado, el TiO_2 P-25 (B) tiene una forma esférica con tamaños en un rango entre 10 nm y 255 nm con un promedio de 110 nm, dando una desviación estándar de 47. Mientras que para el TiO_2 dopado (C) que presenta la misma forma, se pueden observar tamaños promedios de 106 nm con una desviación estándar de 38. Finalmente, en la nanolámina 24p (D) se representa una vista superficial del titanio por termo-sprayado de 24 capas, el cual muestra una superficie tanto en la escala macro como nanométrica generalmente uniforme, sin perturbaciones topológicas micro-nanometricas excedentes, en la imagen se puede ver una pequeña fractura característica de la expansión térmica del material, donde puede observarse que no es mayor a 100 nm, la cual nos indica la presencia de una capa menor de 100 nm de dióxido de titanio.

Un enfoque similar también fue demostrado por Kusior et al. [7] en la observación de nanopartículas de TiO_2 con morfologías de nanobastones similares a los de TiO_2 a 750°C , al igual que formas esféricas para TiO_2 P-25.

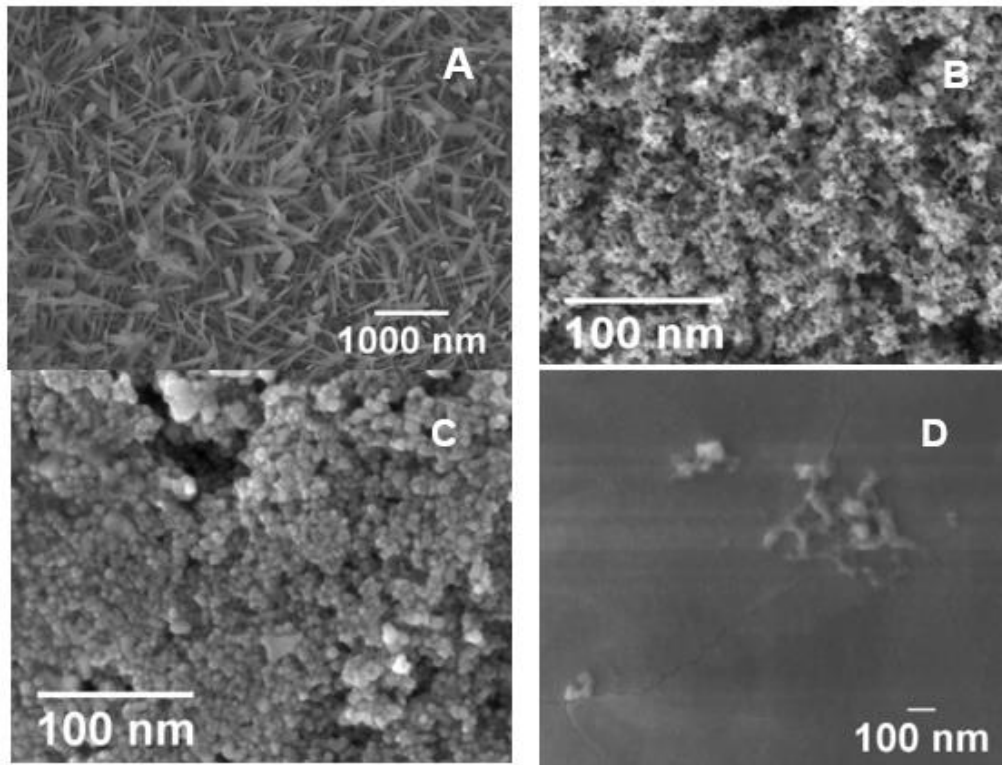


Figura 19. Nanopartículas de TiO_2 a 750°C (imagen A), nanopartículas de TiO_2 P-25 (imagen B), nanopartículas de TiO_2 dopada con nitrato de hierro (III) (imagen C) y nanolámina 24p (imagen D).

4.1.2 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).

En las Figuras 20, 21 y 22 se muestran los espectros de dispersión de energía para las muestras de los polvos de TiO_2 a 750°C , TiO_2 P-25 y TiO_2 Dopada respectivamente, donde se presenta el análisis elemental obtenido. En general, los resultados EDS muestran una distribución de los elementos O, Ti, C, y Cu, donde se presentan mayormente titanio y oxígeno, consistente con la composición según nuestras muestras. Cabe mencionar que es posible observar una pequeña contaminación de elementos no

utilizados durante la experimentación como Cu, C, Na y F, razón por la cual es natural asumir que ocurrió durante el manejo de la muestra al momento de su medición.

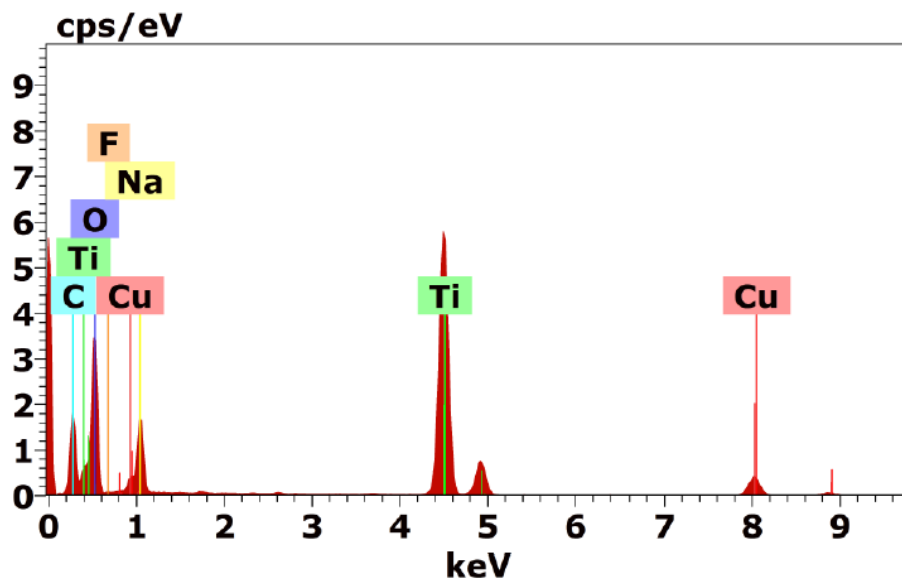


Figura 20. Espectro de dispersión de energía para la muestra de TiO₂ a 750°C.

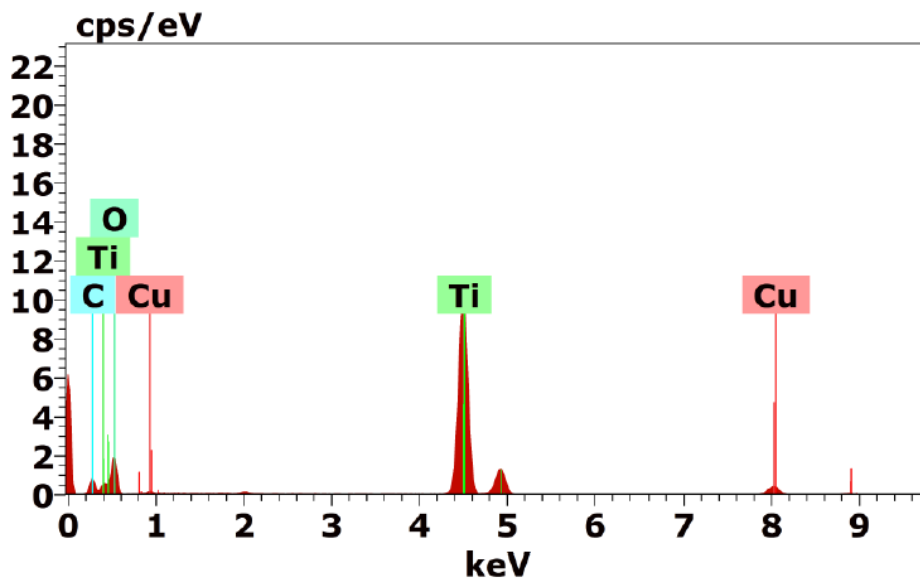


Figura 21. Espectro de dispersión de energía para la muestra de TiO₂ P-25.

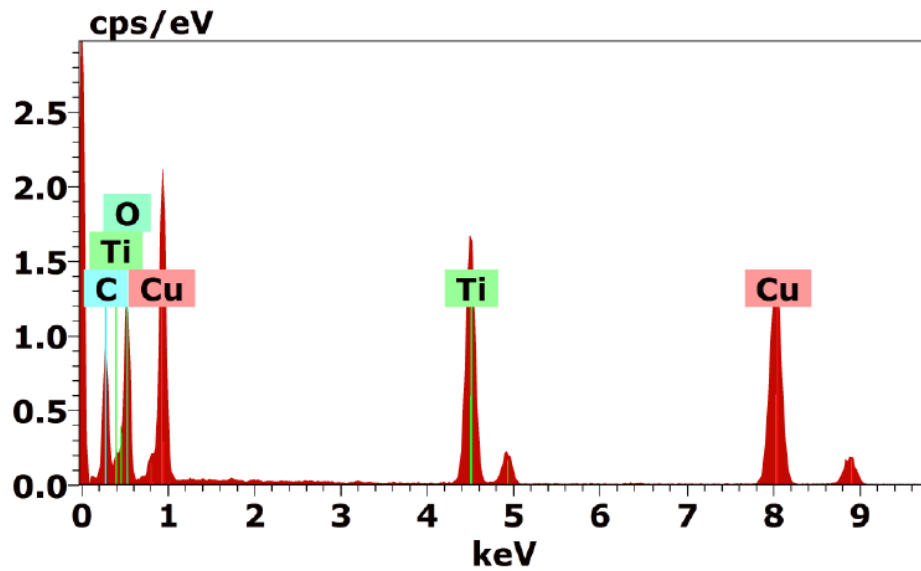


Figura 22. Espectro de dispersión de energía para la muestra de TiO₂ Dopada.

4.1.3 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

Se utilizó TEM para examinar más a fondo el tamaño de partícula, la cristalinidad y la morfología de las muestras. En la Figura 20 se representan las imágenes de cada una de ellas, donde se ve claramente que TiO₂ 750°C (A) muestra formas de nanobastones bien definidos, correspondientes a la fase rutilo, transformación que ocurre más allá de 700°C [11]. Así mismo es posible apreciar la forma mayormente esférica de las muestras de TiO₂ P-25 (B) y TiO₂ dopada (C), polvos que se encuentran en fase anatasa [91].

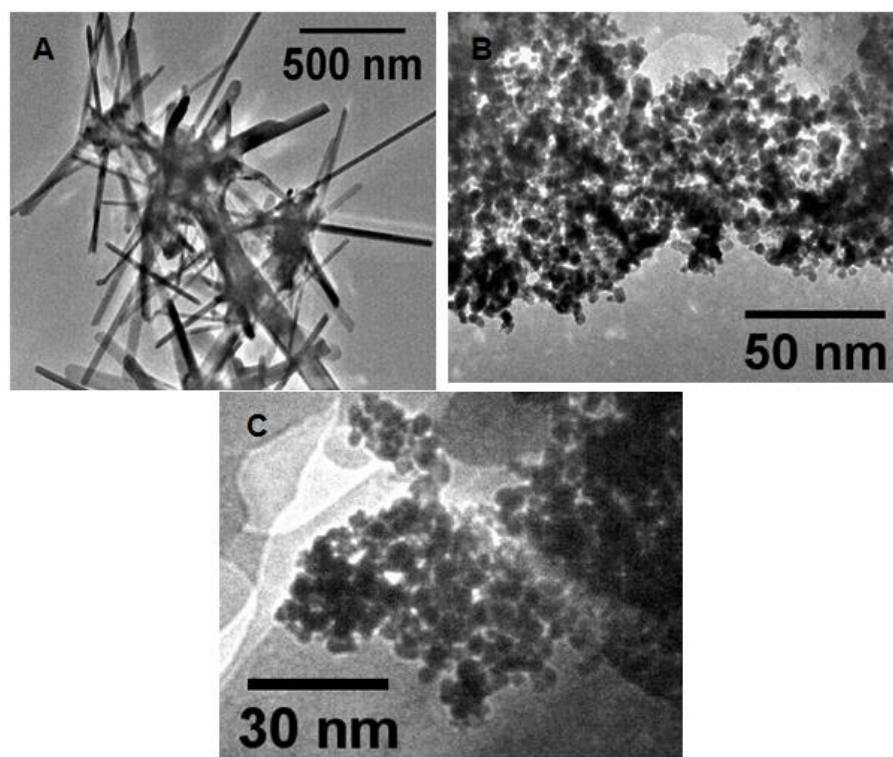


Figura 23. Nanopartículas de TiO_2 a 750°C (imagen A), nanopartículas de TiO_2 P-25 (imagen B) y nanopartículas de TiO_2 dopada con nitrato de hierro (III) (imagen C).

4.1.4 Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La Figura 21 muestra los espectros de infrarrojo registrados para las diferentes nanoestructuras en el rango de número de onda de $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, en los cuales se hace una comparación entre los óxidos de titanio sintetizados y el comercial. Los espectros presentados consisten en varias bandas vibracionales anchas. Las bandas características que están ubicadas a 500 y 760 cm^{-1} se pueden asociar al grupo funcional Ti-O-Ti , la banda a 600 cm^{-1} también se puede asociar al modo vibracional del grupo Ti-O [92]. Aquellas que están alrededor de los 1600 cm^{-1} corresponderían al modo de flexión del agua. Las bandas más bien estrechas alrededor de 1600 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} pueden asignarse a los modos OH (modos de flexión) de los grupos hidroxilo (OH) [8]. La banda ancha grande en 3400 -

3100 cm^{-1} , puede asignarse a modos mixtos de OH (modos de tensión) y que disminuye a medida que se aumenta la temperatura [92]. Estas bandas se encuentran en la región de estiramiento del hidroxilo y deben corresponder a la vibración O-H de los grupos Ti-OH [93].

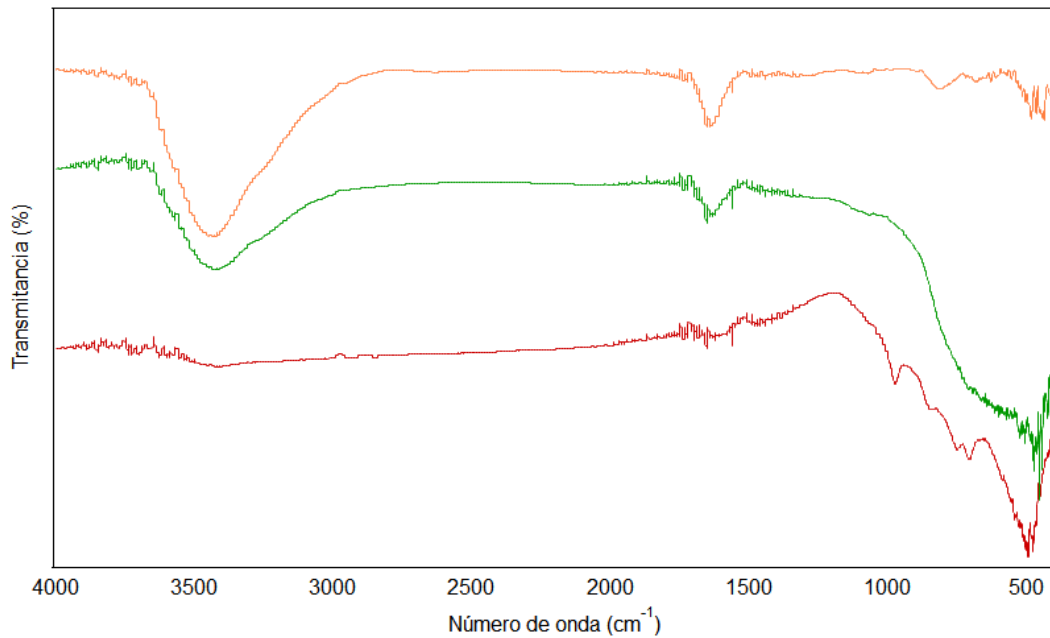


Figura 24. Espectro FTIR de TiO₂ a 750°C (rojo), TiO₂ P-25 (verde) y TiO₂ Dopada (naranja).

4.1.5 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-VIS con esferas de integración

Los espectros de reflectancia difusa UV-VIS (DRS) de las muestras se representan en las Figuras 22 y 23 para obtener los valores de la energía de banda prohibida (E_g). El E_g se determinó como el punto de intersección entre el eje de energía (eV) y la línea extrapolada de la porción lineal del borde de absorción en una representación de función de Kubelka-Mulk contra la energía.

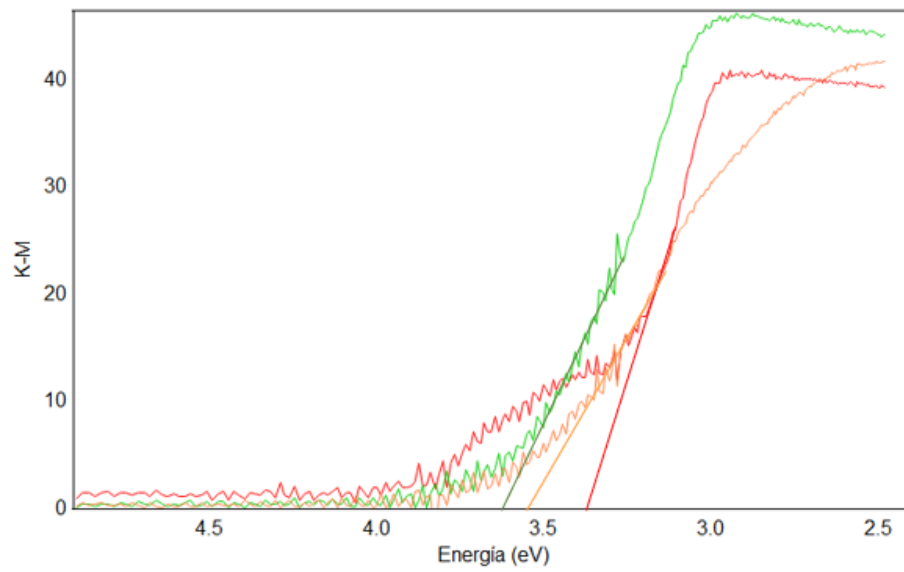


Figura 25. Espectro UV-VIS de reflectancia difusa de los fotocatalizadores TiO_2 a 750°C (rojo), TiO_2 P-25 (verde) y TiO_2 Dopada (naranja).

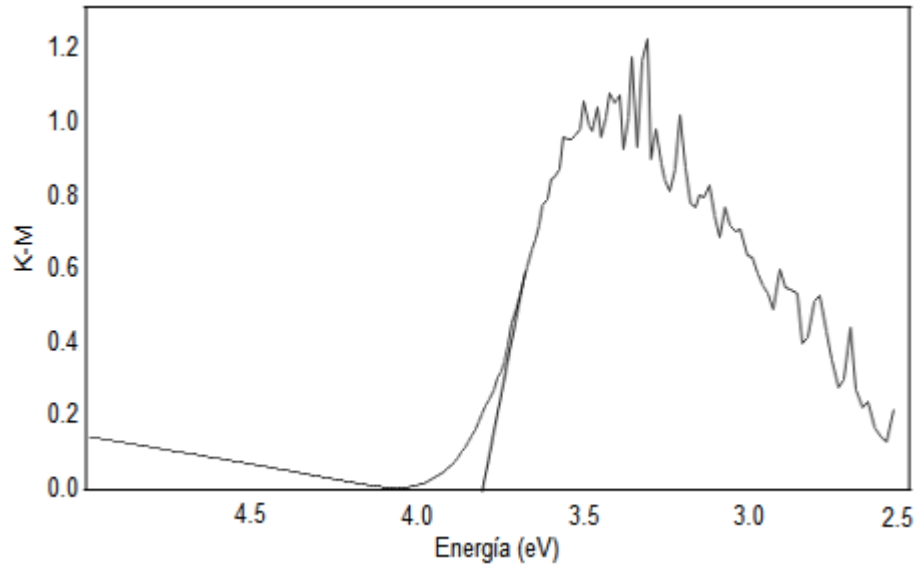


Figura 26. Espectro UV-VIS de reflectancia difusa para lámina 24p.

En la Tabla 5 se reporta los resultados de la energía de banda prohibida para: TiO₂ 750°C, TiO₂ P-25, TiO₂ dopada y lámina 24p, así como los valores de longitud de onda (λ) aproximados para su activación con la luz.

Tabla 5. Energía de banda prohibida (Eg) para los diferentes fotocatalizadores.

Catalizador	(λ) (nm)	Eg (eV)
TiO ₂ 750°C	362	3.4145
TiO ₂ P-25	342	3.6148
TiO ₂ Dopada	348	3.5607
Lamina 24p	317	3.6879

4.1.6 Difracción de rayos X

La Figura 29 muestra los patrones de difracción de rayos X de TiO₂ a 750 °C, TiO₂ P-25, TiO₂ dopada y lamina 24p. Los materiales exhibieron una mezcla de fases cristalinas, una mayoritaria de líneas de difracción en $2\theta = 24.8^\circ$ (101), 37.3° (004), 38° (004), 47.6° (200), 55.1° (211), 62.2° (204) que caracterizan la fase anatasa según su JCPDS Card no. 21-1272 y otra minoritaria correspondiente a la fase rutilo en $2\theta = 27.0^\circ$ (110), 35.6° (101), 40.8° (111) según su JCPDS Card no. 21-1276 [95].

Cabe mencionar, que no se encontraron bandas propias para compuestos cristalinos de óxido de hierro o semejantes en el material de TiO₂ dopado con nitrato de hierro.

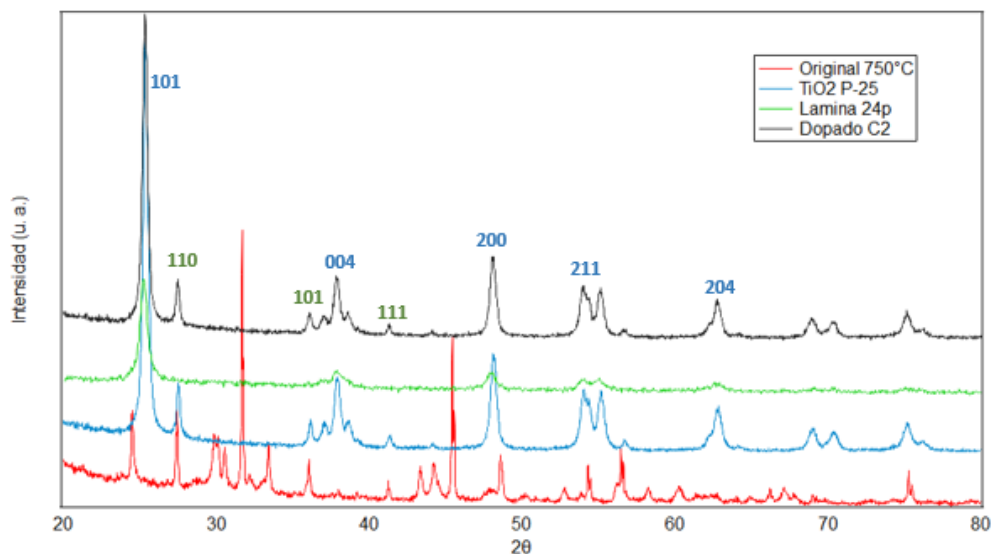


Figura 27. Diagrama de difracción de rayos X obtenidos para TiO₂ anatasa según su JCPDS Card no. 21-1272 (azul) y para TiO₂ rutilo según su JCPDS Card no. 21-1272 (verde).

4.1.7 Alta resolución y difracción de electrones.

Para la obtención de las distancias interplanares se utilizó el software ImageJ, procedimiento que se explica en el Anexo A. El resultado del análisis de las imágenes de TEM mostró la presencia de fases anatasa y rutilo en cada una de las muestras.

En la Figura 30 se observa el análisis de la muestra TiO₂ 750°C para el cual se seleccionaron tres zonas. En las zonas A y B se encontraron cuatro puntos, los cuales coincidían con la misma distancia interplanar de 3.52 Å (101) y 3.25 Å (110), correspondiente a la fase anatasa y rutilo respectivamente. Mientras que en la zona C se encontraron dos puntos a 3.25 Å (110) pertenecientes a fase rutilo [96][97].

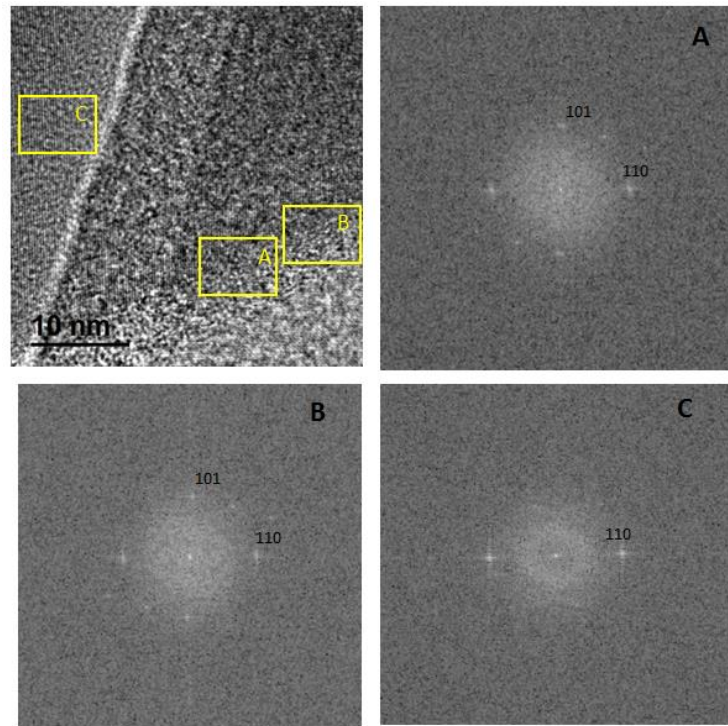


Figura 28. Imagen de TEM en alta resolución con sus patrones de difracción de electrones para muestra de TiO_2 a 750°C . A) zona A enmarcada en amarillo en imagen. B) zona B enmarcada en amarillo en imagen. C) zona C enmarcada en amarillo en imagen.

En la Figura 31 se observa el análisis de la muestra TiO_2 P-25 para el cual se seleccionaron tres diferentes zonas. En la zona A se encontraron ocho puntos, los cuales tienen una distancia interplanar de 3.5 \AA (101), 3.45 \AA (110), 2.28 \AA (004) y 2.33 \AA (004). Mientras que en la zona B se encontraron seis puntos a 3.5 \AA (101), 3.61 \AA (101) y 2.33 \AA (004). Por último en la zona C se localizaron seis puntos 3.52 \AA (101), 3.48 \AA (101) y 2.33 \AA (004). Cada uno de los puntos localizados en las diferentes zonas corresponde a la fase anatasa, donde se puede observar que coinciden con los mismos índices de Miller [96][97].

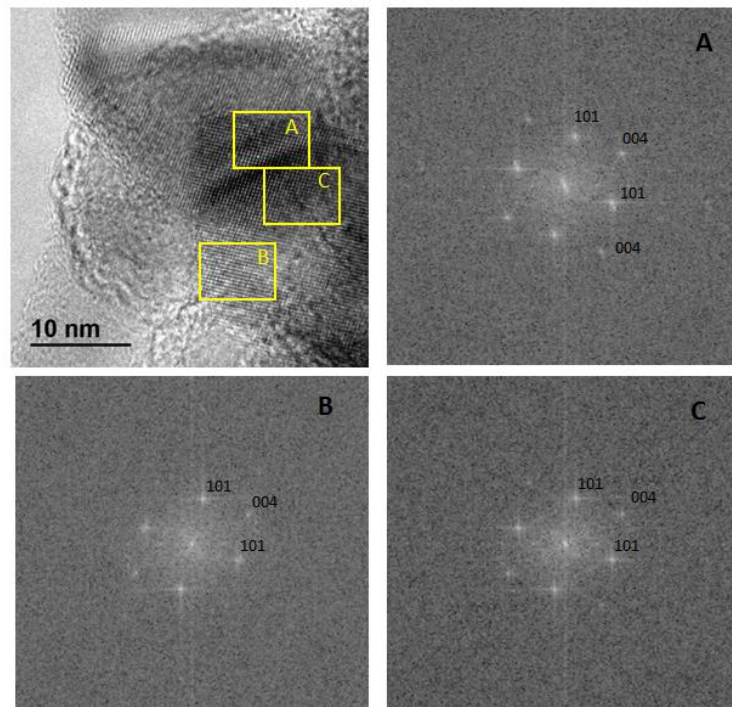


Figura 29. Imagen de TEM en alta resolución con sus patrones de difracción de electrones para muestra de TiO_2 P-25. A) zona A enmarcada en amarillo en imagen. B) zona B enmarcada en amarillo en imagen. C) zona C enmarcada en amarillo en imagen.

El análisis de la muestra TiO_2 dopada se representa en la Figura 32 para el cual se seleccionaron tres diferentes zonas. En la zona A se encontraron cuatro puntos, los cuales tienen una distancia interplanar de 3.52 \AA (101) y 1.72 \AA (105), mientras que en la zona B se encontraron seis puntos a 3.45 \AA (101), 2.29 \AA (004), 1.72 \AA (105). Por último en la zona C se localizaron ocho puntos 3.5 \AA (101), 3.45 \AA (101), 3.54 \AA (101) y 2.33 \AA (004). Cada uno de los puntos localizados en las diferentes zonas corresponde a la fase anatasa, donde se puede observar que algunos coinciden con los mismos índices de Miller [97][96].

La ausencia de distancias interplanares de materiales a base de hierro, pudiese indicar la ausencia de estructuras cristalinas de compuestos a base de hierro, como los óxidos de hierros esperados por el método utilizado.

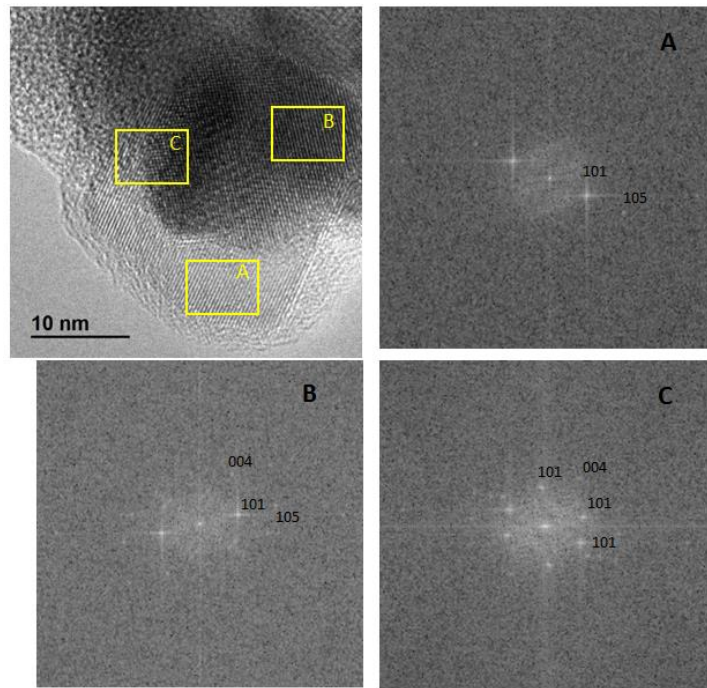


Figura 30. Imagen de TEM en alta resolución con sus patrones de difracción de electrones para muestra de TiO₂ dopada. A) zona A enmarcada en amarillo en imagen. B) zona B enmarcada en amarillo en imagen. C) zona C enmarcada en amarillo en imagen.

4.2. ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICOS.

4.2.1 Curva de calibración

Se muestran en la Tabla 6 las concentraciones obtenidas de las diluciones realizadas con anterioridad, en un rango cuya absorbancia a 665 nanómetros es mayor a 0.1 y menor a 2.

Tabla 6. Datos de la curva de calibración a longitud de onda de 665 nm.

Concentración (mg/ml)	Absorbancia (nm)
0	0
3.125	1.624
1.5625	0.934
0.7812	0.449
0.3906	0.244
0.1953	0.091
0.0976	0.023

La curva de calibración obtenida con los datos anteriores se representa en la Figura 33 donde se obtuvo un coeficiente de determinación de 0.993.

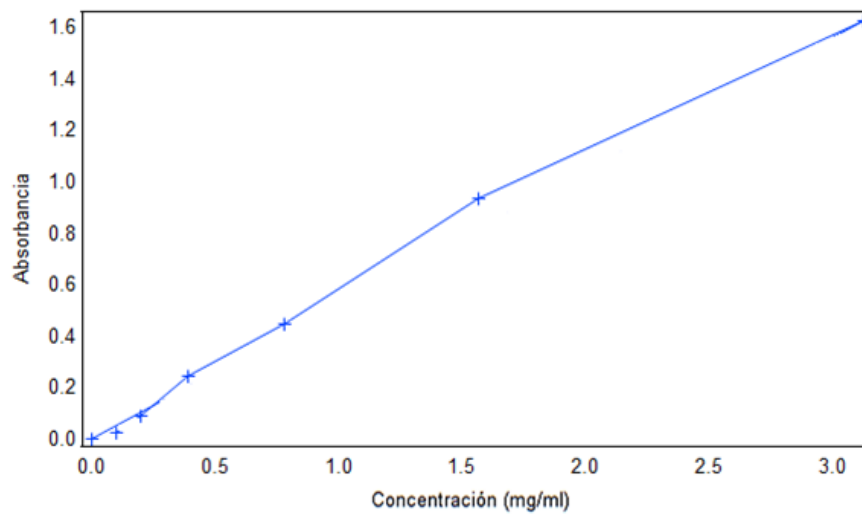


Figura 31. Curva de calibración de azul de metileno.

4.2.2 Espectroscopia Ultravioleta – visible (UV-VIS)

En la Figura 24 se muestra el espectro de absorbancia en función de longitud de onda para una solución de azul de metileno puro con una concentración de 1.5625 mg/ml en diferentes intervalos de tiempo de exposición. De acuerdo con los espectros de todas las muestras obtenidas, la absorbancia máxima se produce a una longitud de onda de 663 nm, consistente con el espectro de azul de metileno, acercándose a lo que se reporta en literatura [94]. El punto de absorbancia máximo representa la muestra inicial, es decir antes de su exposición a la luz solar. Los siguientes espectros representan las muestras después de lapsos de 15 minutos de exposición solar. Se puede observar que el valor máximo se reduce lentamente.

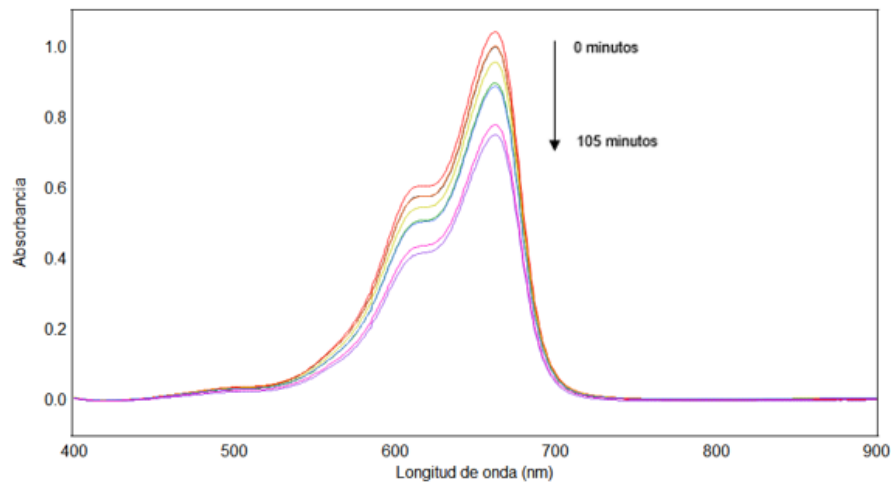


Figura 32. Espectro de absorbancia en función de longitud de onda para una solución de azul de metileno puro.

En la Figura 25 se muestra el espectro de absorbancia en función de la longitud de onda para una solución de azul de metileno (1.5625 mg/ml) con 100 mg de polvo TiO₂ 750°C en diferentes intervalos de tiempo. De acuerdo con el espectro de las muestras la absorbancia máxima de todas se produce a una longitud de onda de 662 nm. El punto de absorbancia máximo es el primer espectro, que se

tomó a tiempo cero (es decir antes de su exposición a la luz solar). Después de comenzar su exposición solar, cada 15 minutos se registró su espectro y se demostró que el valor máximo se reduce moderadamente. Esto muestra que, durante el experimento el valor de la absorbancia disminuye con la exposición al tiempo, mientras que el color azul inicial de la solución se volvió un lila transparente.

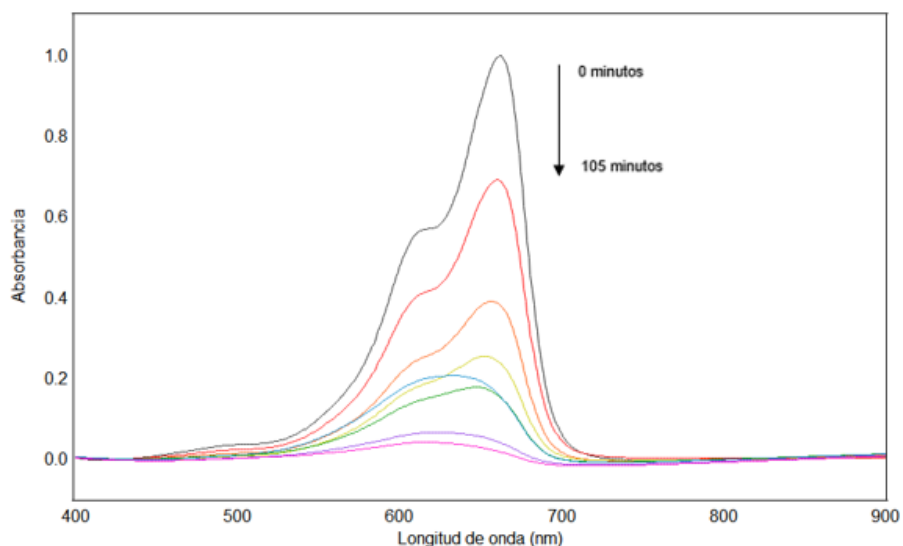


Figura 33. Espectro de absorción en función de la longitud de onda para una solución de azul de metileno con polvo TiO_2 750°C.

En la Figura 26 se observa el espectro de absorción en función de la longitud de onda para una solución de azul de metileno (1.5625 mg/ml) con 100 mg de polvo TiO_2 P-25 en diferentes intervalos de 15 minutos, donde se registró cada espectro. La absorbancia máxima de todas se produce a una longitud de onda de 659 nm. Esto muestra que, durante el experimento el valor de absorbancia disminuye drásticamente en los primeros dos intervalos, disminuyendo su punto máximo de absorbancia que se vuelve casi uniforme en los últimos tiempos. También se observa que el color azul inicial de la solución se volvió un blanco turbio.

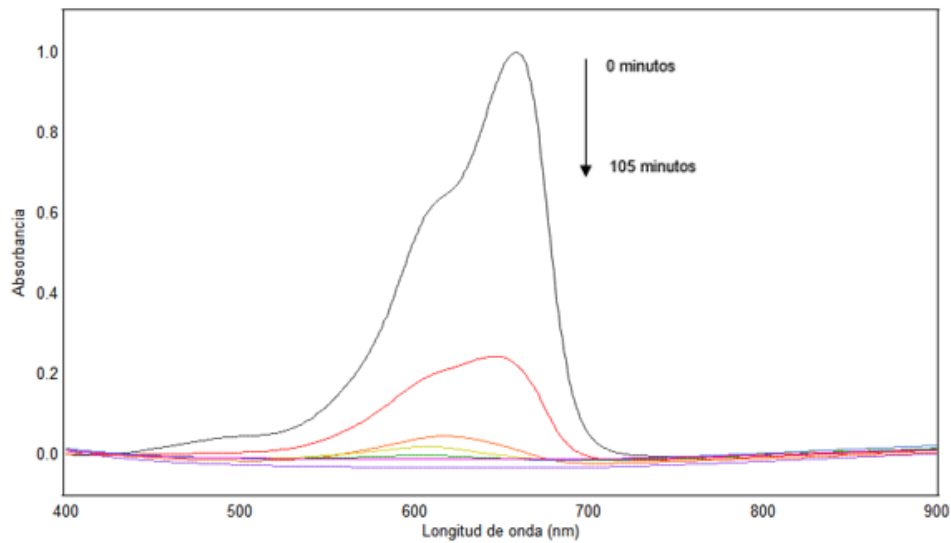


Figura 34. Espectro de absorción en función de la longitud de onda para una solución de azul de metileno con polvo TiO_2 P-25.

En la Figura 27 se observa el espectro de absorción en función de la longitud de onda para una solución de azul de metileno (1.5625 mg/ml) con 100 mg de polvo TiO_2 dopado con nitrato de hierro (III) en diferentes intervalos de 15 minutos, donde se registró cada espectro. La absorción máxima de todas se produce a una longitud de onda de 662 nm. Esto muestra que, durante el experimento el valor de absorción disminuye moderadamente en los primeros dos intervalos, seguido de una disminución drástica en los puntos de absorción máxima, volviéndose prácticamente uniforme en los últimos tres tiempos. También se observa que el color azul inicial de la solución se volvió un lila turbio.

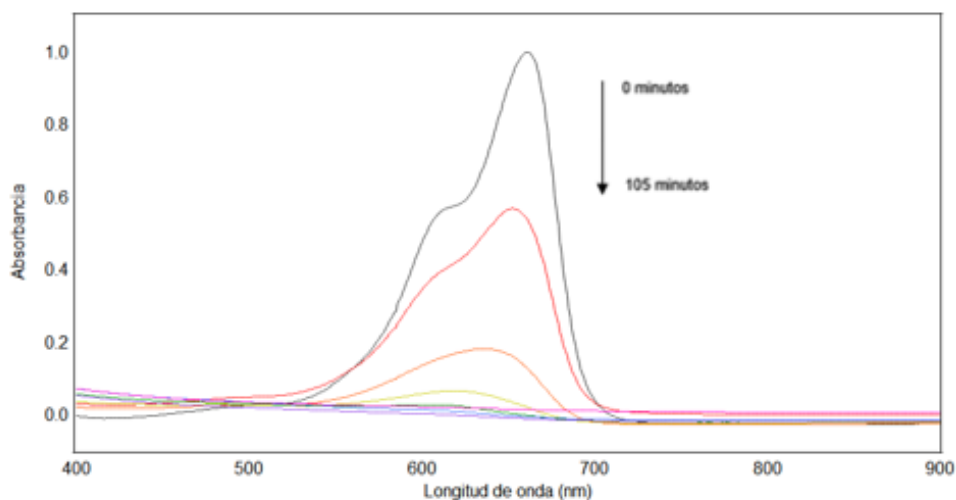


Figura 35. Espectro de absorción en función de la longitud de onda para una solución de azul de metileno con polvo TiO_2 dopado con nitrato de hierro (III).

En la Figura 28 se muestra el espectro de absorción en función de longitud de onda para una solución de azul de metileno con una concentración de 1.5625 mg/ml, en la cual se sumergió la lámina 24p con un área de 75x25 mm, en diferentes intervalos de tiempo de exposición. De acuerdo con los espectros de todas las muestras obtenidas, la absorbancia máxima se produce a una longitud de onda de 662 nm. El punto de absorbancia máxima representa la muestra inicial, es decir antes de su exposición a la luz solar. Los siguientes espectros representan las muestras después de lapsos de 15 minutos de exposición solar. Se puede observar que el valor máximo se reduce lentamente, así mismo que su color azul inicial no presenta cambio alguno.

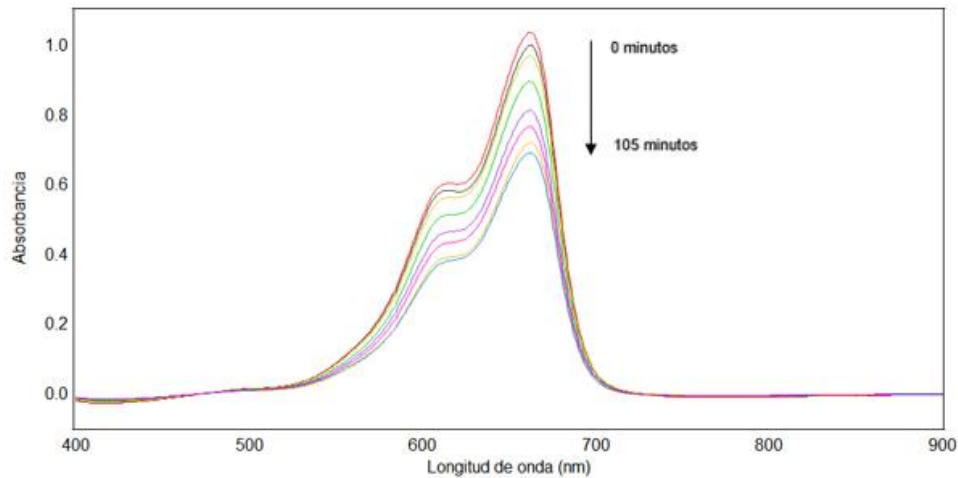


Figura 36. Espectro de absorción en función de longitud de onda para una solución de azul de metileno con la lámina 24p.

4.2.3 Degradación fotocatalítica de azul de metileno.

Los porcentajes de degradación de la fotoactividad de las diferentes muestras durante 105 minutos se representan en la Figura 34, donde claramente se observa que existe una degradación en cada una de ellas. El porcentaje de las muestras de azul de metileno puro y lamina 24p no representaron degradación significativa, se puede decir incluso que tienen un comportamiento similar, debido a que la muestra de lámina 24p no estaba totalmente sumergida en el recipiente y esto pudo haber influido en el proceso.

Así mismo se puede observar que las muestras con polvo tuvieron un alto porcentaje de degradación, en el caso de la muestra de TiO_2 750°C presentó un buen comportamiento fotocatalítico, no obstante, el mejor resultado de fotoactividad se obtuvo utilizando el polvo TiO_2 P-25, el cual se asemeja al comportamiento de la muestra TiO_2 dopada con nitrato de hierro (III).

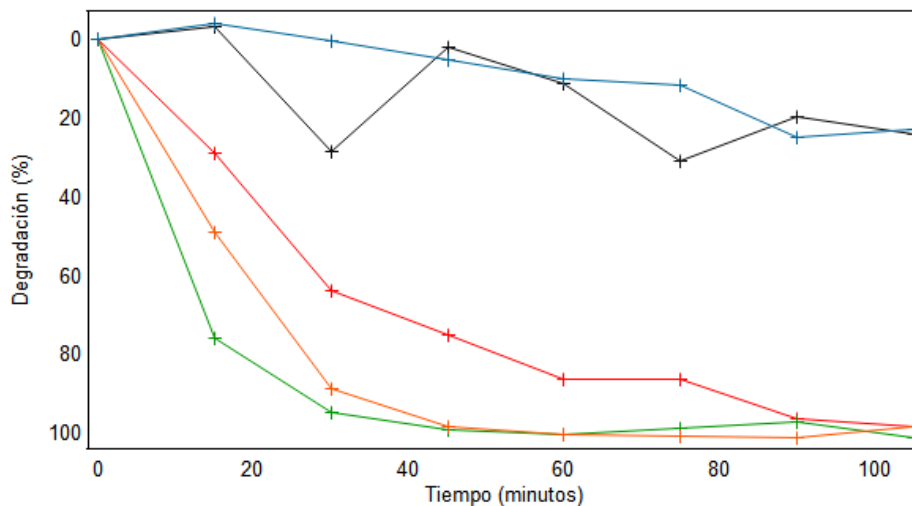


Figura 37. Porcentajes de degradación de azul de metileno con respecto al tiempo para azul de metileno puro (azul), TiO₂ a 750°C (rojo), TiO₂ P-25 (verde), TiO₂ Dopada (naranja) y lámina 24p (negro).

En la Figura 35 se muestra la relación entre la concentración del azul de metileno y el tiempo de reacción, se observa que hay una mayor disminución empleando los polvos, en donde después de pasados 30 minutos la concentración ha bajado a más de su 50%, seguido de una disminución constante.

Además se puede observar que la muestra de azul de metileno puro y de lámina 24p tienen una reacción similar, en donde la concentración no tuvo disminución significativa.

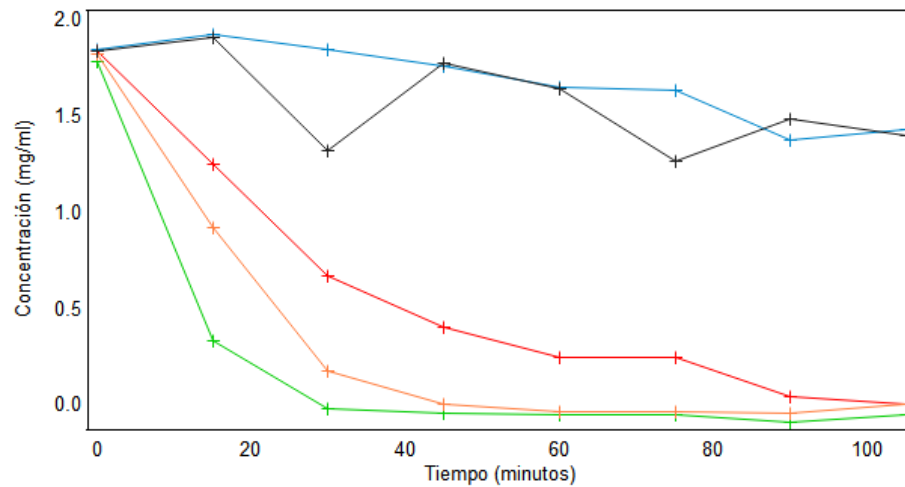


Figura 38. Concentración de azul de metileno con respecto al tiempo para azul de metileno puro (azul), TiO₂ a 750°C (rojo), TiO₂ P-25 (verde), TiO₂ Dopada (naranja) y lámina 24p (negro).

En la Figura 36 se describe la aplicación del ajuste exponencial de primer orden para los datos experimentales de concentración contra tiempo, y así determinar su velocidad de reacción.

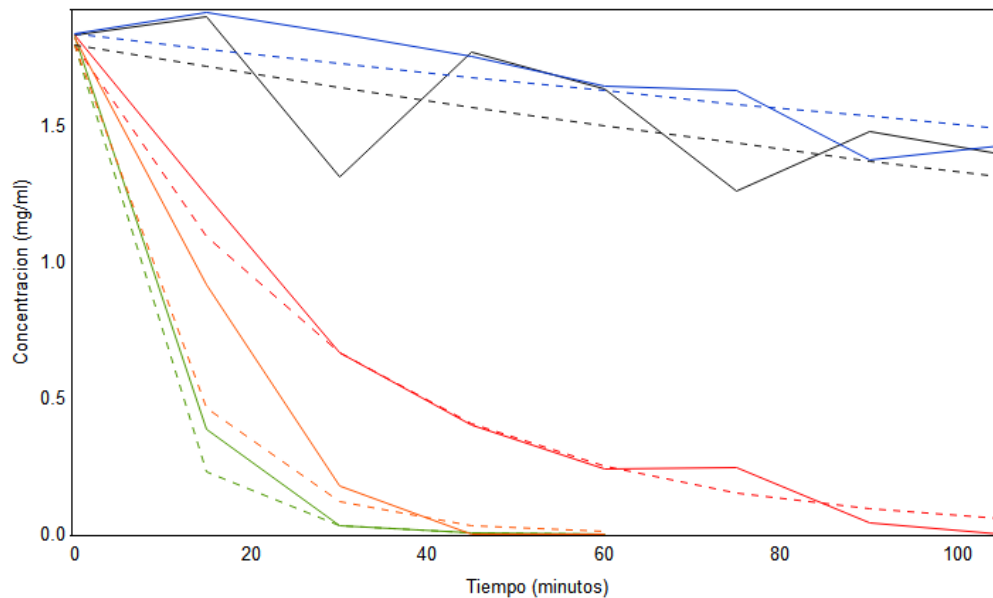


Figura 39. Ajuste exponencial de primer orden para la fotodegradación de azul de metileno con respecto al tiempo, para azul de metileno puro (azul), TiO₂ a 750°C (rojo), TiO₂ P-25 (verde), TiO₂ Dopada (naranja) y lámina 24p (negro).

En la Tabla 7 se observan los parámetros cinéticos obtenidos por el ajuste exponencial de primer orden de la degradación de azul de metileno. La velocidad de reacción más alta se obtuvo para TiO₂ P-25 con un valor de 0.137 min⁻¹ y un coeficiente de regresión de 0.9935, donde se observa que tiene un comportamiento similar a TiO₂ dopada, seguido de TiO₂ 750°C. Además se demostró que existe una pequeña degradación en las muestras de lámina 24p y azul de metileno, este último sin fotocatalizador alguno.

Tabla 7. Parámetros cinéticos de la degradación de azul de metileno.

Muestra	Velocidad de Rx (min ⁻¹)	R ²
TiO ₂ 750°C	0.033	0.9935
TiO ₂ P-25	0.137	0.9819
TiO ₂ Dopada	0.131	0.8833
Lamina 24p	0.003	0.3876
Azul de metileno	0.002	0.7607

Estos resultados muestran la relación directa entre la cinética de degradación del azul de metileno y la forma de fotocatalizador utilizado; posiblemente afectado por el área superficial del mismo. Se obtuvo que sistemas de alta área superficial (nanopartículas esféricas) tienen una cinética mayor, comparada con los nanobastones (área superficial media) y las nanoláminas de TiO₂ (área superficial menor).

4.2.4 Energía solar al momento de la medición.

En la Figura 37 se representan los valores de irradiancia, la cual se define como la potencia (energía/tiempo) que incide sobre un área determinada, durante el periodo de 105 minutos que se realizó la experimentación de degradación fotocatalítica. Esta irradiancia corresponde a la radiación ultravioleta que comprende desde 15 nm hasta los 400 nm de longitud de onda, dentro de los cuales se encuentran nuestros valores de band gap.

Como se puede observar al inicio del experimento (12:08 horas), hasta aproximadamente pasados 45 minutos se tenían valores de radiación UV manteniéndose alrededor de $7.5 - 6.5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, seguido de este tiempo se va obteniendo una disminución constante de ésta hasta finalizar el experimento (13:53 horas).

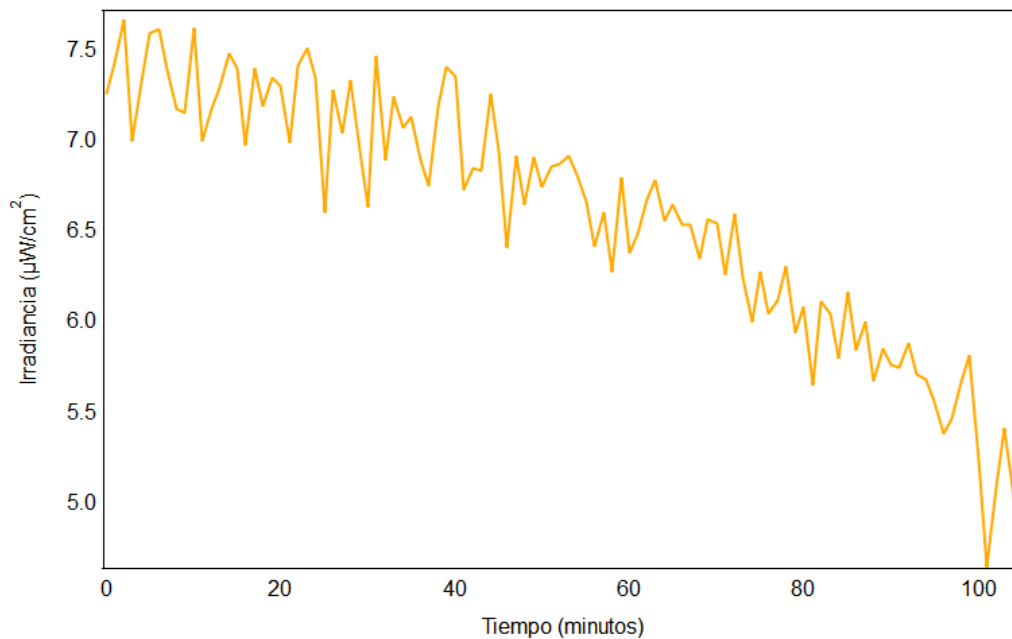


Figura 40. Representación de la irradiancia vs tiempo durante los estudios de degradación fotocatalítica.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES

- Se sintetizaron nanopartículas de dióxido de titanio mediante el método de sol-gel calcinadas a 750°C con estructura de nanobastones.
- Se prepararon nanopartículas de dióxido de titanio P-25 dopadas con nitrato de hierro (III).
- Se sintetizaron nanoláminas de dióxido de titanio mediante el método de termo-sprayado en tiempos menores a los necesarios por otras técnicas tradicionales.
- Mediante la técnica de caracterización en el microscopio electrónico de transmisión (TEM) se examinó más a fondo el tamaño de partícula, la morfología de las muestras y se analizó su cristalografía de material, corroborándose con difracción de rayos X (XRD).
- A través de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) nos indica que se encuentran enlaces Ti-O-Ti y grupos OH, pertenecientes al dióxido de titanio.
- Con el uso de espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) se obtuvieron los valores de banda prohibida para cada una de las muestras.
- Se realizaron estudios de fotodegradación en campo de heliostatos utilizando las nanopartículas de dióxido de titanio sintetizadas y comerciales con el uso de espectroscopia ultra violeta (UV-VIS).

- Se obtuvo que las mejores cinéticas de degradación en luz solar natural, son producidas por sistemas nanoparticulados de forma esférica, probablemente debido a su alta área superficial comparada con los otros sistemas estudiados.

5.2. RECOMENDACIONES

- Realizar tratamientos alternativos para sintetizar y caracterizar las sustancias dopantes de las nanopartículas modificadas.
- Realizar estudios a subproductos obtenidos después de la fotodegradación.
- Realizar fotoactividad en campo en estación de verano.
- Realizar estudios de fotodegradación utilizando lámpara UV a una misma longitud de onda establecida.

ANEXO

ANEXO A. DISTANCIAS INTERPLANARES

A continuación se presenta el procedimiento utilizado en el programa ImageJ, el cual es un software de dominio público para el procesamiento de imágenes digitales descargable a través del siguiente enlace: <http://imagej.nih.gov/ij/>

Para obtener las distancias interplanares de cada muestra a partir de las imágenes obtenidas en TEM, primeramente debe cambiarse la imagen seleccionada de formato .dm3 a formato .jpg y abrir el archivo en el programa. Una vez en el programa se fija la escala marcada con la herramienta de “Straight” como se representa en las Figuras 38 y 39.

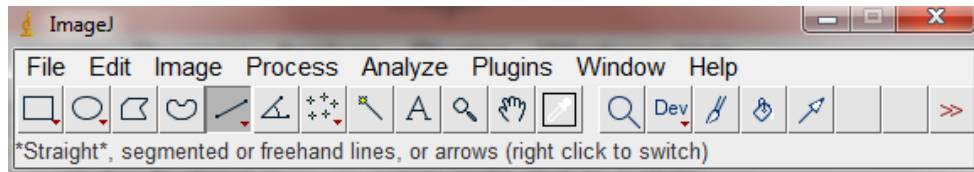


Figura 41. Programa ImagenJ y su herramienta “Straight”.

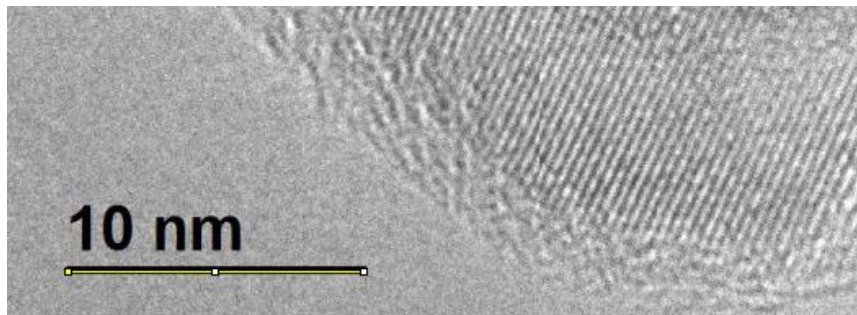


Figura 42. Selección de la escala utilizando “Straight”.

Continuando con la pestaña “Analyze” y seleccionando la opción “Set Scale”, donde se observa una ventana para establecer el equivalente en nm a la distancia en pixeles seleccionados (Figura 40).

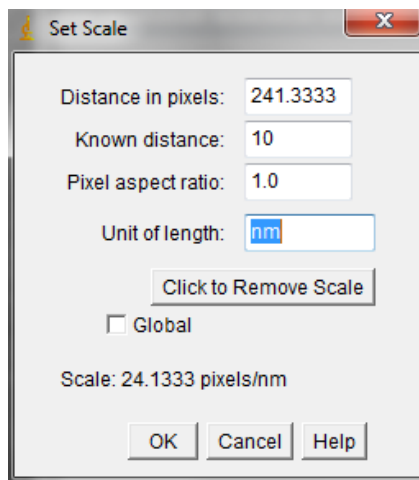


Figura 43. Ventana de ajuste de escala.

En seguida, se seleccionan las áreas que se desean analizar, utilizando la herramienta “Rectangle” (Figura 41). Una vez determinadas las áreas de interés se da click en la pestaña “Process”, y después en la opción “FFT” donde se obtiene la transformada de Fourier, como se observa en la Figura 42.

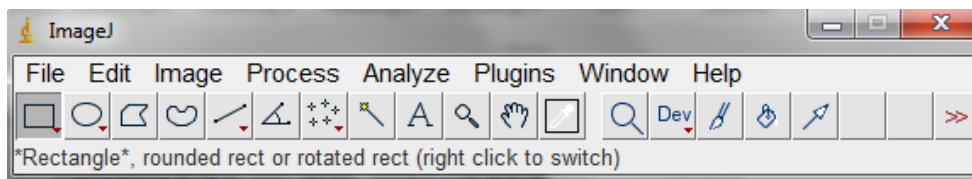


Figura 44. Herramienta “Rectangle”.

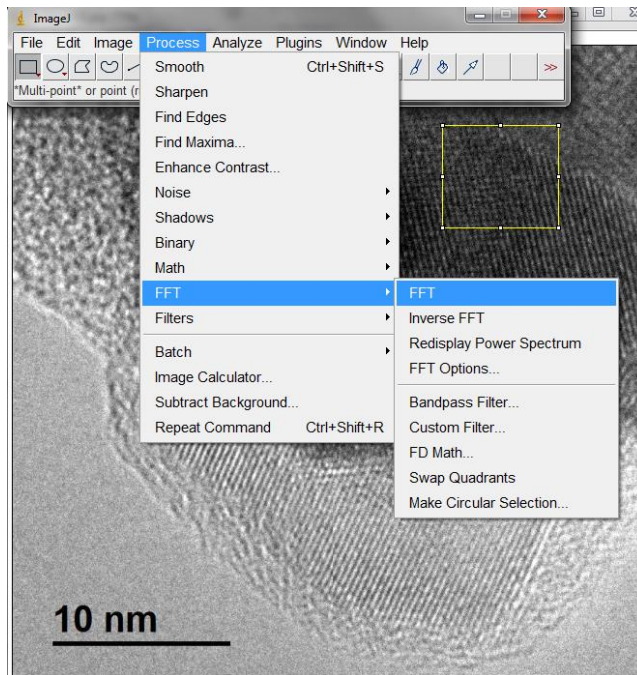


Figura 45. Aplicación de “FFT” para el área seleccionada en una imagen de TEM.

La imagen de transformada de Fourier para el área seleccionada aparece como se muestra en la Figura 43, en donde es posible apreciar varios puntos equidistantes.

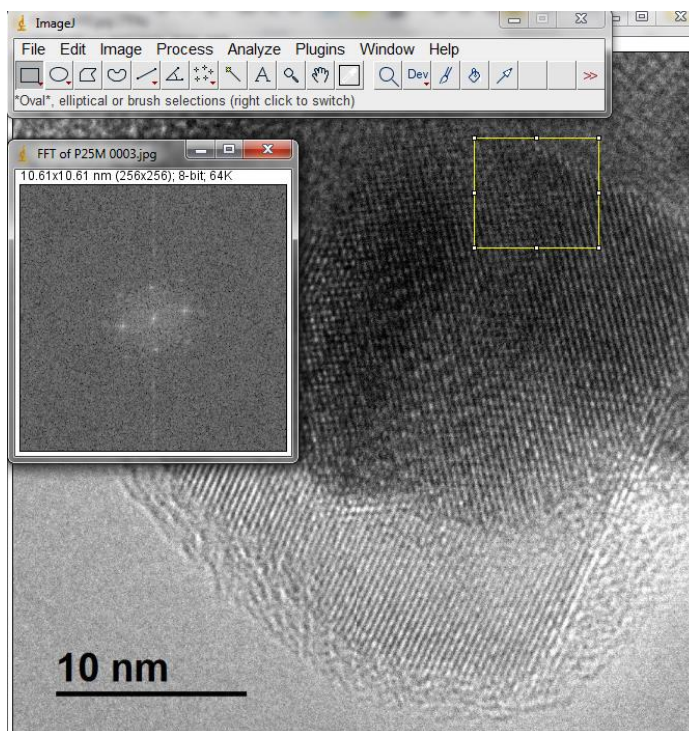


Figura 46. Transformada de Fourier del área seleccionada.

Finalmente como se observa en la Figura 44 para obtener el valor de las distancias interplanares ubicamos el cursor sobre alguno de los puntos, y su valor correspondiente aparecerá en la parte inferior izquierda de la ventana del programa. Este valor tendrá las unidades de la escala que se fijó previamente.

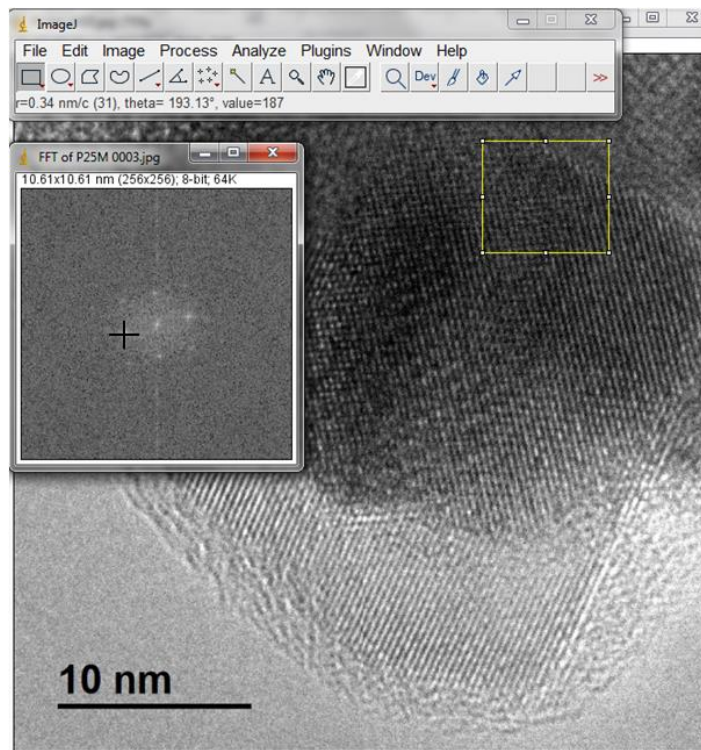


Figura 47. Ubicación de un punto equidistante para la obtención de su distancia interplanar.

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Y. Dahman, H. H. Lo, and M. Edney, “An Introduction to Nanotechnology,” *Nanotechnol. Funct. Mater. Eng.*, pp. 1–17, 2017.
- [2] S. K. Kulkarni, *Nanotechnology: Principles and Practices*, 3ra ed. New Delhi, India, 2015.
- [3] V. M. Arole and P. S. V Munde, “Fabrication of nanomaterials by top-down and bottom-up approaches,” vol. 1, no. 2, pp. 89–93, 2014.
- [4] R. Zanella, “Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño,” *www.mundonano.unam.mx*, vol. 5, no. 1, pp. 69–81, 2012.
- [5] A. Marra, S. Cimmino, and C. Silvestre, “Effect of TiO₂ and ZnO on PLA degradation in various media,” vol. 2, no. 2, pp. 1–8, 2017.
- [6] A. J. Haider, R. H. Al-Anbari, G. R. Kadhim, and C. T. Salame, “Exploring potential Environmental applications of TiO₂ Nanoparticles,” *Energy Procedia*, vol. 119, pp. 332–345, 2017.
- [7] A. Kusior, J. Banas, A. Trenczek-Zajac, P. Zubrzycka, A. Micek-Ilnicka, and M. Radecka, “Structural properties of TiO₂ nanomaterials,” *J. Mol. Struct.*, 2017.
- [8] V. Vetrivel, K. Rajendran, and V. Kalaiselvi, “Synthesis and characterization of Pure Titanium dioxide nanoparticles by Sol- gel method,” vol. 7, no. 3, pp. 1090–1097, 2015.
- [9] G. A. A. Soler-Illia, *Molecular Chemistry of Sol-Gel Derived Nanomaterials*.

Herausgegeben von Robert J. P. Corriu und Nguyen Trong Anh., vol. 121, no. 47. 2009.

- [10] J. M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," *Catal. Today*, vol. 53, no. 1, pp. 115–129, 1999.
- [11] L. Miao, S. Tanemura, S. Toh, K. Kaneko, and M. Tanemura, "Heating-sol – gel template process for the growth of TiO₂ nanorods with rutile and anatase structure," vol. 238, pp. 175–179, 2004.
- [12] Z. Yu, L. Tetard, L. Zhai, and J. Thomas, "Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 3, 2015.
- [13] C. H. Ap, *Synthesis , Classification , and Properties of Nanomaterials*, vol. 101. 2016.
- [14] H. Zhou, H. Zhang, Y. Wang, Y. Miao, L. Gu, and Z. Jiao, "Self-assembly and template-free synthesis of ZnO hierarchical nanostructures and their photocatalytic properties," *J. Colloid Interface Sci.*, 2015.
- [15] D. Krishnan, K. Raidongia, J. Shao, and J. Huang, "Graphene Oxide Assisted Hydrothermal Carbonization of Carbon Hydrates," no. 1, pp. 449–457, 2014.
- [16] V. V Pokropivny and V. V Skorokhod, "Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science," vol. 27, no. 5, pp. 990–993, 2007.
- [17] E. Berardo, "Modelling the Excited State Properties of TiO₂ Nanoparticles," no. March, 2015.
- [18] G. S. Mital and T. Manoj, "A review of TiO₂ nanoparticles," vol. 56, no. 16, pp. 1639–1657, 2011.
- [19] S. M. Bhagyaraj and O. S. Oluwafemi, *Nanotechnology: The Science of the Invisible*. Elsevier Ltd., 2018.

- [20] M. Fernández-garcía and J. A. Rodríguez, "Metal Oxide Nanoparticles," no. October, 2007.
- [21] U. P. M. Ashik, S. Kudo, and J. Hayashi, *An Overview of Metal Oxide Nanostructures*. Elsevier Ltd., 2018.
- [22] F. G. Caroca, "Estudio preliminar de partículas nanoestructuradas de óxidos de manganeso para su utilización en catálisis," 2012.
- [23] A. Pimentel *et al.*, *Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures*. 2018.
- [24] N. Rajput, "Methods of preparation of nanoparticles-A review," vol. 7, no. 4, pp. 1806–1811, 2015.
- [25] A. V. Rane, K. Kanny, V. K. Abitha, and S. Thomas, *Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites*. Elsevier Ltd., 2018.
- [26] D. Nunes *et al.*, *Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures*. 2019.
- [27] D. Press, "High-energy ball milling technique for ZnO nanoparticles as antibacterial material," pp. 863–869, 2011.
- [28] M. Seyedi, S. Haratian, and J. V. Khaki, "Mechanochemical Synthesis of Fe₂O₃ Nanoparticles," *Procedia Mater. Sci.*, vol. 11, no. November, pp. 309–313, 2015.
- [29] J. Rodrigues *et al.*, "Exploring the potential of laser assisted flow deposition grown ZnO for photovoltaic applications J. Rodrigues," pp. 1–31, 2016.
- [30] M. Wang, G. Fang, L. Yuan, and H. Huang, "High optical switching speed and flexible electrochromic display based on WO₃ nanoparticles with ZnO nanorod arrays'," vol. 185304, 2009.
- [31] K. E. Sapsford *et al.*, "Functionalizing Nanoparticles with Biological Molecules : Developing Chemistries that Facilitate Nanotechnology," 2013.
-

- [32] V. A. Online, P. Thavamani, R. Naidu, and M. Mallavarapu, "Recent advances in synthesis of inorganic nano/microstructures using microbial biotemplates and their applications," *RSC Adv.*, 2014.
- [33] Y. Roh *et al.*, "Microbial synthesis and the characterization of metal-substituted magnetites Microbial synthesis and the characterization of metal-substituted magnetites," no. February 2018, 2001.
- [34] M. Eslamian and M. C. Heine, "Characteristics of spray flames and the effect of group combustion on the morphology of flame-made nanoparticles," no. June, 2014.
- [35] E. K. Athanassiou *et al.*, "Chemical Aerosol Engineering as a Novel Tool for Material Science : From Oxides to Salt and Metal Nanoparticles Chemical Aerosol Engineering as a Novel Tool for Material Science : From Oxides to Salt and Metal Nanoparticles," vol. 6826, 2010.
- [36] G. A. Ozin *et al.*, "Nanofabrication by self-assembly," *Mater. Today*, vol. 12, no. 5, pp. 12–23, 2009.
- [37] Z. Sun *et al.*, "Generalized self-assembly of scalable two-dimensional transition metal oxide nanosheets," *Nat. Commun.*, vol. 5, no. May, pp. 1–9, 2014.
- [38] M. Grzelczak, J. Vermant, E. M. Furst, and L. M. Liz-marza, "Directed Self-Assembly of Nanoparticles," vol. 4, no. 7, pp. 3591–3605, 2010.
- [39] E. M. Garcia, V. F. C. Lins, and T. Matencio, "Metallic and Oxide Electrodeposition," 2013.
- [40] S. Karuppuchamy, D. P. Amalnerkar, K. Yamaguchi, T. Yoshida, T. Sugiura, and H. Minoura, "Cathodic Electrodeposition of TiO₂ Thin Films for Dye-Sensitized Photoelectrochemical Applications Cathodic Electrodeposition of TiO₂ Thin Films for Dye-Sensitized Photoelectrochemical Applications," no. January, pp. 78–80, 2001.
- [41] L. Santos *et al.*, "WO₃ Nanoparticle-Based Conformable pH Sensor," 2014.

- [42] Z. Su, J. Ding, and G. Wei, "RSC Advances Electrospinning : a facile technique for fabricating polymeric nano fi bers doped with carbon nanotubes and metallic nanoparticles for sensor," pp. 52598–52610, 2014.
- [43] M. G. Gong, Y. Z. Long, X. L. Xu, H. D. Zhang, and B. Sun, "Synthesis , Superhydrophobicity , Enhanced Photoluminescence and Gas Sensing Properties of ZnO Nanowires," 2012.
- [44] R. I. Walton, "Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials," pp. 230–238, 2002.
- [45] X. Liao, J. Zhu, W. Zhong, and H. Chen, "Synthesis of amorphous Fe 2 O 3 nanoparticles by microwave irradiation," no. September, pp. 341–346, 2001.
- [46] L. Pawlowski, "Finely grained nanometric and submicrometric coatings by thermal spraying: A review," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 18, pp. 4318–4328, 2008.
- [47] P. S. Patil, "Versatility of chemical spray pyrolysis technique," vol. 59, 1999.
- [48] Z. Khusaimi, M. H. Mamat, N. Abdullah, and M. Rusop, "ZnO nanoparticles on Si, Si/Au, and Si/Au/ZnO substrates by mist-atomisation," *J. Nanomater.*, vol. 2012, 2012.
- [49] G. Qin and A. Watanabe, "Formation of textured microstructure by mist deposition of TiO₂ nanoparticles," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 15, no. 11, 2013.
- [50] K. C. Kwiatkowski and C. M. Lukehart, "Nanocomposites prepared by sol-gel methods: synthesis and characterization," vol. 1, 2000.
- [51] D. Levy and M. Zayat, *The Sol-Gel Handbook*, vol. 1–3. 2015.
- [52] J. B. Gálvez, S. M. Rodríguez, C. A. E. Gasca, R. Erick, and S. Gelover, "Purificación De Aguas Por Fotocatálisis Heterogénea: Estado Del Arte," 2010.
- [53] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," vol. 48, no. x, 2003.
-

- [54] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–21, 2000.
- [55] Y. Bessekhoud, D. Robert, and J. V. Weber, "Preparation of TiO₂ nanoparticles by Sol-Gel route," *Int. J. Photoenergy*, vol. 5, no. 3, pp. 153–158, 2003.
- [56] J. Herrmann, "Applied Catalysis B : Environmental Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions," *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 99, no. 3–4, pp. 461–468, 2010.
- [57] D. L. U and I. Cho, "Characterization of TiO₂ thin film immobilized on glass tube and its application to PCE photocatalytic destruction," pp. 215–223, 2001.
- [58] D. F. Ollis, E. Pelizzetti, and N. Serpone, "Photocatalyzed destruction of water contaminants," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 9, pp. 1522–1529, 1991.
- [59] J. M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications," *Top. Catal.*, vol. 34, no. 1–4, pp. 49–65, 2005.
- [60] M. Imran, S. Riaz, and S. Naseem, *Synthesis and Characterization of Titania Nanoparticles by Sol-gel Technique*, vol. 2, no. 10. Elsevier Ltd., 2015.
- [61] P. V. Kamat, "Graphene-based nanoarchitectures. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 2, pp. 520–527, 2010.
- [62] A. Kubacka, M. Fernández-García, and G. Colón, "Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 3, pp. 1555–1614, 2012.
- [63] R. Daghrir, P. Drogui, and D. Robert, "Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications : A Review," 2013.
- [64] M. Carević, N. D. Abazović, T. B. Novaković, M. D. Mojović, and M. I. Čomor, "Structural, optical and photodegradation properties of pure and Fe-doped titania nanoparticles probed using simulated Solar light," *Ceram. Int.*, 2015.

-
- [65] T. K. Tseng, Y. S. Lin, Y. J. Chen, and H. Chu, "A Review of Photocatalysts Prepared by Sol-Gel Method for VOCs Removal," pp. 2336–2361, 2010.
- [66] J. Z. and F. C. Mingyang Xing, Yongmei Wu, "This paper is published as part of a Nanoscale themed issue on doped nanostructures," 2010.
- [67] X. Domènech, W. Jardim, and M. Litter, "Advanced oxidation processes for the removal of pollutants," *Remov. Pollut. by Photocatal. Heterog. Collect. Doc. Ciemat*, no. January 2016, pp. 7–34, 2004.
- [68] O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun, "Photochemical Processes for Water Treatment," pp. 671–698, 1993.
- [69] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak, "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends," *Catal. Today*, vol. 147, no. 1, pp. 1–59, 2009.
- [70] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 1, pp. 69–96, 1995.
- [71] J. B. Gálvez and S. M. Rodríguez, *Solar detoxification*. 2003.
- [72] L. E. Mora Arismendi, "Evaluación de tecnologías solares asistidas por catalizadores homogéneos y heterogéneos en la inactivación de microorganismos indicadores en aguas de fuentes superficiales," 2011.
- [73] S. Lakshmi and R. Renganathan, "Study on TiO₂-mediated photocatalytic degradation of methylene blue," vol. 88, pp. 163–167, 1995.
- [74] R. S. Dariani, A. Esmaeili, A. Mortezaali, and S. Dehghanpour, "Optik Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO₂ nano-sized particles," *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 127, no. 18, pp. 7143–7154, 2016.
- [75] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, and E. Elaloui, "Photocatalytic Degradation Pathway of Methylene Blue in Water Photocatalytic degradation pathway of
-

- methylene blue in water,” vol. 3373, no. May, 2001.
- [76] W. Kin, M. Yao, A. Man, C. Ng, F. Liu, and A. B. Djurić, “Applied Catalysis B : Environmental Photocatalytic activity of metal oxides — The role of holes and OH • radicals,” vol. 107, pp. 150–157, 2011.
- [77] K. Lu, *Nanoparticulate Materials*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2013.
- [78] J. I. Goldstein *et al.*, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Third edit. New York, 2003.
- [79] B. Fultz and J. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, 3 trd. 2008.
- [80] C. B. Carter and D. B. Williams, *Transmission Electron Microscopy*. 2016.
- [81] W. D. Perkins, “Fourier Transform-Infrared Spectroscopy,” vol. 63, no. 1, pp. 5–10, 1986.
- [82] M. A. Mohamed, J. Jaafar, A. F. Ismail, M. H. D. Othman, and M. A. Rahman, *Spectroscopy*. Elsevier B.V., 2017.
- [83] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. 2004.
- [84] U. Pal, “Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of unsupported nanostructures,” vol. 53, no. 5, pp. 18–22, 2007.
- [85] R. López and R. Gómez, “Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol – gel and commercial TiO₂ : a comparative study,” pp. 1–7, 2012.
- [86] S. Ebraheem and A. El-saied, “Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Measurements of Irradiated Lead Borate Glass System Doped with TiO₂ by Using Diffuse Reflectance Technique,” vol. 2013, no. May, pp. 324–329, 2013.
- [87] D. C. Boffito *et al.*, *Chapter 11 - Spectroscopy*, 2nd ed. Elsevier B.V., 2018.

- [88] P. J. Worsfold and E. A. Zagatto, *Spectrophotometry: Overview* ☆, 3rd ed., no. May. Elsevier Inc., 2017.
- [89] A. K. Chatterjee, "X-Ray Diffraction," pp. 275–332, 2001.
- [90] E. N. Kaufmann, *Characterization of Materials*, 2nd ed. Hoboken, New Jersey, 2003.
- [91] K. Thamaphat, P. Limsuwan, and B. Ngotawornchai, "Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM," vol. 361, pp. 357–361, 2008.
- [92] P. Mosquera, R. Jesús, and C. Amado, "Nanoparticles of TiO₂ , anatase phase , synthesized by chemical methods Nanoparticles of TiO₂ , anatase phase , synthesized by chemical methods Mónica Andrea Vargas Urbano * Yamileth Ortigón Fernández *** Jorge Enrique Rodríguez Páez ****," no. July, 2011.
- [93] W. Sangchay, L. Sikong, and K. Kooptarnond, "Comparison of photocatalytic reaction of commercial P25 and synthetic TiO₂-AgCl nanoparticles," *Procedia Eng.*, vol. 32, pp. 590–596, 2012.
- [94] V. Gomez, "Remoción De Azul De Metileno Mediante Fotocatálisis Heterogénea," 2017.
- [95] J. M. H. Enríquez, L. A. G. Serrano, B. H. Z. Soares, R. G. Alamilla, B. B. Z. Resendiz, and T. D. A. Sánchez, "Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂ – Anatasa," vol. 21, no. 4, pp. 1–5, 2008.
- [96] R. Capan, N. B. Chaure, A. K. Hassan, and A. K. Ray, "Optical dispersion in spun nanocrystalline," vol. 198, 2003.
- [97] M. Uzunova-bujnova, D. Dimitrov, D. Radev, A. Bojinova, and D. Todorovsky, "Effect of the mechanoactivation on the structure , sorption and photocatalytic properties of titanium dioxide," vol. 110, pp. 291–298, 2008.
-