



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
NÚCLEO DE SUCRE  
ESCUELA DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SEMICONDUCTORES NANO-  
ESTRUCTURADOS DE TITANIO Y SU ACTIVIDAD EN LA DEGRADACIÓN  
FOTOCATALÍTICA DEL COLORANTE AZUL DE METILENO CON LUZ UV  
Y UV-VIS

RAÚL LUIS MARTÍNEZ VERA

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL  
PARA OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2010

## INDICE GENERAL

DEDICATORIA.....	i
AGRADECIMIENTO.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABLAS.....	v
LISTA DE ABREVIATURAS.....	vi
RESUMEN.....	vii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Problemática.....	1
1.2. Catálisis.....	2
1.3. Fotocatálisis heterogénea.....	3
1.4. Principio de la fotocatalisis heterogénea.....	4
1.5. Reacciones de fotomineralización.....	6
1.6. Fotocatalizador.....	8
1.7. Empleo del TiO <sub>2</sub> en reacciones de fotomineralización.....	15
1.8. Factores que afectan la funcionalidad química del TiO <sub>2</sub> .....	16
1.9. Proceso sol-gel.....	20
1.10. Azul de metileno.....	22
1.11. Sólidos porosos.....	23
1.12. Justificación y objetivos.....	24
2. METODOLOGÍA.....	25
2.1. Síntesis de los semiconductores de titanio.....	25
2.1.1. Nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	25
2.1.2. TiO <sub>2</sub> dopado con (P <sup>5+</sup> , N <sup>5+</sup> , Fe <sup>3+</sup> ).....	25
2.2. Caracterización de los catalizadores.....	32
2.2.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IR-TF).....	32
2.2.2. Difracción de rayos X (DRX).....	33

2.2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	34
2.2.4. Análisis de área por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) .....	34
2.3. Degradación del azul de metileno .....	36
2.3.1. Adsorción en la oscuridad .....	36
2.3.2. Ensayos fotocatalíticos .....	36
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	39
3.1. Caracterización del material.....	39
3.1.1. Espectros infrarrojos con transformadas de Fourier.....	39
3.1.2. Difracción de Rayos X del TiO <sub>2</sub> sintetizado .....	40
3.1.3. Espectrofotometría de rayos X (XPS) .....	41
3.1.4. Análisis de área por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) .....	44
3.2. Curva patrón del azul de metileno (AM).....	45
3.3. Isotermas de adsorción.....	45
3.4. Reacción fotocatalítica .....	46
CONCLUSIONES.....	52
RECOMENDACIONES .....	53
BIBLIOGRAFÍA .....	54
APÉNDICE .....	57
HOJA DE METADATOS.....	58

## **DEDICATORIA**

A:

Dios, por haberme concebido la gracia de existir y darme fortaleza para cumplir las metas propuestas en mi vida.

Mis abuelos, gracias por brindarme su cariño y alegría a lo largo de mi carrera. Los Adoro.

Mi madre, Marisol, por brindarme su apoyo incondicional, amor y comprensión en toda mi vida. Este triunfo es todo tuyo.

Mis padres Carlos y Raúl. Han sido mi ejemplo de valores, constancia y dedicación, y sobre todo mis mejores compañeros.

Mis hermanos, Luis, carlos, Jesús, Marielvy y Mayaurit. Gracias por siempre haber estado cuando más los necesite. Los amo.

Mis sobrinos Cesar y Angel, gracias por ser la alegría de la familia.

Mi esposa, Alide, gracias por apoyarme en todo momento te amo mucho.

Mi hija, Camila, mi pequeña gracias por haber venido al mundo, eres mi mayor tesoro. Te amo.

## **AGRADECIMIENTO**

Gracias a todos, ya que hicieron posible que este trabajo se realizara y me ayudaron a culminar una de las metas más anhelada.

A la Universidad de Oriente (UDO) Núcleo de Sucre, por abrirme sus puertas, y permitirme realizar mis estudios superiores y por formarme como profesional.

Al Dr. Francisco López y Dr. Juan Matos por permitirme pertenecer a su grupo de asesorados, otorgándome un regalo muy valioso sus conocimientos y amistad.

A mis compañeros de laboratorio: Luis C, Andreina G, Andreina M y Maibelyn R.

A mis amigos: Luis Enrique, Migdalia, Luis Guillermo y Alonso.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) por permitir la culminación de mi trabajo de grado.

A mis primas: Normarys, Juany y Nidia.

Gracias.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo general de fotoactivación del dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ).....	5
Figura 2. Espectro de la radiación solar. ....	10
Figura 5. Esquema de los sitios superficiales del dióxido de titanio en la oscuridad y bajo irradiación. ....	19
Figura 6. Estructura química de la molécula de azul de metileno. ....	23
Figura 7. Sistema de reacción.....	37
Figura 8. Esquema a seguir para la fotodegradación vía sol-gel.....	38
Figura 9. Patrón IR-TF de las TiO <sub>2</sub> sintetizadas y calcinados a 500°C. (a) TiO <sub>2</sub> , (b) TiO <sub>2</sub> -Fe, (c) TiO <sub>2</sub> -N y (d) TiO <sub>2</sub> -P.....	39
Figura 10. Patrones DRX. (a) TiO <sub>2</sub> , (b) TiO <sub>2</sub> -Fe, (c) TiO <sub>2</sub> -N y (d) TiO <sub>2</sub> -P. ....	40
Figura 11. Patrón de DRX de la TiO <sub>2</sub> comercial Degussa P25.....	41
Figura 12. Espectros XPS en la región O1s para: (a) TiO <sub>2</sub> , (b) TiO <sub>2</sub> -Fe, (c) TiO <sub>2</sub> -N y (d) TiO <sub>2</sub> -P.....	41
Figura 13. Espectro XPS en la región O1s del TiO <sub>2</sub> -P25 Degussa. ....	42
Figura 14. Espectro XPS en la región Ti2p de las TiO <sub>2</sub> sintetizadas. (a) TiO <sub>2</sub> , (b) TiO <sub>2</sub> -Fe, (c) TiO <sub>2</sub> -N y (d) TiO <sub>2</sub> -P. ....	43
Figura 15. Espectro XPS en la región Ti2p del TiO <sub>2</sub> -P25 Degussa. ....	43
Figura 16. Curva patrón del azul de metileno (AM). ....	45
Figura 17. Cantidad de AM adsorbido en TiO <sub>2</sub> -P25, TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> -Fe, TiO <sub>2</sub> -N y TiO <sub>2</sub> -P.....	46
Figura 18. Lámparas empleadas en la degradación fotocatalítica del colorante AM.....	47
Figura 19. Cinética de desaparición del AM. (A) Lámpara Hg (%UV= 20), (B) Lámpara MH (%UV= 10). Condiciones: [AM] <sub>0</sub> = 25ppm, (C <sub>0</sub> = 78,2μmol/L),.....	48

Figura 20. Regresión lineal de los datos cinéticos de la figura 19. (A) Lámpara Hg (%UV= 20), (B) Lámpara MX (%UV= 10)...... 50

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades de algunos semiconductores .....	9
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del TiO <sub>2</sub> Degussa P25.....	11
Tabla 3. Algunas características del azul de metileno.....	22
Tabla 4. Resultados de área BET con nitrógeno de las titanias estudiadas. ....	44
Tabla 5. Parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica del azul de metileno. ....	50

## LISTA DE ABREVIATURAS

TAO	Tecnologías avanzadas de oxidación
IR-TF	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
DRX	Difracción de rayos X
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
BET	Brunauer-Emmett-Teller
EDX	Energía de dispersión por espectroscopia de rayos X
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido
AM	Azul de metileno
PZC	punto de carga neta cero
IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada
TiO <sub>2</sub> -Fe	Dióxido de titanio dopado con hierro
TiO <sub>2</sub> -N	Dióxido de titanio dopado con nitrógeno
TiO <sub>2</sub> -P	Dióxido de titanio dopado con fósforo
CN	Condiciones normales

## RESUMEN

Este trabajo tuvo como objetivo principal sintetizar  $\text{TiO}_2$  mesoporoso y mostrar su aplicabilidad en la degradación fotocatalítica del azul de metileno (AM). El material fue preparado a través de reacciones de hidrólisis y policondensación del tetrabutóxido de titanio catalizado con ácido fosfórico, ácido nítrico y nitrato de hierro. Los materiales que se obtuvieron en la síntesis fueron calcinados a  $500^\circ\text{C}$  por 3 horas. Se realizó un ensayo previo a la irradiación de la solución en la oscuridad para establecer el tiempo en el cual se alcanzó el equilibrio de adsorción del colorante. La fotoactividad de las muestras de  $\text{TiO}_2$  se evaluaron mediante la degradación del AM bajo iluminación con luz artificial utilizando dos tipos de lámparas (Mercurio 250W UV y Sodio tubular 250W UV-Vis). Una solución de AM de  $25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  con el catalizador suspendido y bajo agitación, fue irradiado durante 6 horas y el proceso de degradación fue seguido tomando alícuotas de 4 ml aproximadamente en intervalos de tiempos establecidos y se centrifugaron utilizando una centrifugadora marca Thermo ICE CL10 para su análisis en el espectrómetro UV-Vis. Con los valores de concentración del azul de metileno, se pudieron establecer los perfiles cinéticos de degradación, y se asumió un mecanismo de degradación de 1<sup>er</sup> orden, la regresión lineal de estos datos cinéticos permitieron obtener las constantes aparentes de rapidez de primer orden ( $\kappa_{\text{app}}$ ) para la degradación de azul de metileno. Estas constantes de rapidez fueron empleadas para comparar la eficiencia fotocatalítica de los sólidos preparados. Los resultados obtenidos indican una gran efectividad del catalizador dopado con fósforo lo que hace un fotocatalizador recomendado para el tratamiento de aguas contaminadas con este tipo de colorante.

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Problemática

El hombre debe disponer de agua natural y limpia para proteger su salud. El agua se considera contaminada cuando su composición o estado no reúne las condiciones requeridas para los usos a los que se hubiera destinado en su estado natural. El agua en condiciones normales disminuye la posibilidad de contraer enfermedades como el cólera, la fiebre tifoidea, la disentería y las enfermedades diarreicas; esta última es la principal causa de mortalidad en los niños de 1 a 4 años. El acelerado crecimiento de la población mundial ha traído consigo un incremento en el uso de pesticidas, detergentes, combustibles y otros productos químicos que en general son residuos tóxicos. Actualmente, gran parte de estos residuos son arrojados directamente a los cauces públicos a través de los efluentes de aguas residuales con la consiguiente contaminación de los mismos, otra parte importante va a vertederos en los cuales son almacenados [1].

La conciencia pública sobre temas ambientales ha despertado como consecuencia de la aparición de problemas globales como el de la disminución de la capa de ozono, el calentamiento global del planeta, la pérdida de especies biológicas, la disminución de fuentes de energía no renovables o los elevados niveles de contaminación de la atmósfera y del agua [2]. En particular, existe una aplicación de la energía solar que ha despertado el interés de investigadores, sobre todo a partir de la década de 1970. Se trata del empleo de la energía solar para la eliminación de contaminantes en aguas residuales mediante el uso de fotocatalizadores adecuados. Este sistema permite aprovechar directamente la energía solar

que llega a la superficie terrestre para provocar una serie de reacciones químicas (redox) que dan lugar a la eliminación de los compuestos orgánicos en las aguas de vertidos urbanos, industriales y agrícolas, y cambiar el estado de oxidación de los metales de forma que sean menos peligrosos [3-6]. Una de las tecnologías de este tipo que resulta atractiva para la descontaminación de aguas con sustancias orgánicas tóxicas es la degradación fotocatalítica basada en el uso de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) como fotocatalizador y luz ultravioleta solar [7-8]. La generalidad del método ha sido probada a nivel de laboratorio para hidrocarburos, compuestos orgánicos clorados y fosforados contenidos en pesticidas y herbicidas, colorantes y surfactantes. [9].

La descontaminación de aguas residuales empleando luz solar, evitará que lleguen a los recursos hídricos compuestos orgánicos de difícil degradación, muchos de ellos tóxicos, como es el caso de algunos colorantes de la industria textil. Esto permitirá que las plantas de potabilización capten aguas de más fácil tratamiento, y que la fauna y flora acuática corran menos peligro de extinción. Este tratamiento es una tecnología limpia porque aprovecha la energía solar que no es contaminante, se usan catalizadores bioinertes y los compuestos orgánicos contaminantes se mineralizan. Además, los catalizadores se pueden recuperar y utilizar nuevamente [10].

## **1.2. Catálisis**

Numerosos investigadores asignan a la catálisis un lugar prominente en el desarrollo de nuevos procesos químicos benignos con el medio ambiente [7-9]. En la literatura que concierne al tema se habla de términos como catalizador ideal y catalizador recuperable ideal, haciendo referencia a

catalizadores capaces de dar lugar a reacciones más eficientes y selectivas, que permitan eliminar subproductos y otros compuestos de desecho de las reacciones convencionales, y que puedan ser recuperados del medio de reacción para ser reutilizados. El campo de la aplicación de la catálisis abarca tanto la prevención de la contaminación mediante la elaboración de nuevas rutas catalíticas más limpias, como su eliminación [9,10]. En lo que respecta a la elaboración de rutas catalíticas más limpias, existen en la literatura multitud de ejemplos aparecidos muy recientemente, en los que se cumplen varios de los objetivos mencionados en relación a los catalizadores ideales. En general, existe cierta tendencia a heterogeneizar los catalizadores homogéneos. Se trata de combinar las ventajas de la catálisis homogénea (elevada velocidad y selectividad) con la facilidad de recuperación y de reciclado de los catalizadores heterogéneos [11].

### **1.3. Fotocatálisis heterogénea**

Cuando se habla de fotocatálisis heterogénea se hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador sólido [11]. Se la puede considerar como una de las nuevas «Tecnologías Avanzadas de Oxidación» (TAO) para los tratamientos de purificación de aire y agua. En este caso se habla de fotocatálisis heterogénea por que las fotoreacciones transcurren en la superficie del catalizador, en la interfase líquido-sólido o gas-sólido. La fotocatálisis heterogénea permite la degradación, hasta la mineralización, de gran variedad de compuestos orgánicos [12,13]. Considerando la catálisis heterogénea clásica, el proceso general puede descomponerse en cuatro pasos independientes:

- Transferencia de los reactivos de la fase del fluido a la superficie.
- Adsorción de los reactivos
- Reacción en la fase adsorbida.
- Desorción del/de los producto/s.

La única diferencia entre la fotocatalisis y la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador, ya que la activación térmica es reemplazada por una activación fotónica. El paso 3 contiene todos los procesos fotoelectrónicos de importancia y puede descomponerse de la siguiente manera:

- Absorción de los fotones *por el sólido pero no por los reactantes*. En la fase adsorbida no hay fotoquímica. En este sentido la fotosensibilización clásica difiere fundamentalmente de la fotocatalisis.
- Fotocreación de pares de electrón-vacancias hacia el O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.
- Reacciones de transferencia de electrones adsorbidos para la formación de radicales a través de reacciones superficiales.

#### **1.4. Principio de la fotocatalisis heterogénea**

Cuando un catalizador (C) es iluminado con fotones cuya energía es igual o superior a la energía de separación entre las bandas, de valencia y de conducción, conocida como energía *band gap* ( $E_{bg} = h\nu$ ), ocurre la absorción de estos fotones y la creación de pares electron-vacancia, según indica la figura 1. Simultáneamente, en presencia de una fase fluida (gas o líquido), ocurre la adsorción espontánea de aceptores ( $A_{ads}$ ) y dadores ( $D_{ads}$ ) de

electrones y que dependiendo del potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, pueda ocasionar la transferencia de electrones hacia las moléculas aceptoras, mientras que una vacancia positiva pueden ser transferida a una molécula donadora según las reacciones [1-3].

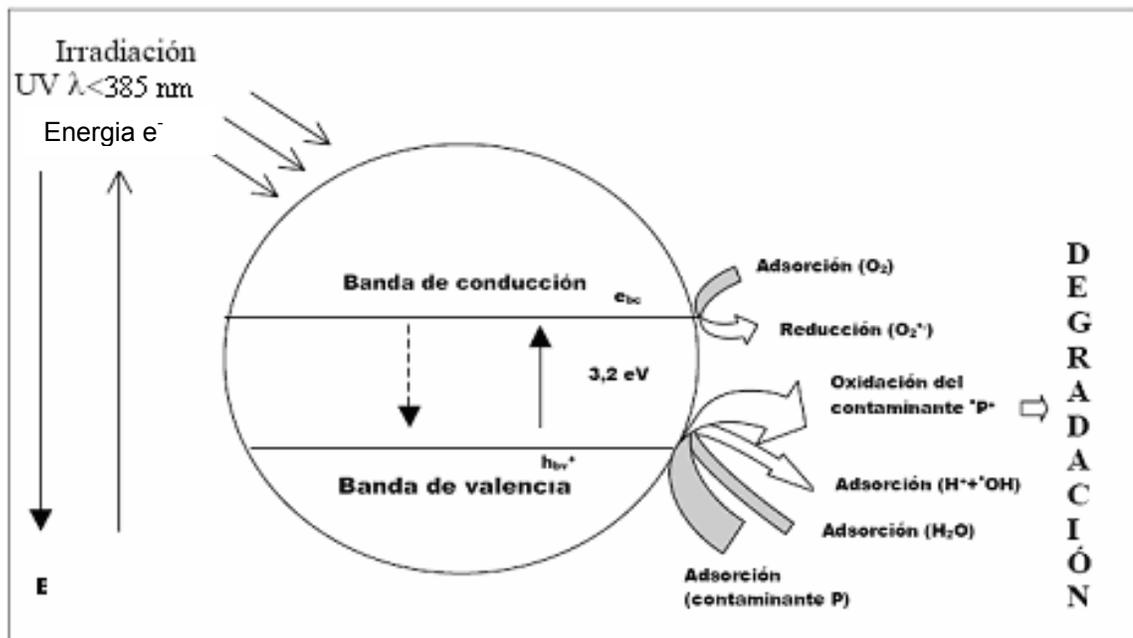
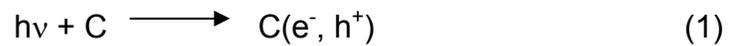


Figura 1. Mecanismo general de fotoactivación del dióxido de titanio (TiO2).

Cada ion formado subsiguientemente reacciona para formar los intermediarios y los productos finales. Como consecuencia de las reacciones (1-3), la excitación fotónica del catalizador aparece como el primer paso de la

activación de todo el sistema de catálisis. La energía del fotón debe adecuarse a las propiedades de fotoexcitación del catalizador, no de los reactivos. La activación del proceso pasa por la excitación del sólido pero no por la de los reactivos: *no hay proceso fotoquímico en la fase adsorbida sino un verdadero régimen fotocatalítico heterogéneo* [12-14,15].

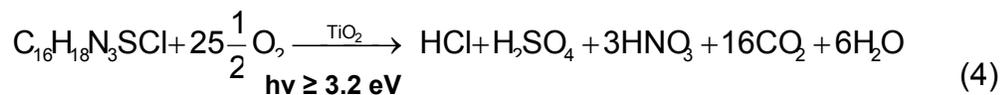
### **1.5. Reacciones de fotomineralización**

Aunque los métodos empleados en la detoxificación de aguas contaminadas con compuestos orgánicos, normalmente envuelven el tratamiento químico estequiométrico [16] de los polutantes, con agentes químicos oxidantes (usualmente ozono o cloro), estos métodos están severamente limitados al tratamiento de cierto tipo de moléculas, ya que por lo general, sólo muestran purificaciones incompletas de los contaminantes originales, teniendo además el inconveniente adicional de necesitar grandes cantidades del agente oxidante para realizar dicha operación, lo cual los hace medianamente eficientes y poco rentables. Pero una de las aplicaciones más importantes de los procesos fotocatalíticos heterogéneos, ha solventado eficientemente estas limitaciones de trabajo por medio de un proceso comúnmente llamado: Reacciones de Fotomineralización o Fotodetoxificación.

Este proceso consiste en utilización de la parte más energética del espectro solar (longitud de onda inferior a 400 nm) para promover una reacción de oxidación muy enérgica. Esto tiene lugar cuando la radiación ultravioleta, activa un semiconductor en presencia de oxígeno. Bajo estas circunstancias, cualquier sustancia (tóxica o no) que se encuentre en el medio donde la radiación incide, es sometida a un proceso de oxidación.

Muchos investigadores en el campo de la fotocatalisis ya han demostrado que este proceso puede destruir completamente muchos compuestos disueltos en agua [17], incluso cuando se trata de aguas residuales industriales con alto contenido en carbono orgánico. Además, el proceso también es válido en el caso de gases polutantes, utilizando partículas de catalizador; tanto en suspensión como soportado, lo que permite vislumbrar un potencial de aplicación enorme en el campo de la descomposición y degradación de una gran cantidad de sustancias.

Uno de los casos que muestra mayor interés, involucra la fotomineralización de compuestos orgánicos, como por ejemplo el colorante azul de metileno. La siguiente ecuación, muestra la estequiometria del proceso [16] de fotomineralización:



En conclusión, la aplicación de este proceso, en la detoxificación de aguas contaminadas, presenta una serie de ventajas [17] sobre el resto de los métodos que han sido estudiados.

Es un método que realmente destruye sustancias tóxicas hasta compuestos totalmente inocuos; en el caso de sustancias orgánicas los subproductos que se obtienen son agua, CO2 y simples ácidos inorgánicos.

El proceso es prácticamente capaz de destruir cualquier tipo de sustancia orgánica, incluidas mezclas complejas; en este sentido en este sentido es capaz de descomponer sustancias difícil o peligrosamente

tratables por otros métodos, como es el caso de las dioxinas, bifenilos policlorados (PCBs), disolventes, pesticidas, colorantes etc.

La reacción también funciona en el caso de los metales pesados, siendo posible reducir metales como el cromo, mercurio, etc., a un estado en el cual su toxicidad se ve sustancialmente atenuada.

Las sustancias contaminantes son eliminadas en un único proceso, sin necesidad de ser extraídas previamente del medio en que se encuentran disueltas.

El proceso tiene lugar a temperatura ambiente, usando además una energía procedente de una fuente limpia, abundante, ecológica, barata e inagotable como es el sol.

El tratamiento puede realizarse en combinación con cualquiera de los métodos utilizados hasta ahora; en este sentido existen algunos compuestos que no son susceptibles de ser degradados mediante tratamiento biológico y aquí la fotocatalísis podría degradar la sustancia original hacia otra que ya sí podría ser atacada por microorganismos.

## **1.6. Fotocatalizador**

Un fotocatalizador es una especie química capaz de producir, por la absorción de cuantos de luz, transformaciones químicas entre los participantes de una reacción, interviniendo en su mecanismo pero regenerándose al final [18]. Existen diversos materiales semiconductores con propiedades adecuadas para promover o catalizar un amplio rango de

reacciones químicas fotónicamente activadas. La tabla 1 presenta algunos de estos materiales indicando la separación de energía de bandas ( $E_{bg}$ ) y la longitud de onda ( $\lambda$ ) requerida para activar el catalizador [19].

Tabla 1. Propiedades de algunos semiconductores

Semiconductor	Brecha de energía (eV)	$\lambda$ (nm)
BaTiO <sub>3</sub>	3,3	375
CdO	2,1	590
CdS	2,5	497
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	565
TiO <sub>2</sub>	3,2	385

Una característica de los óxidos metálicos semiconductores, es que pueden excitarse con radiación de no muy alta energía, lo cual incrementa el interés por un posible aprovechamiento de la luz solar, en particular debido a la alta capacidad de producción de vacancias  $h^+$ . Ellas pueden reaccionar con agua para producir radicales hidroxilos ( $\cdot OH$ ) los cuales, son de las especies con mayor carácter oxidativo. Ambos, huecos y radicales, son oxidantes muy poderosos que pueden ser usados para destruir la mayoría de los contaminantes orgánicos [20].

La fotoactividad del TiO<sub>2</sub> es bien conocida actualmente y hay diversas evidencias de su eficiencia para degradar moléculas contaminantes así como para disociar moléculas de agua, lo cual conduce a la producción de hidrógeno que puede ser usado como combustible limpio [20-22]. El TiO<sub>2</sub> es un semiconductor cuya energía de separación de bandas es de 3,22 eV para sus fases cristalinas, anatasa y/o rutilo. Esta energía corresponde a una  $\lambda = 385$  nm por lo que el TiO<sub>2</sub> puede aprovechar alrededor de un 5-8% de la

intensidad del espectro de la luz solar, que es la parte que corresponde a la región ultravioleta que se encuentra por debajo de  $\lambda = 400$  nm como se muestra en la figura 2. De esta forma, para inducir procesos fotocatalíticos en el  $\text{TiO}_2$ , se necesita irradiarlo con luz ultravioleta que exceda esta energía.

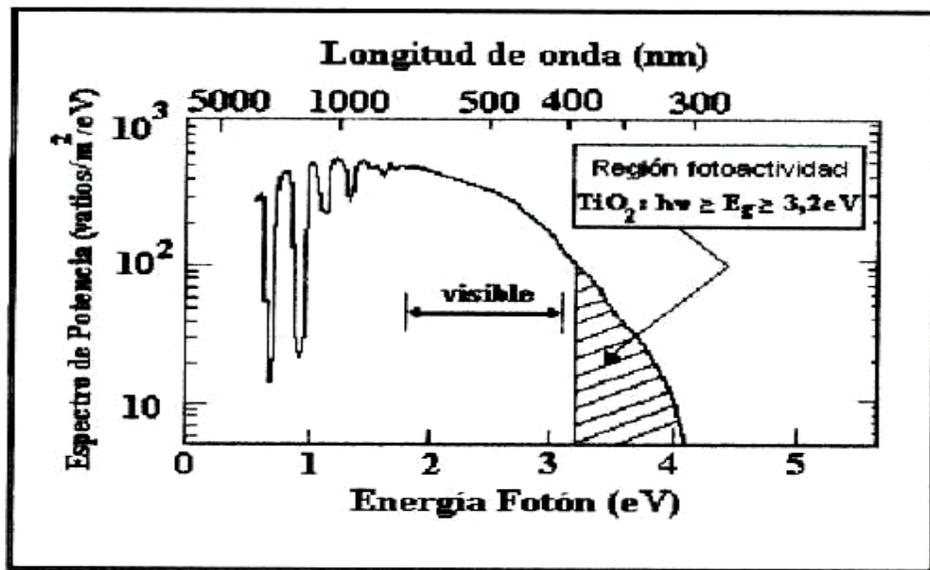


Figura 2. Espectro de la radiación solar.

El  $\text{TiO}_2$  es un material polimorfo que existe en tres formas cristalinas, anatasa, brookita y rutilo (figura 3). Esta última fase cristalina, es la más estable termodinámicamente hablando [23], sin embargo, la estructura que presenta mayor actividad fotocatalítica es la anatasa, que es la utilizada de manera habitual para aplicaciones de descontaminación ambiental [24, 25, 26]. Tanto la estructura anatasa como rutilo pueden describirse en términos de cadenas de octaedros de  $\text{TiO}_6$ , siendo la diferencia entre ellas la distorsión de cada octaedro y el patrón de unión de las cadenas: en la estructura de rutilo cada octaedro está en contacto con diez octaedros vecinos (dos compartiendo pares de oxígeno de las aristas y ocho compartiendo átomos de oxígeno de los vértices) mientras que la estructura

anatasa cada octaedro se encuentra en contacto con ocho vecinos (cuatro compartiendo una arista y los otros cuatro compartiendo el vértice) [27], como consecuencia de estas diferencias en las estructuras de red, el rutilo y la anatasa tienen densidades de masas y estructuras de bandas electrónicas diferentes.

Dado que la actividad fotocatalítica depende notablemente del polimorfo de  $\text{TiO}_2$  utilizado e, incluso, del método de síntesis del mismo, los diferentes grupos de investigación utilizan, para tener un punto de referencia común con el que comparar sus resultados, el  $\text{TiO}_2$ -P25 de la compañía Degussa. Este material posee una elevada actividad fotocatalítica. A continuación se presenta en la tabla 2, las principales características fisicoquímicas del  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 [28].

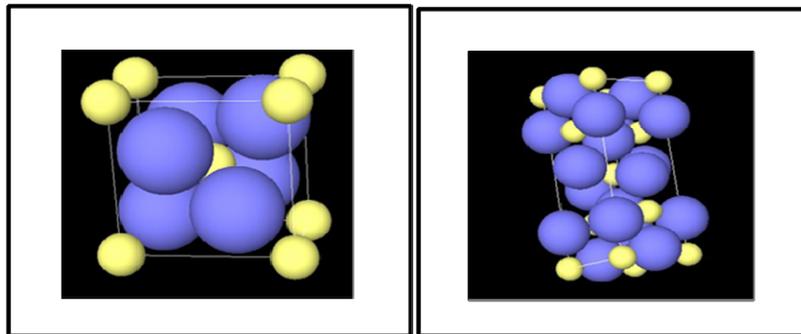


Figura 3. Estructuras cristalinas más comunes del dióxido de titanio: anatasa B) rutilo.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del  $\text{TiO}_2$  Degussa P25.

Fotocatalizador	Tamaño	Composición	Área
-----------------	--------	-------------	------

	de partícula (nm)	fase cristalina	superficial (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
Degussa P25	70/30	80% anatasa y 20% rutilo	50 ± 15

El uso de TiO<sub>2</sub> en polvo implica la necesidad de incorporar al proceso, una etapa de separación y recuperación del catalizador, la cual puede suprimirse utilizando TiO<sub>2</sub> soportado sobre sustratos. Los materiales soportados se pueden agrupar en dos grandes conjuntos, fotocatalizadores dispersos en una suspensión y fotocatalizadores en forma de recubrimientos, capas o películas. Cuando se diseña un proceso basado en el uso de fotocatalizadores soportados deben considerarse los siguientes aspectos:

El área superficial expuesta a la solución, que es mucho más baja que en el caso de suspensiones, debe garantizar velocidades de reacción razonables. El soporte debe ser indiferente al medio de reacción. Debe conseguirse una muy buena adherencia al soporte.

Como el soporte juega un papel importante, tanto en la estabilidad de la microestructura y estructura cristalina del TiO<sub>2</sub> como en los mecanismos de reacción, debe garantizarse que su interacción con el catalizador sea benéfica o, por lo menos, que produzca una disminución mínima de la actividad del catalizador.

La estabilidad de la película del catalizador debe ser adecuada como para mantener su actividad aún después de procesar volúmenes importantes de fluido contaminado; en particular deben asegurarse que no tienen lugar fenómenos prematuros de envejecimiento o envenenamiento del catalizador

[29,30].

Es importante resaltar que las propiedades superficiales del dióxido de titanio son decisivas para determinada aplicación catalítica. El rompimiento de la red en la superficie genera la aparición de iones con bajos números de coordinación. Ellos son llamados usualmente iones superficiales no saturados coordinadamente (c.u.s) y tienen la tendencia de coordinarse nuevamente [31]. Los cationes c.u.s. ( $Ti^{+}$ ) poseen una carga positiva no compensada, es decir son ácidos Lewis mientras que los c.u.s. de aniones de oxígeno son bases Lewis. El caso más sencillo corresponde a una superficie (001) que se esquematiza en la figura 4 [32].

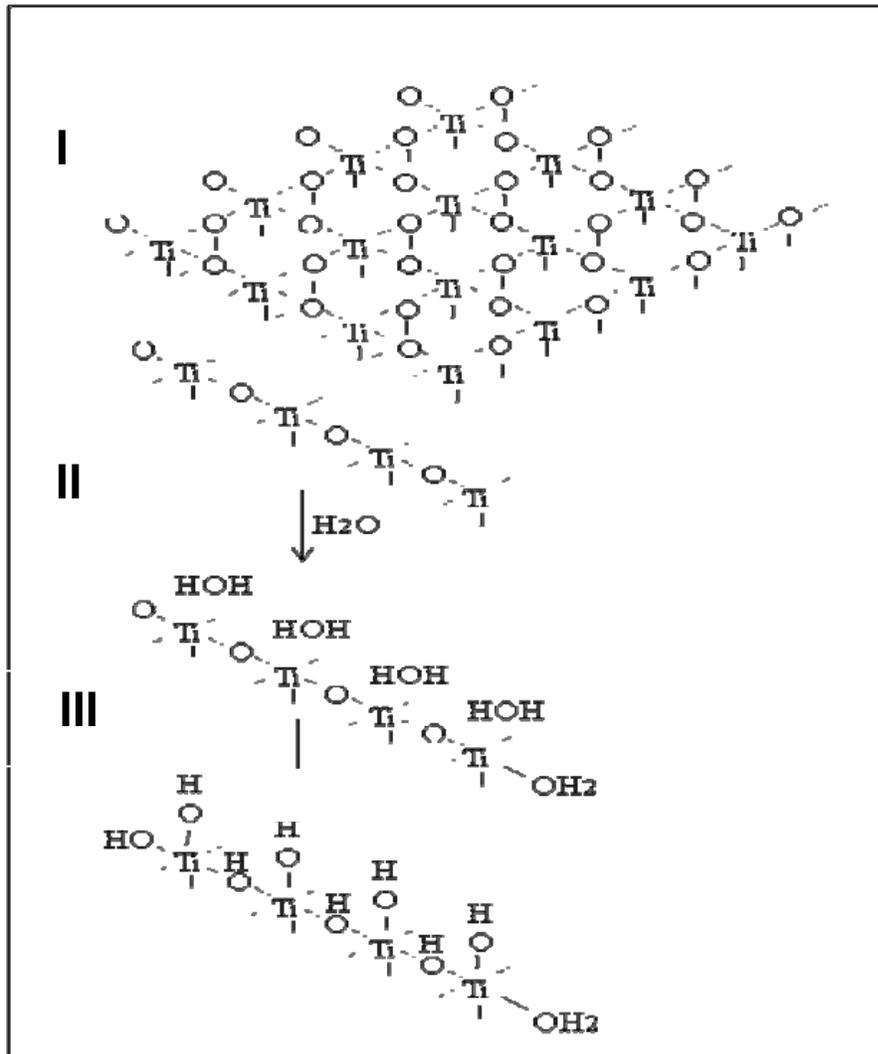


Figura 4. Esquema de una superficie (001) de TiO<sub>2</sub> donde se muestran los grupos hidroxilos superficiales.

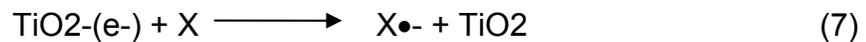
La superficie (I) contiene átomos de titanio pentacoordinados y átomos de oxígeno con número de coordinación de 2. La reactividad química de estos átomos superficiales es mayor que la de los átomos en el interior del cristal y dicha reactividad aumenta aún más en aristas, vértices y otros tipos de defectos en los que los números de coordinación son más pequeños. En presencia de vapor de agua tiene lugar la hidroxilación de la superficie (II) a través de quimisorción disociativa. Esto genera dos tipos de grupos OH<sup>-</sup> (III),

aquellos en los que el átomo de oxígeno está unido a un solo átomo de titanio (sitio A) y aquellos en los que el átomo de oxígeno está unido a dos átomos de titanio (sitio B). En las arista se genera un tercer grupo de sitios en menor cantidad pero más reactivos (sitio C) caracterizados por átomos de titanio unidos a dos grupos OH- [32].

### 1.7. Empleo del TiO<sub>2</sub> en reacciones de fotomineralización

Existen muchos materiales que aun cuando su naturaleza química es claramente diferente, (óxidos inorgánicos, sulfuros, selenuros, etc), han sido estudiados en procesos fotocatalíticos heterogéneos, debido a que son materiales semiconductores [33]. Pero refiriéndonos al proceso de fotomineralización mencionado previamente; para que un semiconductor sea fotoquímicamente activo en estos procesos, el valor del potencial redox del agujero fotogenerado en el semiconductor, debe ser lo suficientemente positivo para generar radicales hidroxílicos ·OH, adsorbidos sobre su superficie, que puedan subsecuentemente oxidar una amplia variedad de compuestos orgánicos dadores de electrones. Asimismo, el potencial redox del electrón promovido a la banda de conducción, debe ser lo suficientemente negativo, para ser capaz de reducir al O<sub>2</sub> (u otras especies aceptoras de electrones adsorbidas sobre su superficie) originando radicales superóxidos O<sub>2</sub><sup>-</sup>. Este proceso, llamado fotosensitización de sólidos semiconductores, se puede representar; para el caso del TiO<sub>2</sub>, por medio de las siguientes ecuaciones:

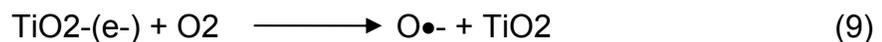




donde X = O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>

Esta reacción de reducción de las especiesceptoras de electrones, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, etc., es fundamental en estos procesos, ya que la captación del fotoelectrón, permite inhibir la recombinación del par fotogenerado.

En medio acuoso, las siguientes reacciones también son posibles:



### 1.8. Factores que afectan la funcionalidad química del TiO<sub>2</sub>

Las fotomineralizaciones de algunos compuestos orgánicos aromáticos, que comúnmente están presentes en aguas contaminadas, involucran la foto-oxidación total del sustrato orgánico, para alcanzar la formación selectiva de productos minerales. Por lo tanto, es importante establecer algunos parámetros que afectan este proceso, fotocatalizados por medio de semiconductores como el TiO<sub>2</sub> [34-36]. Algunos de esos factores son los siguientes:

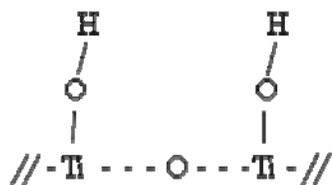
- Tipo de pareja redox involucrada; esto es, efectos electroquímicos.
- Temperatura de reacción y pH de la solución.
- Naturaleza química superficial del dióxido de titanio y sus interacciones

interfaciales con las moléculas orgánicas adsorbidas, y por lo tanto su comportamiento superficial del semiconductor en lo relativo a la formación del par fotogenerado como función de su pH superficial. La gran mayoría de los estudios realizados en la década de los ochenta, relacionados con procesos de fotomineralización de una gran variedad de compuestos derivados del benceno, han coincidido en sugerir que estas reacciones involucran la foto-oxidación de la molécula orgánica, a través de un mecanismo que envuelve la formación de radicales hidroxílicos sobre la superficie del dióxido de titanio, y que debido a su enorme fuerza como agentes oxidantes [37], tras su posterior ataque sobre la molécula orgánica adsorbida sobre el semiconductor, estos radicales son los responsables de estas fotodegradaciones. A partir de esta descripción mecanística, no es difícil observar que los parámetros que mencionamos anteriormente y que debemos tener en cuenta en estos procesos de fotomineralización, pueden ser generalizados bajo un solo punto de vista: ¿Cómo se ve afectada la fotoactividad del dióxido de titanio, en función de los fenómenos interfaciales de adsorción-desorción de los contaminantes orgánicos que ocurren sobre su superficie?

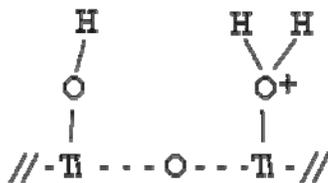
Estos fenómenos de interacción superficial entre el dióxido de titanio y la molécula adsorbida, no solo dependen del tipo de sustrato orgánico que se desea fotodegradar, sino también del pH de la solución, ya que este parámetro es responsable de la carga neta superficial del semiconductor. La carga neta superficial en el dióxido de titanio, condiciona no solamente su afinidad de adsorción, hacia ciertos grupos funcionales orgánicos (resultando en altos o bajos cubrimientos de adsorción), sino que también es responsable de la reactividad de las especies radicales superficiales formadas durante la irradiación. Por ejemplo, en condiciones de pH ácido en

la solución de trabajo [38, 39-41], los sitios del oxígeno bidentado del semiconductor, pueden ser protonados, produciendo un incremento neto en la carga positiva superficial; pero en condiciones de trabajo a pH básicos, los sitios monodentados de estos oxígenos pueden reaccionar con los grupos hidroxílicos presentes en la solución, particularmente cuando se trabaja en medio acuoso, produciendo especies superficiales del tipo  $(-\text{Ti}-\text{O}-\text{O}-\text{H})^-$ , lo que conduce a un incremento neto en la carga superficial del dióxido de titanio hacia direcciones negativas. Ahora bien, como el valor del pH, en el cual el punto de carga neta cero (PZC) del dióxido de titanio [39] es aproximadamente 6,4; esto quiere decir que a valores menores que este pH, la superficie del  $\text{TiO}_2$  estará cargada positivamente; mientras que a mayores valores de este pH, el dióxido de titanio estará cargada negativamente. Estos procesos superficiales, se muestran en el esquema I. la importancia de comprender estos fenómenos interfaciales (particularmente los procesos de adsorción en la oscuridad), se debe a que evidentemente afectan la cinética de las reacciones de fotomineralización de compuestos orgánicos, pero sólo en muy pocos casos, se ha intentado realizar este tipo de estudios [42,43], principalmente debido a la complejidad que el mecanismo cinético puede desarrollar durante el curso global de la reacción.

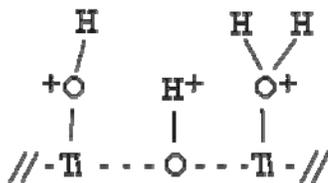
1. Neutra é hidratada:



2. Acida:



3. Ácida é iluminada:



4. Alcalina:



5. Alcalina é iluminada:

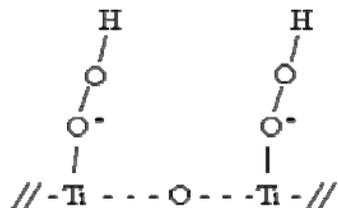


Figura 5. Esquema de los sitios superficiales del dióxido de titanio en la oscuridad y bajo irradiación.

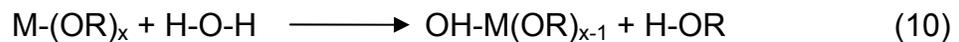
Por lo tanto el objetivo de muchas investigaciones, es lograr que estos procesos ocurran eficientemente usando luz visible. Para esto ha sido investigado este mismo semiconductor dopado con especies aniónicas o con cationes metálicos para obtener una mejor eficiencia fotocatalítica [43-46].

## 1.9. Proceso sol-gel

Un proceso sol-gel puede ser descrito como la formación de una serie de óxidos por reacciones progresivas de policondensación de precursores moleculares en un medio líquido, o como un proceso para formar materiales vía un sol, gelación del sol y finalmente remoción del solvente. Un sol es una suspensión estable de partículas sólidas coloidales o polímeros en un líquido. Un gel consiste de cadenas sólidas tridimensionales rodeando y soportando una fase líquida continua.

El proceso sol-gel involucra, generalmente, el uso de sales inorgánicas o alcóxidos metálicos como precursores, los cuales sufrirían en primer lugar una etapa de hidrólisis que mediante sucesivas etapas de condensación darían lugar al gel, como se muestra en el siguiente esquema de reacción:

Hidrólisis:



M: Si, Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, Al, entre otros.

R: CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, y otros.

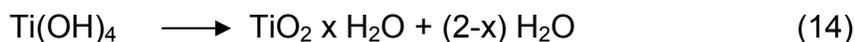
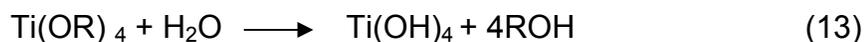
Condensación:



Finalmente la calcinación conlleva a la obtención del óxido metálico.

Recientemente, el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) ha despertado gran interés por su alta actividad fotocatalítica que lo hace apto para diversas aplicaciones. El método normalmente empleado para sintetizar el (TiO<sub>2</sub>) es el

proceso sol-gel debido a sus diversas ventajas. En sus reacciones de hidrólisis y condensación, los alcóxidos de titanio cumplen la regla general indicada en las ecuaciones (10), (11) y (12), tal que:



Los grupos alcoxi utilizados más frecuentemente en la síntesis del ( $\text{TiO}_2$ ) contienen desde 2 (etóxido) hasta 4 (butóxido) átomos de carbón y su reactividad durante la hidrólisis decrece si se incrementa la longitud de la cadena. Aún así, la hidrólisis en la presencia de exceso de agua es rápida y exotérmica, y se completa en pocos segundos. Para moderar esta alta reactividad, los alcóxidos son usualmente diluidos en alcohol, previo a mezclado con el agua o se adicionan acomplejantes al sistema.

Una particularidad del titanio es que tres de sus precursores: el etóxido,  $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_4$ , el isopropóxido,  $\text{Ti(OC}_3\text{H}_7)_4$ , y el butóxido,  $\text{Ti(OC}_4\text{H}_9)_4$ , forman complejos tipo peróxido que en solución generan un color naranja profundo. El  $\text{Ti(O}_2\text{)(OH)}_{ac}(\text{OC}_2\text{H}_5)$  es un ejemplo de estos complejos pero el mecanismo que conduce a su formación aún no está muy bien entendido [47].

Por otro lado, el catión  $\text{Ti}^{4+}$  experimenta en soluciones acuosas hidrólisis a bajos valores de pH, formando complejos hidroxilo tales como  $\text{Ti(OH)}_2^{2+}$  y  $\text{Ti(OH)}_3^+$  complejos que existen a  $\text{pH} < 3$ . Además, la solubilidad del  $\text{Ti(OH)}_4$  es muy baja por encima de  $\text{pH} = 2$  y no se han encontrado policationes del  $\text{Ti}^{4+}$  debido, posiblemente, a que es muy difícil identificar tales especies en soluciones fuertemente ácidas.

A pesar de lo mencionado, una revisión de la literatura sobre el método

sol-gel indica que la química del proceso real nunca es tan simple como se ha indicado hasta el momento. Es muy frecuente el uso de aditivos con el objetivo de mejorar el proceso y obtener mejores materiales. Algunos de los aditivos, como el ácido acético y la acetilacetona, reaccionan químicamente a nivel molecular con los alcóxidos, dando origen a nuevos precursores moleculares, y es por esto que los procesos de hidrólisis y condensación generales se modifican. La reacción química de los alcóxidos en general, y con los aditivos mencionados en particular, ha sido ampliamente estudiada pero se requiere más información sobre el efecto de estos aditivos en el proceso sol-gel [48].

#### 1.10. Azul de metileno

El azul de metileno (figura 6) es un sólido cristalino de color verde oscuro, inodoro que se descompone a una temperatura comprendida entre 100 y 110°C. Este compuesto se presenta de manera anhidra. La principal aplicación que posee este compuesto es como colorante de telas y antiséptico, siendo este uno de los mayores desechos tóxicos de la industria textil y el gran problema que representa es que reacciona lentamente con compuestos oxidantes o reductores, por lo que es complicado eliminarlo del medio ambiente por métodos convencionales. La tabla 2 presenta algunas características del azul de metileno [49].

Tabla 3. Algunas características del azul de metileno.

Formula química	Masa	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ (l/mol cm)
-----------------	------	-----------------------	-----------------------

	molar (g/mol)		
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{C}_{12}\text{H}_6\text{NS}(\text{Cl})$	319,85	664	$79,51 \times 10^3$

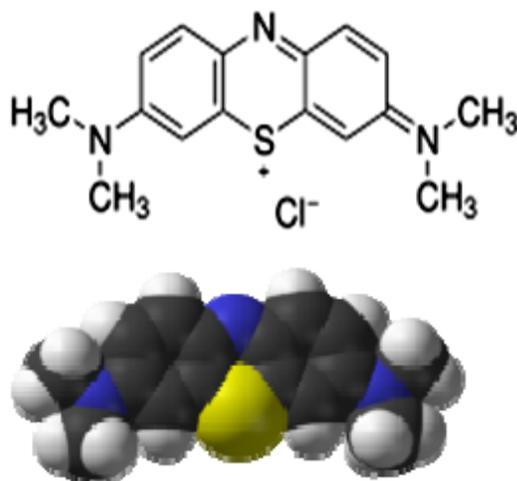


Figura 6. Estructura química de la molécula de azul de metileno.

### 1.11. Sólidos porosos

En los últimos 25 años, los sólidos porosos han impactado sustancialmente la tecnología de los procesos catalíticos y de adsorción, a través de aplicaciones industriales, proporcionando soluciones a problemas energéticos y ambientales. La evolución de los materiales porosos con nuevas propiedades ha influenciado fuertemente la expansión de sus aplicaciones, proporcionando una nueva flexibilidad en el diseño de nuevos productos y procesos químicos [26,27]. Los tamices moleculares (o sólidos mesoporosos), presentan actualmente gran interés en el área de la catálisis heterogénea, debido a que poseen propiedades adecuadas para diversas aplicaciones catalíticas, el término de tamiz molecular fue usado por primera

vez en 1932, para sólidos con adsorción selectiva para moléculas menores a 0,5 nm sobre la superficie de sus poros. Estos tamices moleculares se clasifican según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), y de acuerdo con el tamaño de sus poros en: microporosos (diámetro < 2 nm), mesoporosos (diámetro entre 2 y 50 nm) y macroporosos (diámetro > 50 nm) [51].

### **1.12. Justificación y objetivos**

El tratamiento de aguas residuales es de gran importancia para la gran mayoría de los países; se han utilizado métodos como la digestión biológica, oxidación química, entre otras para la eliminación de los microorganismos dañinos o contaminantes industriales provenientes de las efluentes. Sin embargo, estos métodos no son tan eficientes como lo deseado, lo cual hace posible la búsqueda y estudio de nuevas tecnologías encaminadas a la resolución de este problema como la utilización de la fotocatalisis con luz y un semiconductor  $\text{TiO}_2$ , como catalizador para aguas coloreadas. En este trabajo se sintetizaron y analizaron catalizadores de titanio  $\text{TiO}_2$  dopados con fósforo, nitrógeno y hierro, todo esto con la finalidad de comparar sus propiedades fotocatalíticas utilizando como fuente de radiación la luz (UV, UV-Vis) y como sustrato el colorante azul de metileno.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1. Síntesis de los semiconductores de titanio

#### 2.1.1. Nanopartículas de TiO<sub>2</sub>

Para obtener las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se disolvieron 21 g (21 ml) de tetrabutóxido de titanio, [Ti(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub>], en 147 g (188 ml) de etanol (EtOH). La rápida hidrólisis del tetrabutóxido de titanio se controló efectivamente usando etanol como solvente. La suspensión obtenida se agitó por 3 horas a temperatura ambiente, seguida se adicionó de 49 g (49 ml) de agua destilada bajo agitación vigorosa. La solución se agitó por 2 horas más. Posteriormente, la misma se calentó a 78°C, aproximadamente, hasta reducir su volumen a la mitad.

Por último, el sólido se filtró y se lavó con agua destilada. El producto sólido saturado con agua y etanol, se calentó a 80°C por 1 hora para eliminar la humedad y posteriormente se calcinó a 500°C por 3 horas. La temperatura de calcinación no fue mayor a la señalada, ya que existiría el riesgo de que la fase anatasa se transforme en rutilo, y la fase requerida preferiblemente es la anatasa o una mezcla de ambas.

#### 2.1.2. TiO<sub>2</sub> dopado con (P5+, N5+, Fe3+)

La síntesis del material dopado se realizó disolviendo 21 g (21 ml) de tetrabutóxido de titanio [Ti(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub>] en 147 g (188 ml) de etanol (EtOH). Luego de 15 min, se añadió 4,8 ml de ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) ó nitrato de hierro (III) nonahidratado Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O; 0,28 mol·l<sup>-1</sup>

según sea el caso. La suspensión que se obtuvo fue agitada por 3 horas a temperatura ambiente seguida de la adición de 49 g (49 ml) de agua destilada bajo agitación vigorosa. La solución se agitó por 2 horas más y posteriormente, se calentó la misma a 78°C aproximadamente hasta reducir el volumen.

Por último, el sólido se filtró y se lavó con agua destilada, se calentó a 80°C por 1 hora para eliminar la humedad y posteriormente se calcinó a 500°C por 3 horas.

## **2.2. Caracterización de los catalizadores**

### **2.2.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IR-TF)**

La espectroscopia infrarroja proporciona información con respecto a la estructura del material. Esta técnica involucra el examen de los modos vibracionales y rotacionales de torsión y flexión de una molécula. El espectro infrarrojo de un compuesto es, esencialmente, la superposición de las bandas de absorción de los grupos funcionales que la constituyen. Las interacciones débiles con los átomos circundantes a la molécula le confieren un sello de individualidad, lo cual permite identificar los grupos funcionales en un compuesto y la naturaleza de especies adsorbidas en un sustrato. El procedimiento de análisis es el siguiente: Se trituro 1,0 mg de muestra con 99 mg de KBr en un mortero de ágata. La mezcla resultante se llevó a una estufa en presencia de aire estático a 60°C por 5 días. Finalmente, se trituró nuevamente y se prepararon las pastillas, las cuales se sometieron a análisis por IR-TF con un equipo Perkin Elmer 16 PC.

### 2.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

La interacción de los rayos X con la materia en estado cristalino produce patrones de difracción, de los que puede extraerse información sobre la estructura cristalina, y tamaño de partículas. Los rayos X son una radiación electromagnética de onda corta, producida por la aceleración de electrones de elevada energía, o por transiciones electrónicas, provocadas por electrones internos en los átomos. La interacción entre la radiación y los electrones de la materia, da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por un cristal, hay interferencia entre los rayos dispersados, y en consecuencia, ocurre el fenómeno de difracción. Se emplea la ecuación de Bragg para describir este fenómeno, ya que proporciona una representación simple del proceso. Considerando una reflexión pura en los planos reticulares paralelos de un cristal perfecto, se emplea la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\Theta , \quad (1)$$

donde

$\lambda$  = longitud de onda de los rayos X

$d$  = distancia entre los planos reticulares

$\Theta$  = ángulo de difracción

$n$  = orden de reflexión.

Cada compuesto cristalino posee su propia serie de distancias interplanares y, por lo tanto, su propia serie de ángulos de difracción de rayos X, que constituye una huella digital que permite la identificación de la sustancia estudiada.

Se usó un Difractómetro Siemens D5005 automatizado que operó a 40 kV y 30 mA haciendo un barrido del ángulo de difracción entre  $(2\theta)$  5-80°.

### 2.2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se basa en la utilización de una fuente electromagnética de energía entre 1-10 keV que bombardea la muestra para extraer electrones de ella. Esta técnica emplea, comúnmente, una fuente de rayos X de alta energía, ( $E = h\nu = 1253,6$  y  $1486,6$  eV) correspondiente a las líneas de Mg y Al  $K\alpha$ , respectivamente. Es conocido que esta técnica es superficial, debido a que los electrones extraídos corresponden a unas pocas capas atómicas (0,5-3 nm) [51,52]. El interés principal está en conocer la estructura electrónica de las especies que constituyen un sólido, así como el porcentaje atómico de cada uno de éstas. El equipo que se empleó para el análisis, es un espectrómetro ESCALAB 220i-XL, equipado con un analizador de electrón hemisférico y una fuente de rayos X no-monocromática con ánodo doble de Mg-Al.

### 2.2.4. Análisis de área por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

El área superficial de los sólidos se determina utilizando el método de BET; por adsorción de nitrógeno. Brunauer, Emmett y Teller propusieron una teoría de gran interés por su utilidad en la obtención de áreas superficiales específicas y de calores de adsorción. La teoría de BET (como se conoce) asume que la primera capa adsorbida sobre la superficie del sólido sirve como sitio de adsorción para la segunda capa y así sucesivamente. Ignora interacciones laterales y asume superficie homogénea. La suposición simplificante es que los calores de adsorción liberados a partir de la segunda capa son todos iguales, e igual al calor de licuefacción del gas. La rapidez de evaporación de la segunda capa y subsiguientes son iguales. Con todas estas suposiciones, el modelo de BET llega a la ecuación:

$$P/V_{\text{ads}}(P_0-P) = (1/V_m C) + (C-1/V_m C)P/P_0 , \quad (3)$$

donde

$P_0$  = presión de saturación del vapor

$C$  = constante (relacionada con el calor de adsorción de la primera capa adsorbida)

$V_m$  = volumen de la monocapa (reducido a C.N.)

$V_{\text{ads}}$  = volumen del gas adsorbido (reducido a C.N.)

Usando  $V_m$  y la ley de los gases ideales, se puede obtener el número de moléculas adsorbidas, y conociendo el área de cada molécula, es posible conocer el área disponible para la adsorción, conocida como área de superficie específica, la cual es una propiedad característica de catalizadores y adsorbentes, en general. Los valores obtenidos se expresan en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [29,53].

Las medidas de área superficial se determinaron por el método de adsorción de gas, según Brunauer-Emmett-Teller. Este modelo se basó en la adsorción física de nitrógeno, al cual se le determinó su volumen adsorbido en el equilibrio en un rango de presión relativa comprendida entre 0,005 y 1 mmHg. Las medidas fueron realizadas en un equipo ASAP 2010 Micromeritics.

## **2.3. Degradación del azul de metileno**

### **2.3.1. Adsorción en la oscuridad**

Para el ensayo de adsorción en la oscuridad se utilizó un volumen de 125 ml, aproximadamente, de azul de metileno de concentración inicial igual a 25 ppm y una masa entre 62,5 y 250 mg aproximadamente de los sólidos sintetizados. Todo esto se llevó a cabo a temperatura ambiente y la mezcla se agitó hasta que se logró alcanzar la condición de equilibrio de adsorción en la oscuridad del colorante.

Se tomaron alícuotas de 4 ml aproximadamente en intervalos de tiempos establecidos y se centrifugaron utilizando una centrifugadora marca Thermo ICE CL10 para su posterior análisis en un espectrometro UV-Vis marca (Perkin-Elmer).

### **2.3.2. Ensayos fotocatalíticos**

Una vez establecido el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción, la mezcla en suspensión se expuso a irradiación. Se estudió el efecto del tiempo de irradiación empleando dos tipos distintos de lámparas: lámpara de Mercurio 250W UV y lámpara MH tubular 250W UV-Vis (fig 7a).

Se tomaron alícuotas de 4 ml, aproximadamente, en intervalos de tiempos establecidos y se centrifugaron utilizando una centrifugadora marca Thermo ICE CL10 para su posterior análisis en el UV-Vis modelo Lambda 35 (fig 7B).

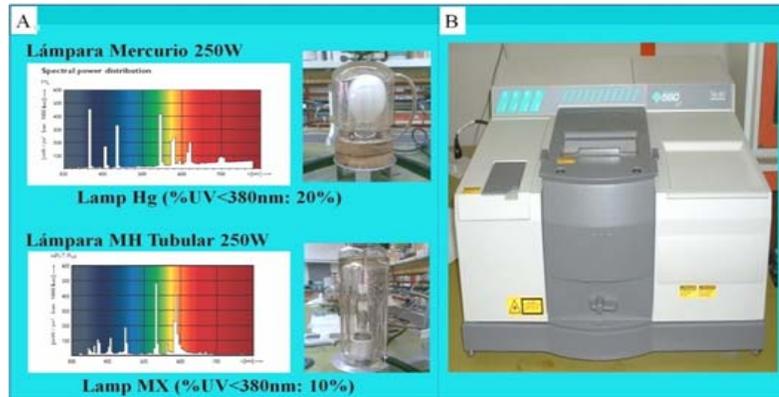


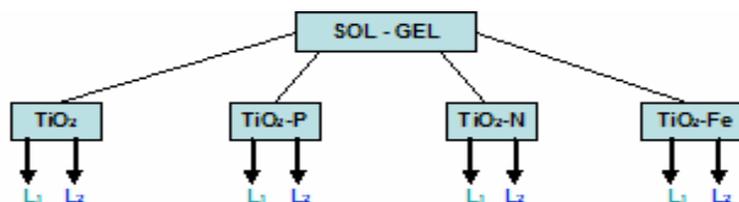
Figura 7. Sistema de reacción.

Con los valores de concentración del azul de metileno, se establecieron los perfiles cinéticos de degradación, y asumiendo un mecanismo de degradación de 1<sup>er</sup> orden, la regresión lineal de estos datos cinéticos permitió obtener las constantes aparentes de rapidez de primer orden ( $\kappa_{app}$ ) para la degradación de azul de metileno, según:

$$\ln(C_0/C_t) = \kappa_{app}t \quad (4)$$

Estas constantes de rapidez se emplearon para comparar la eficiencia fotocatalítica de los sólidos preparados.

Los ensayos se realizarán según el esquema de la figura 8.



TiO<sub>2</sub> :Oxido de titanio

TiO<sub>2</sub>-P : Oxido de titanio preparado H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

TiO<sub>2</sub>-N : Oxido de titanio preparado HNO<sub>3</sub>.

TiO<sub>2</sub>-Fe : Oxido de titanio preparado Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O.

L1: Lámpara Mercurio 250W

L2 : Lámpara MH Tubular  
250W (UV-VIS).

Figura 8. Esquema a seguir para la fotodegradación vía sol-gel.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Caracterización del material

##### 3.1.1. Espectros infrarrojos con transformadas de Fourier

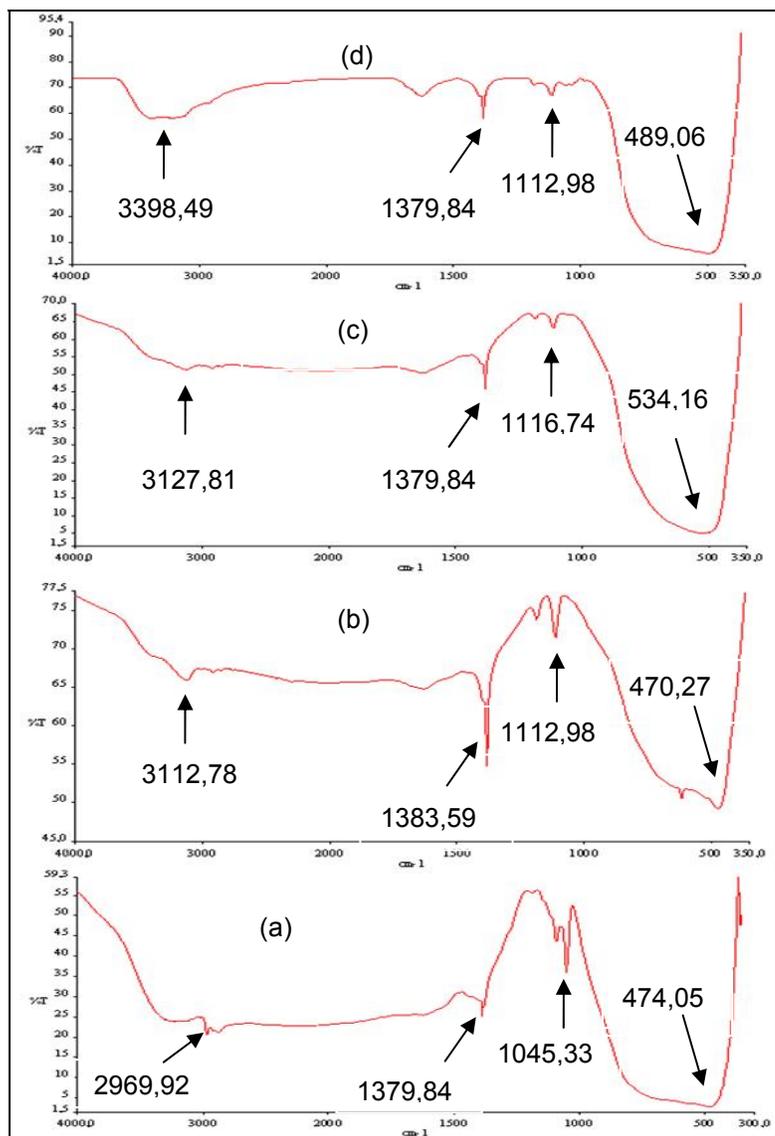


Figura 9. Patrón IR-TF de las TiO<sub>2</sub> sintetizadas y calcinados a 500°C. (a) TiO<sub>2</sub>, (b) TiO<sub>2</sub>-Fe, (c) TiO<sub>2</sub>-N y (d) TiO<sub>2</sub>-P.

En la figura 9 se muestran los espectros infrarrojos con transformadas

de Fourier de los  $\text{TiO}_2$  sintetizados vía sol-gel y calcinados a  $500^\circ\text{C}$ .

En dichos espectros se observan picos de absorción ubicados entre  $3400$  y  $2800\text{ cm}^{-1}$ , los cuales son atribuidos a los grupos OH y a las especies oxigenadas, probablemente, adsorbidas en la superficie del material. Estos picos también se pueden atribuir a la presencia de agua. En ese mismo orden, se consigue, a  $1400\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, una pequeña banda debida, quizá, a la presencia de trazas de compuestos orgánicos recalcitrantes, no eliminados totalmente durante la calcinación del material y, por último, se observa un pico alrededor de los  $540\text{ cm}^{-1}$  típicos de vibraciones Ti-O-Ti.

### 3.1.2. Difracción de Rayos X del $\text{TiO}_2$ sintetizado

La figura 10 muestra los patrones de DRX de las  $\text{TiO}_2$  sintetizadas y calcinadas  $500^\circ\text{C}$ .

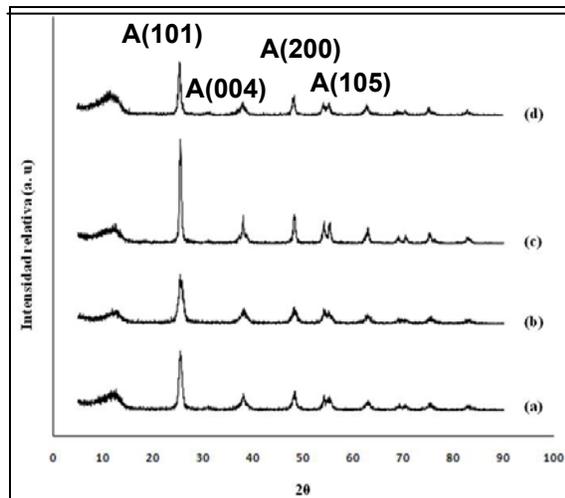


Figura 10. Patrones DRX. (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ , (c)  $\text{TiO}_2\text{-N}$  y (d)  $\text{TiO}_2\text{-P}$ .

En los difractogramas de dicha figura se observan picos en  $2\theta = 25^\circ$ ,  $38^\circ$ ,  $48^\circ$  y  $55^\circ$  característicos del  $\text{TiO}_2$  en su fase polimórfica anatasa.

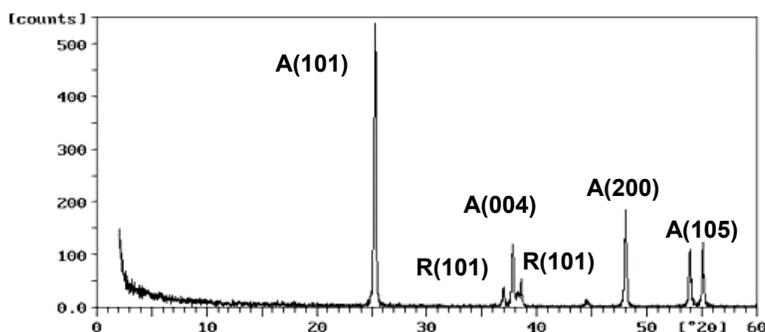


Figura 11. Patrón de DRX de la  $\text{TiO}_2$  comercial Degussa P25.

La figura 11 corresponde al patrón de difracción del  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, el cual muestra todos los picos observados en los difractogramas anteriores pero con mayor intensidad, lo que quiere decir que los sólidos sintetizados no son del todo cristalinos.

### 3.1.3. Espectrofotometría de rayos X (XPS)

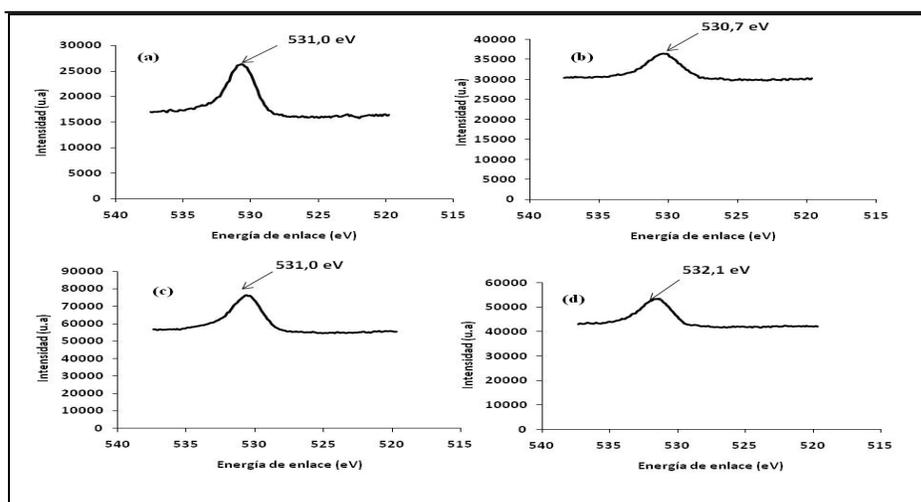


Figura 12. Patrón XPS O1s para: (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ , (c)  $\text{TiO}_2\text{-N}$  (d)  $\text{TiO}_2\text{-P}$ .  
La figura 12 muestra los espectros de la región del O1s de las  $\text{TiO}_2$  sintetizadas.

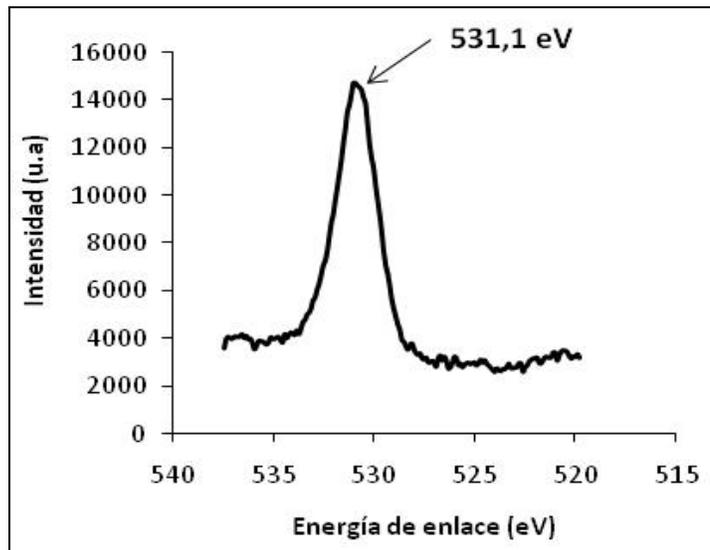


Figura 13. Espectro XPS en la región O1s del TiO<sub>2</sub>-P25 Degussa.

Los espectro de la región del O1s de las TiO<sub>2</sub> sintetizadas muestra un pico el cual se puede atribuir al oxígeno de la red o al oxígeno superficial, ubicado entre 529 y 531eV. Al observar los espectros se puede decir que estos son muy similares al obtenido en la TiO<sub>2</sub> comercial (fig 13), en nuestro caso siendo asignado también a oxígeno aniónico (TiO<sup>-</sup>).

Por otro lado si comparamos los patrones de los sólidos sintetizados con el comercial se puede notar un corrimiento de la energía de enlace, sobre todo en el sólido dopado con fósforo, lo que quiere decir que el fósforo le da cierta fotoestabilidad, ya que es necesario 1,0 eV más para arrancar un electrón del O1s del TiO<sub>2</sub>-P.

En la figura 14 se presentan los espectros en la región Ti2p de las titanias sintetizadas.

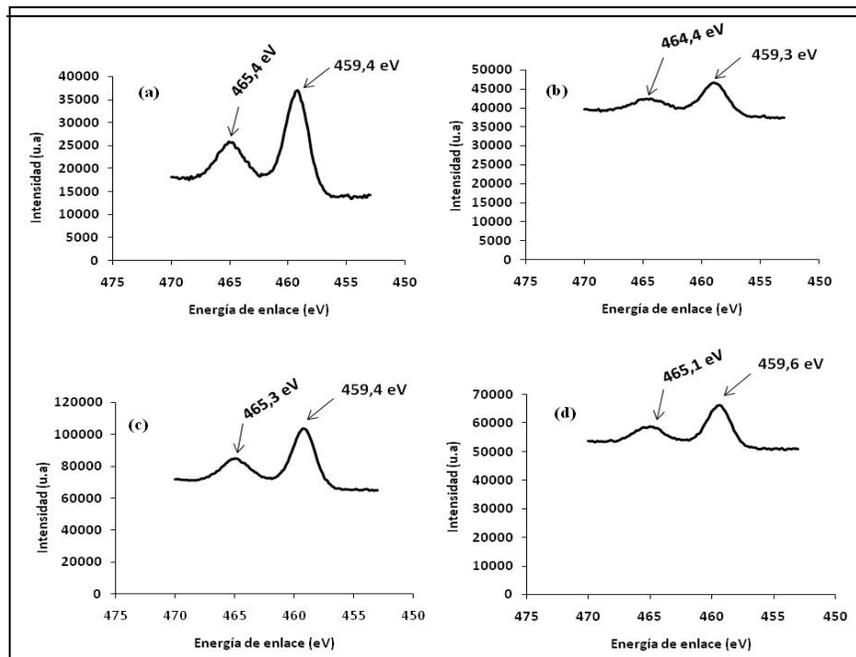


Figura 14. Espectro XPS en la región Ti2p de las TiO<sub>2</sub> sintetizadas. (a) TiO<sub>2</sub>, (b) TiO<sub>2</sub>-Fe, (c) TiO<sub>2</sub>-N y (d) TiO<sub>2</sub>-P.

El estado de oxidación de las TiO<sub>2</sub> sintetizadas es confirmado con el espectro XPS en la región Ti2p 1/2 y Ti2p 3/2 de la TiO<sub>2</sub> comercial (fig 15) puesto que las energías de enlaces son 465 y 459eV característicos de Ti<sup>4+</sup>.

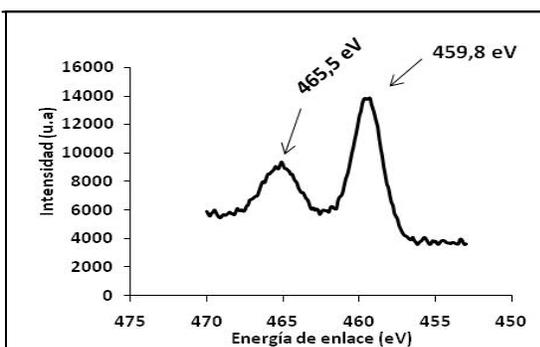


Figura 15. Espectro XPS en la región Ti2p del TiO<sub>2</sub>-P25 Degussa.

Si comparamos el patrón del sólido dopado con fósforo con el comercial, se puede notar un corrimiento a menor energía, lo que quiere decir que es más fácil arrancar un electrón del Ti2p 3/2; lo que hace a la

TiO<sub>2</sub>-P más sensible a la fotoactivación.

#### 3.1.4. Análisis de área por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Dicho análisis se realizó a 5 puntos de las muestras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas. Las muestras fueron desgasificada previamente a 120°C por 4 horas y analizadas en un equipo ASAP 2021 Micromeritics. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Resultados de área BET con nitrógeno de las titanias estudiadas.

<b>Muestra</b>	<b>Area BET (m<sup>2</sup>/g)</b>
TiO <sub>2</sub> sol-gel	65,0
TiO <sub>2</sub> -Fe (TiO <sub>2</sub> , 0,28 mol·l <sup>-1</sup> Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·9H <sub>2</sub> O)	64,9
TiO <sub>2</sub> -P (TiO <sub>2</sub> , 0,28 mol·l <sup>-1</sup> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	110,0
TiO <sub>2</sub> -N (TiO <sub>2</sub> , 0,28 mol·l <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> )	42,7

En el apéndice (pag. 60) se muestran los EDX realizados a los sólidos sintetizados y queda claramente demostrado que el hierro, nitrógeno y fósforo aportados por los catalizadores durante la hidrólisis están presentes en dichos sólidos como agentes dopantes.

Cabe destacar que el sólido dopado con hierro no mostro presencia de nitrógeno, lo que quiere decir que los posibles óxidos nitrosos formados fueron eliminados completamente del TiO<sub>2</sub>-Fe durante la hidrólisis posiblemente por los alcoholes y óxidos de hierro presentes en la reacción.

En el apéndice (pag. 62) se muestra las micrográficas de barrido de los sólidos sintetizados, en ellas se observa que las partículas presentan morfología casi esféricas y que no presentan una distribución de tamaño de partículas uniforme, resultados obtenidos por difracción de rayos x, en la

distribución de tamaño de partícula de los materiales se puede ver que el diámetro de las partículas es muy variable y que presentan una mayor frecuencia en diámetros comprendidos en el intervalo 76-116 nm.

### 3.2. Curva patrón del azul de metileno (AM)

La determinación de la concentración de azul de metileno se realizó por la ley Beer-Lambert, para esto se realizó una curva patrón del colorante ( $\lambda = 664 \text{ nm}$ ) representada en la figura 16.

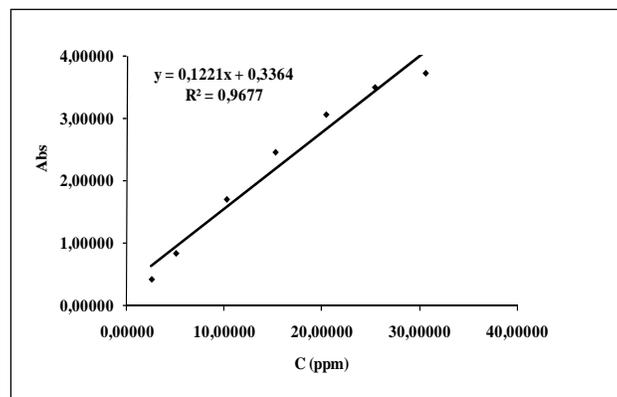


Figura 16. Curva patrón del azul de metileno (AM).

### 3.3. Isotermas de adsorción

En la figura 17, se muestra la variación de la adsorción en la oscuridad del colorante AM tanto para la  $\text{TiO}_2$  comercial como para las  $\text{TiO}_2$  sintetizadas.

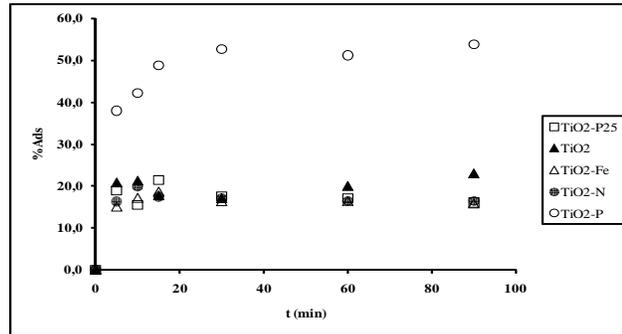


Figura 17. Cantidad de AM adsorbido en TiO<sub>2</sub>-P25, TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-Fe, TiO<sub>2</sub>-N y TiO<sub>2</sub>-P.

En las graficas de la figura 17 se puede observar que el sólido sintetizado que obtuvo una mayor adsorción del colorante AM fue la TiO<sub>2</sub> dopada con fósforo (TiO<sub>2</sub>-P). Dichos parámetros se obtuvieron empleando la ecuación (5):

$$\%Ads = \frac{C_E}{C_0} \times 100 \quad (5)$$

### 3.4. Reacción fotocatalítica

La figura 18 muestra los dos tipos de lámparas empleadas en la degradación fotocatalítica del AM.

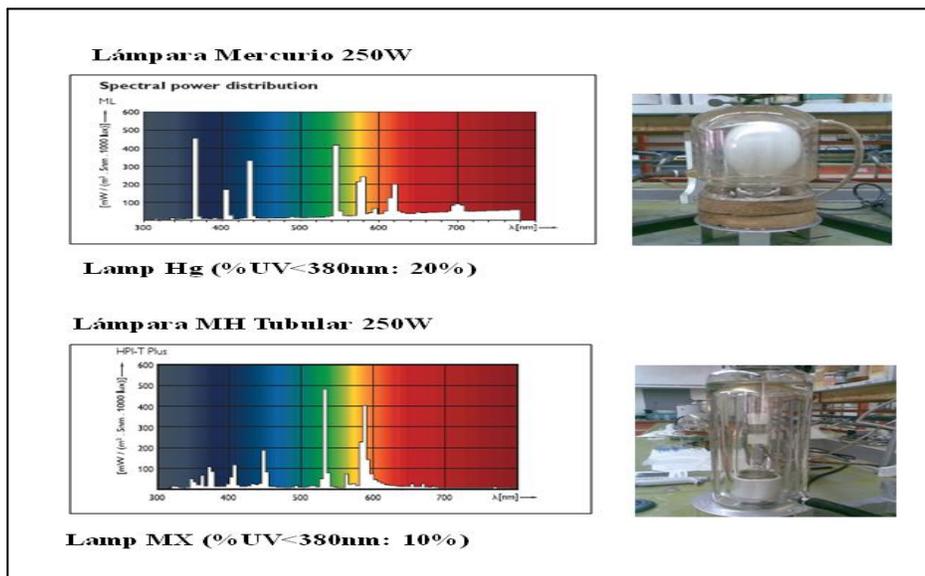


Figura 18. Lámparas empleadas en la degradación fotocatalítica del colorante AM.

La cuantificación de la cantidad remanente de (AM) se realizó a través de la ley de Beer-Lambert utilizando la curva patrón representada en la figura 16.

Se evaluaron parámetros que podían influir en la reacción de degradación del AM como son el tipo de lámpara empleada, variación del catalizador y ausencia de radiación y de catalizador con el tiempo de reacción. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente y a pH = 6,0.

Las figuras 19 muestran la degradación fotocatalítica del (AM) usando dos tipos de lámparas (lámpara de Mercurio 250W y lámpara MH Tubular 250W) y empleando tanto la TiO<sub>2</sub> comercial como las sintetizadas.

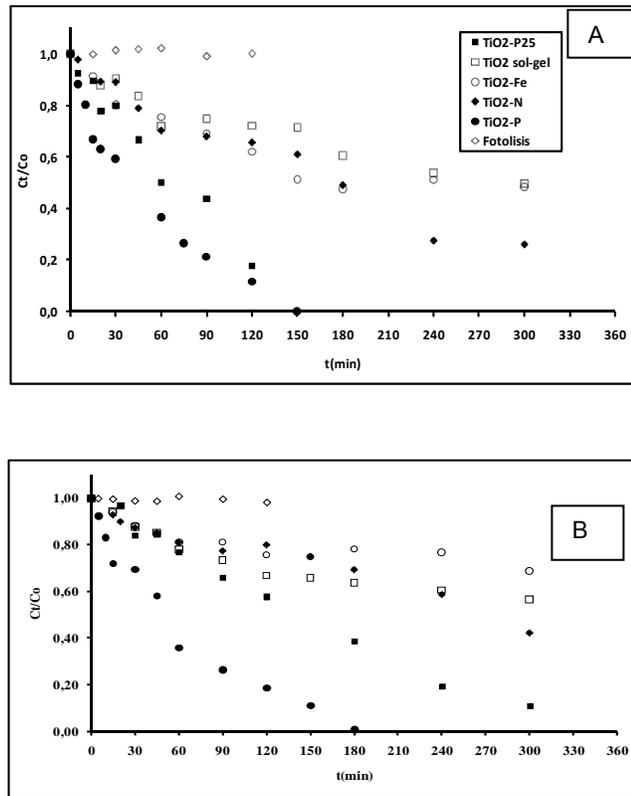


Figura 19. Cinética de desaparición del AM. (A) Lámpara Hg (%UV= 20), (B) Lámpara MH (%UV= 10). Condiciones:  $[AM]_0 = 25\text{ppm}$ ,  $(C_0 = 78,2\mu\text{mol/L})$ ,  $V_0 = 0,125\text{L}$ .

El comportamiento de la concentración del colorante no sufre degradación cuando éste es irradiado con ambas lámparas y sin catalizador tal como lo demuestra la fotolisis.

En ambas gráficas se visualiza que todos los sólidos son capaces de degradar el AM siendo el más eficiente el dióxido de titanio dopado con fósforo. Esto se puede deber a que la presencia de fósforo pudiera producir una fuerte corriente electrónica, evitando la posible recombinación del par electrón-hueco en la superficie del catalizador, lo que permite que la reacción sea más rápida. Por lo que se tomó dicho catalizador como referencia para

las posteriores comparaciones pertinentes. Es importante señalar y recalcar que en las gráficas correspondientes a la degradación del (AM), la primera hora (-60 a 0 min) se toma como el tiempo de absorción a oscuras de los catalizadores, el signo negativo aunque es irreal, (debido a que no existe tiempo negativo) se usa para este fin y así empezar desde cero (0) al momento de someter la muestra a irradiación.

Las reacciones producen un cambio de concentración en los reactivos, por lo tanto se pueden medir la rapidez de reacción a partir de los cambios de concentración en función del tiempo. La ley de rapidez para una reacción cinética de primer orden, viene dado por:

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (6)$$

donde C es la concentración del reactivo a un tiempo t. La solución de esta ecuación diferencial es:

$$\frac{\ln C_0}{C} = -kt \quad (7)$$

donde  $C_0$  es la concentración del reactivo a  $t = 0$ , y C es la concentración del reactivo a  $t \neq 0$ .

En la figura 20, se muestra la representación de estos parámetros para la degradación del AM usando dos tipos de lámparas (lámpara de Mercurio 250W y lámpara MH Tubular 250W).

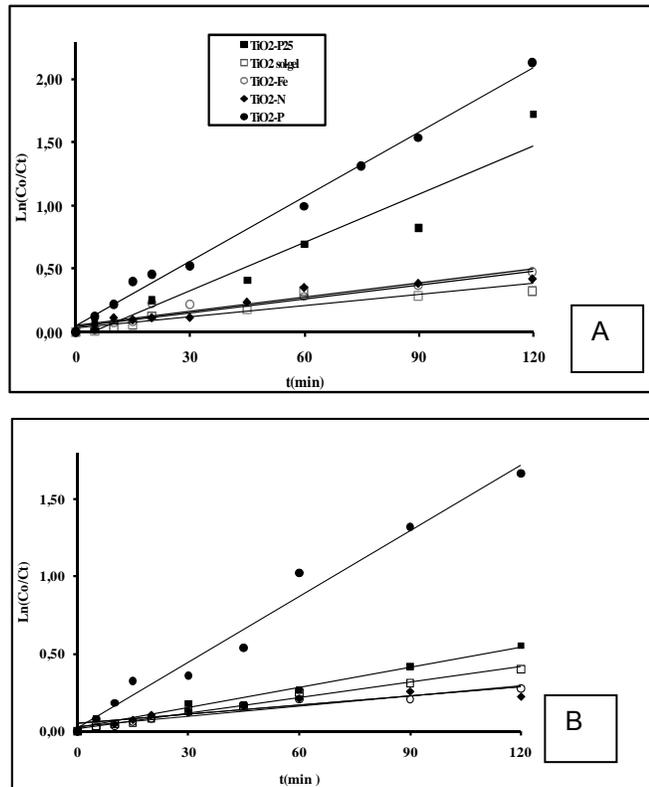


Figura 20. Regresión lineal de los datos cinéticos de la figura 19. (A) Lámpara Hg (%UV= 20), (B) Lámpara MX (%UV= 10).

Tabla 5. Parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica del azul de metileno.

Sistema	Adsorción <sup>a</sup> (%)	Lámpara Hg			Lámpara MH		
		$k_{app} \times 10^{-3}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$F^b$	$k_{app} \times 10^{-3}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$F^b$
TiO <sub>2</sub> P25	17	12,10±0,90	0,9250	1,00	4,60 ±0,11	0,9770	1,00
TiO <sub>2</sub>	20	2,96 ±0,46	0,8445	0,24	3,34 ±0,04	0,9876	0,72
TiO <sub>2</sub> -Fe	16	3,69 ±0,37	0,8996	0,30	2,23 ±0,15	0,9326	0,48
TiO <sub>2</sub> -N	15	3,29 ±0,29	0,9105	0,27	1,94 ±0,36	0,8139	0,42
TiO <sub>2</sub> -P	51	16,97±0,10	0,9939	1,40	14,11±0,29	0,9795	3,06

<sup>a</sup>Después de 60 min de adsorción en la oscuridad tiempo en el cual se alcanzó el equilibrio del sistema.

$F^b$  = factor de comparación =  $k_{app-i}/k_{app-TiO_2-P25}$ .  $i$  = TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-Fe, TiO<sub>2</sub>-N, TiO<sub>2</sub>-P.

Comparadas las constantes aparentes de rapidez de las  $\text{TiO}_2$  tanto sintetizadas como comerciales (tabla 5), se observó que la constante cinética de la reacción catalizada con  $\text{TiO}_2\text{-P}$  es mayor a la de los otros catalizadores, lo que demuestra efectivamente que esta reacción ocurre a una rapidez mayor en ambas lámparas. Analizando la cantidad remanente de azul de metileno después de 3 horas de reacción se puede decir que ésta desaparece casi por completo cuando se emplea dicho catalizador.

## CONCLUSIONES

Se obtuvieron partículas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-N}$  y  $\text{TiO}_2\text{-P}$  por el método sol-gel usando  $[\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4]$  como precursor y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como catalizadores de la reacción. Cabe resaltar que dichas especies no fueron eliminadas de los sólidos sintetizados por lo que estas cumplen también el papel de especies dopantes en ausencia de agentes templantes; con un área superficial de 65,0; 64,9; 42,7 y 110,0  $\text{m}^2/\text{g}$  respectivamente.

Los porcentajes nominales en masa de iones  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{N}^{5+}$  y  $\text{P}^{5+}$  fueron 0,98; 0,20 y 0,45% respectivamente.

La fase predominante observada en todos los catalizadores sintetizados fue la fase anatasa.

Los sólidos obtenidos durante la hidrólisis son nanoestructurados ya que el diámetro de partículas estuvo en el rango comprendido entre 76-116 nm.

La degradación del azul de metileno es una reacción fotocatalítica debido a que es necesario irradiar el catalizador para que esta ocurra.

El catalizador dopado de fósforo fue 1,4 y 3,1 veces más fotoactivo que el  $\text{TiO}_2$  comercial empleando la lámpara de Hg y la de MH respectivamente.

Es confiable elaborar catalizadores a través de reacciones de hidrólisis y policondensación del tetrabutóxido de titanio catalizado con ácido fosfórico para estudios de degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos.

## RECOMENDACIONES

La separación del  $\text{TiO}_2$  de la suspensión después del proceso de fotocátalisis es un problema, un método alternativo es utilizar el  $\text{TiO}_2$  soportado en ciertos sustratos (vidrio, acero, etc.).

Utilizar y desarrollar la energía solar para los procesos fotocatalíticos debido a su alta disponibilidad.

Variar tanto el rango de la temperatura de calcinación y la concentración de las especies dopantes ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) del  $\text{TiO}_2$  mesoporoso y estudiar su comportamiento.

Incorporar algunos complejos organometálicos para así variar la forma del precursor en el material dopante.

Realizar un estudio más detallado de los posibles intermediarios que se pudieran formar durante la degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Luvedid, A. 1997. El cambio global en el medio ambiente. Grupo Editor ALFAOMEGA S.A. México D.F.
- [2] Pereira, C. 1999. Heterogeneous photocatalysis in the environment: Application to water purification. Chemistry Engineering Science, 54: 1959-1973.
- [3] Blanco, J. y Malato, S. 1993. Descontaminación de aguas residuales mediante fotocátalisis solar. Ingeniería Química. Madrid, España.
- [4] Blanco, J. y Malato, S. 1995. Tratamiento de efluentes con fotocátalisis solar. Ingeniería Química. Madrid, España.
- [5] Peñuela, M. 1998. Fotólisis y fotodregradación sensibilizada con  $Fe^{3+}$  y  $TiO_2$  de pesticidas en aguas naturales. Departamento de Química analítica. Universidad de Barcelona, España.
- [6] Malato, S. 1997. Low concentrating CPC collectors for photocatalytic water detoxification: comparison with a medium concentrating solar collector. Water. Science & Technology, 35: 157-164.
- [7] Herrmann, J.; Matos, J.; Disdie, J.; guillard, C.; Laine, J.; Malato, S. y Blanco, J. 1999. Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension. Catalysis Today, 54: 255-265.

[8] Matos, J.; Laine, J. y Herrmann, J-M. 2001. Effect of the type of activated carbons on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV-irradiated Titania. Journal of Catalysis, 200: 10-20.

[9] Malato, S. 2002. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. Applied Catalysis B: Environmental, 37: 1-15.

[10] Bandala, E. 2001. Tratamiento de agua residual proveniente de la industria textil mediante fotocatalisis solar. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. México.

[11] Braslavsky, S. y Houk, K. 1998. Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water. Journal of Physical Chemistry, 100: 13655.

[12] Hoffmann, M.; Martin, S.; Choi, W. y Bahnemann, D. 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chemical Reviews, 95 (3): 69-74.

[13] Malato, S. 1999. Solar photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved on water. Colección Documentos CIEMAT, Madrid.

[14] Malato, S.; Blanco, J. y Herrmann, J-M. 1999. Catal Today, 54: 2-3.

[15] Herrmann, J-M. 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis Today, 53: 115-129.

[16] Blake, D.M. 2001. Bibliography of work on the photocatalytic removal of

hazardous compounds from water and Air. NREL/TP-510-31319. National Renewable Energy Laboratory. Golden Co.

[17] Blanco, J. 2005. Posibilidades para la prevención segura de agua usando nuevas tecnologías. SOLAR SAFE WATER. Argentina.

[18] Restrepo, G. 2002. Catálisis heterogénea. Uso de materiales semiconductores para aplicaciones ambientales. Texto colectivo elaborado por la red CYTED-VIIIIG, 1: 24-26.

[19] Shalini, K.; Chandrasekaran, S y Shivashankar, S.A. 2005. Growth of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films by MOCVD using a novel precursor. Journal of Crystal Growth, 284: 388-395.

[20] Wang, W.N.; Lenggoro, I.W.; Terashi, T.; Kim, T.O. y Okuyama, K. 2005. One-step synthesis of titanium oxide nanoparticles by spray pyrolysis of organic precursors. Materials Science & Engineering B, 123: 194-202.

[21] Zhu, J.; Zhang, J.; Chen, F. y Anpo, M. 2005. Preparation of high photocatalytic activity TiO<sub>2</sub> with a bicrystalline phase containing anatase and TiO<sub>2</sub>. Materials Letters, 59: 3378-3381.

[22] Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, A. y Taga, Y. 2001. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. Science, 293: 269.

[23] Fujishima, A.; Rao, T. y Tryk, D. 2000. Titanium Dioxide Photocatalysis. Photochemistry Reviews, 1: 1-21.

[24] Pauling, L. 1953. General Chemistry. Freeman and Company Publishers,

S.F: 357.

[25] Sasaki, T.; Watanabe, M.; Fujiki, Y. y Kitami, Y. 1994. Synthesis, structural characterizations and some chemical properties of a fibrous titanate with a novel layer/tunnel intergrown structure. Chem. Mater., **6**: 1749-1756.

[26] Tahiri, H.; serpone, N. y Le van Mao, R. 1996. Titanium Dioxide Photocatalysis. Journal Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, **93**: 199-203.

[27] Gerdes, R.; Wohrle, D.; Spiller, W.; Scheider, G.; Schnurpfeil, C. y Schulz-Ekloff, G. 1997. Photocatalytic properties of Titanium Dioxide. Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, **111**: 65-74.

[28] Linsebigler, A.; Lu, G. y Yates, J. 1995. Preparation y characterization of anatase powders. Chemical Reviews, **95 (1)**: 735-758.

[29] Gregg, S. y Singh, K. 1982. Adsorption, surface area and porosity. 2<sup>th</sup> Edition. Academic Press, London.

[30] Ito, S.; Inoue, S.; Kawadaa, H.; Hara, M.; Iwwasaki, M. y Tada, H. 1999. Low-temperature synthesis of nanometer-sized cristalline TiO<sub>2</sub> particless and their photoinduced decomposition of formica cid. Journal of Colloid and Interface Science, **216**: 59-64.

[31] Nalbandyan, V. y Trubnikov, I. 1987. The rearrangement of the structures of layer titanates during ion exchange. Russian Journal of Inorganic Chemistry, **32 (5)**: 639-643.

[32] Pozzo, R.; Batanás, M. y Cassano, A. 1997. Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination. Catalysis Today, 39: 3831-3833.

[33] Yanagisawa, M.; Uchida, S.; Yin, S. y Sato, T. 2001. Synthesis of titania-pillared hydrogen tetratitanate nanocomposites and control of slit width. Chem. Mater., 13: 174-178.

[34] Operator's Manual Micromeritics "ASAP 2010. Accelerated Surface Area and Porosimetry system".

[35] Lachheb, H.; Puzenat, E.; Houas, A.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C. y Herrmann, J-M. 2002. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. Applied Catalysis B: Environmental, 39: 75-90.

[36] Wang, Y. 2000. Solar photocatalytic degradation of eight commercial dyes in TiO<sub>2</sub> suspension. Wat. Res., 34 (3): 990-994.

[37] Xu, N.; Shi, Z.; Fan, Y.; Shi, J. y Hu, M. 1999. Effects of particle size of TiO<sub>2</sub> on photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous suspensions. Ind. Eng. Chem. Res., 38: 373-379.

[38] Nogueira, R. y Jardim, W. 1996. TiO<sub>2</sub>-fixed bed reactor for water decontamination using solar Light. Solar Energy, 56 (5): 471.

[39] Zhang, T.; Oyama, T.; Aoshima, A.; Hidaka, H.; Zhao, J. y Serpone, N. 2001. Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions under UV irradiation. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 140: 163-172.

- [40] Lee, D. H.; Cho, Y. S.; Yi, W. I.; Kim, T. S.; Lee, j. K. y Jung, H. J. 1995. Metalorganic chemical vapor deposition of TiO<sub>2</sub>-N anatase thin film on Si substrate. Appl. Phys. Lett., **66**: 815.
- [41] Saha, N. C. y Tompkins, H. G. 1992. Titanium nitride oxidation chemistry: An x-ray photoelectron spectroscopy study. Appl. Phys., **72**: 3072.
- [42] Morikawa, T.; Asahi, R.; Ohwaki, T.; Aoki, A.; Taga, Y. y Jpn, J. 2001. Band-Gap Narrowing of Titanium Dioxide by Nitrogen Doping. Appl. Phys., **40**: L561.
- [43] Ulrich, S. y Hüsing, N. 2000. Synthesis of Inorganic Materials. McGraw-Hill, Unites States of America.
- [44] Kaewprasit, C.; Hequet, E.; Abidi, N. y Gourlot, J. 1998. Aplication of methylene blue adsorption of cotton fiber specific surface area measurement: Part I. Methodology. Journal of Cotton Science, **2**: 164-173.
- [45] Conly, R. 1999. Espectroscopía infrarrojo. Editorial Alhambra. México.
- [46] Nakamoto, K. 1986. Infrared spectra of inorganic and coordination compound. 4<sup>th</sup> edition. Wiley-Interscience. New York.
- [47] Pierre, A. 2002. Introduction to sol-gel processing, Kluwer Academic Publishers. New York.
- [48] Rodríguez Páez J. E., Mafla A., Andrade G., Durán A. 2004. Modificación química del precursor de titánico para obtener soles estables de sílice-titania:

uso de acetilacetona, Bol. Soc. Esp. Ceram. y vidrio, 43 (1) :53-55.

[49] Skoog, D. A. y Leary, J. J. Principios de Análisis Instrumental. 4<sup>ta</sup> Edición, Mc Graw Hill, México.

[50] Colón, G. 2002. Preparación de materiales fotocatalíticos en forma de polvo. Uso de materiales semiconductores para aplicaciones ambientales. Texto colectivo elaborado por la red CYTED-VIIIIG. 51-53.

[51] Huang, D.; Luo, G. y Wang, Y. 2005. Using phosphoric acid as a catalyst to control the structures of mesoporous titanium dioxide materials. Microporous and Mesoporous Materials, 84: 27-33.

[52] Chun, C.; Burkett, S.; Li, H. y Davis, M. 1993. Studies on mesoporous materials. Microporous Materials, 2: 27-30.

[53] Brunauer, S.; Emmett, P. y Teller, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Au. Clu. Soc, 60: 309-315.

## APÉNDICE

**A. Ficha de difracción del TiO<sub>2</sub> tanto para la fase rutilo y anatasa, autorizadas por la JPDCS o por la ICCS.**

ESPECIFICACIÓN	FORMULA	SIMETRIA	PARAMETRO DE CELDA	VALOR DE Z
Rutilo	TiO <sub>2</sub>	Tetra gonal	a = 4,5937/ c = 2,9587	2
Anatasa	TiO <sub>2</sub>	Tetra gonal	a = 3,7842/ c = 9,5146	4

Z: Número de formula.

**B. Distancia interplanar del TiO<sub>2</sub> tanto para la fase rutilo y anatasa.**

### TiO<sub>2</sub> Rutilo, tetragonal

NUMERO	INTENSIDAD	2θ	h	k	L
1	999	27,968	1	1	0
2	458	35,7	1	0	1
3	65	39,967	2	0	0
4	172	41,089	1	1	1
5	56	44,926	2	1	0
6	452	54,655	2	1	1
7	123	57,803	2	2	0
8	68	61,188	0	0	2
9	55	65,415	3	1	0
10	5	66,214	2	2	1

Continuacion tabla B. Distancia interplanar del TiO<sub>2</sub> tanto para la fase rutilo y anatasa.

**TiO<sub>2</sub> Rutilo, tetragonal**

NUMERO	INTENSIDAD	2θ	h	k	L
12	137	69,823	3	0	1
13	7	73,35	3	1	1
14	16	75,62	2	0	2
15	2	76,063	3	2	0
16	8	79,05	2	1	2
17	26	83,607	3	2	1

**TiO<sub>2</sub> Anatasa, tetragonal**

NUMERO	INTENSIDAD	2θ	h	k	L
1	59	18,638	0	0	2
2	999	25,304	1	0	1
3	431	33,454	1	1	0
4	56	36,946	1	0	3
5	88	37,793	0	0	4
6	36	38,566	1	1	2
7	1	44,248	1	1	3
8	119	48,037	2	0	0
9	116	51,35	1	1	4
10	16	51,96	2	0	2
11	148	53,886	1	0	5
12	146	55,061	2	1	1
13	12	58,128	0	0	6
14	23	62,107	2	1	3

Continuacion tabla. TiO<sub>2</sub> Anatasa, tetragonal

NUMERO	INTENSIDAD	2θ	h	k	L
15	52	62,685	2	0	4
16	24	68,756	1	1	6
17	25	70,287	2	2	0
18	5	73,449	2	2	2
19	5	74,053	1	0	7
20	74	75,046	2	1	5
21	20	76,033	3	0	1
22	15	78,657	2	0	6
23	8	78,936	1	1	7
24	30	80,117	3	1	0
25	2	80,74	0	0	8
26	5	82,156	3	0	3
27	18	82,672	2	2	4
28	8	83,154	3	1	2

**C. Datos cristalográficos de los catalizadores mesoporoso sintetizados.**

Tabla C1. Datos cristalográficos del TiO<sub>2</sub>.

2θ	d (Å)	Intensidad (%)
69,176	1,35692	3,7
70,446	1,33553	4,7
82,695	1,16598	5,6
75,288	1,26119	6,8

Tabla C. continuación.

Distancia interlaminar = d

<b>2θ</b>	<b>d (Å)</b>	<b>Intensidad (%)</b>
62,979	1,47466	11,6
12,731	6,94754	13,5
55,041	1,66703	16,0
54,136	1,69275	17,4
37,977	2,36732	19,6
48,191	1,88675	24,8
<b>25,409</b>	<b>3,50256</b>	<b>100,0</b>

d = 3,50256 Å = 0,350256 nm

Tabla C2. Datos cristalográficos del TiO<sub>2</sub>-Fe.

<b>2θ</b>	<b>d (Å)</b>	<b>Intensidad (%)</b>
5,293	16,68230	1,8
6,517	13,55145	3,5
82,808	1,16469	5,2
70,527	1,33419	5,6
68,950	1,36080	6,1
75,228	1,26206	8,5
62,786	1,47874	13,3
55,260	1,66095	17,0
37,988	2,36665	17,7
54,087	1,69415	17,9
11,717	7,54642	23,0
48,200	1,88640	30,3
<b>25,453</b>	<b>3,49660</b>	<b>100,0</b>

Distancia interlaminar = d

d = 3,49660 Å = 0,349660 nm

Tabla C3. Datos cristalográficos del TiO<sub>2</sub>-N.

<b>2θ</b>	<b>d (Å)</b>	<b>Intensidad (%)</b>
5,512	16,02120	2,3
82,855	1,16414	4,0
68,973	1,36041	4,2
70,431	1,33578	5,1
12,506	7,07221	6,9
75,222	1,26214	7,5
62,875	1,47685	12,7
54,055	1,69509	15,8
55,195	1,66275	16,3
37,942	2,36944	19,6
48,169	1,88755	26,9
<b>25,413</b>	<b>3,50195</b>	<b>100,0</b>

Distancia interlaminar = d

$$d = 3,50195 \text{ \AA} = 0,350195 \text{ nm}$$

Tabla C4. Datos cristalográficos del TiO<sub>2</sub>-P.

<b>2θ</b>	<b>d (Å)</b>	<b>Intensidad (%)</b>
68,963	1,36058	5,7
83,185	1,16037	5,7
75,397	1,25965	8,5
63,094	1,47226	14,1
12,416	7,12333	15,1
54,967	1,66910	18,4
54,153	1,69225	21,4
38,149	2,35703	23,8
48,145	1,88843	27,1
<b>25,426</b>	<b>3,50018</b>	<b>100,0</b>

Distancia interlaminar = d

$$d = 3,50018 \text{ \AA} = 0,350018 \text{ nm}$$

#### D. Porcentajes atómicos en las titanias sintetizadas

Tabla D1. Porcentaje atómico del TiO<sub>2</sub> sintetizado.

Región	Centro del pico (eV)	Porcentaje atómico (%)
O1s	531,0	65,4
Ti2p	459,6	34,6

Tabla D2. Porcentaje atómico del TiO<sub>2</sub>-Fe.

Región	Centro del pico (eV)	Porcentaje atómico (%)
O1s	530,7	83,2
Ti2p	459,5	16,1

Tabla D3. Porcentaje atómico del TiO<sub>2</sub>-N.

Región	Centro del pico (eV)	Porcentaje atómico (%)
O1s	531,0	71,8
Ti2p	459,6	25,5

Tabla D4. Porcentaje atómico del TiO<sub>2</sub>-P.

Región	Centro del pico (eV)	Porcentaje atómico (%)
O1s	532,1	68,2
Ti2p	459,8	29,9

#### E. Porcentajes nominales en masa de iones Fe<sup>+3</sup>, N<sup>+5</sup> y P<sup>+5</sup>

E1. Números de moles agregados de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O

$$n_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 0,28 \text{ mol/l} \times 4,8 \times 10^{-3} \text{ l}$$

$$n_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 1,344 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

E2. Masa de  $\text{Fe}^{+3}$  agregados

$$M_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 404,0 \text{ g/mol} \times 1,344 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$M_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 0,5429 \text{ g}$$

$$M_{\text{Fe}^{+3}} = \frac{(0,5429 \times 55,85) \text{ g}}{404,0 \text{ g}} = 0,0751 \text{ g}$$

E3. Porcentaje de hierro en la muestra

$$\% \text{Fe}^{+3} = \frac{\text{gFe}}{\text{MT}_{\text{sistema}}} \times 100$$

$$\% \text{Fe}^{+3} = \frac{0,751 \text{ g}}{7,6916 \text{ g}} \times 100 = 9,8$$

E4. Números de moles agregados de  $\text{HNO}_3$

$$N_{\text{HNO}_3} = 0,28 \text{ mol/L} \times 4,8 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$N_{\text{HNO}_3} = 1,344 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

E5. Masa de  $\text{N}^{+5}$  agregados

$$M_{\text{HNO}_3} = 63,01 \text{ g/mol} \times 1,344 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$M_{\text{HNO}_3} = 0,0847 \text{ g}$$

$$M_{\text{N}^{+5}} = \frac{(0,0847 \times 14,01) \text{ g}}{63,01} = 0,0188 \text{ g}$$

E6. Porcentaje de nitrógeno en la muestra

$$\%N^{+5} = \frac{S_N}{MT_{sistema}} \times 100$$
$$\%N^{+5} = \frac{0,0188g}{9,4203g} \times 100 = 0,20$$

E7. Números de moles agregados de  $H_3PO_4$

$$n_{H_3PO_4} = 0,28 \text{ mol/L} \times 4,8 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$n_{H_3PO_4} = 1,344 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

E8. Masa de  $P^{+5}$  agregados

$$M_{H_3PO_4} = 98,0g/mol \times 1,344 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$M_{H_3PO_4} = 0,1317g$$

$$MP^{+5} = \frac{(0,1317 \times 30,97)g}{98,0g} = 0,0416g$$

E9. Porcentaje de fósforo en la muestra

$$\%P^{+5} = \frac{S_P}{MT_{sistema}}$$

$$\%P^{+5} = \frac{0,0416g}{9,3082g} \times 100 = 0,45$$

donde

MT: masa total del sólido obtenido experimentalmente.

## F. Curva patrón del azul de metileno

Las absorbancias de las soluciones fueron medidas a una longitud de onda de 664 nm,  $\lambda_{\max}$  del azul de metileno.

Tabla F1. Curva patrón del azul de metileno

Patrón	$C_{AM}$ (ppm)	A
1	30,6	3,72823
2	25,4	3,49997
3	20,4	3,06277
4	15,2	2,45805
5	10,2	1,70073
6	5,0	0,83268
7	2,5	0,41615

## G. Isotermas de adsorción

Tabla G1. Datos de adsorción de AM en  $TiO_2$  comercial

t (min)	%Ads
0	0,0
5	18,9
10	15,3
15	21,2
30	17,4
60	17,0
90	16,0

$\lambda = 664\text{nm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V = 125\text{mL}$ ,  $C_{AM} = 25\text{ppm}$ ,  $\text{pH} = 6$ .

Tabla G2. Datos de adsorción de AM en TiO<sub>2</sub> sintetizada

<b>t (min)</b>	<b>%Ads</b>
0	0,0
5	19,2
10	18,5
15	18,1
30	-
60	20,0
90	23,4

$\lambda = 664\text{nm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V = 125\text{mL}$ ,  $C_{AM} = 25\text{ppm}$ ,  $\text{pH} = 6$ .

Tabla G3. Datos de adsorción de AM en TiO<sub>2</sub>-Fe

<b>t (min)</b>	<b>%Ads</b>
0	0,0
5	15,0
10	17,1
15	18,6
30	16,3
60	16,0
90	15,8

$\lambda = 664\text{nm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V = 125\text{mL}$ ,  $C_{AM} = 25\text{ppm}$ ,  $\text{pH} = 6$ .

Tabla G4. Datos de adsorción de AM en TiO<sub>2</sub>-N

<b>t (min)</b>	<b>%Ads</b>
0	0,0
5	15,7
10	19,8
15	17,5
30	15,2
60	15,0
90	16,4

$\lambda = 664\text{nm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V = 125\text{mL}$ ,  $C_{AM} = 25\text{ppm}$ ,  $\text{pH} = 6$ .

Tabla G5. Datos de adsorción de AM en TiO<sub>2</sub>-P

<b>t (min)</b>	<b>%Ads</b>
0	0,0
5	37,9
15	48,7
30	52,6
60	51,0
90	53,7

$\lambda = 664\text{nm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V = 125\text{mL}$ ,  $C_{AM} = 25\text{ppm}$ ,  $\text{pH} = 6$ .

#### H. Reacción fotocatalítica

Tabla H1. Fotólisis directa empleando la lámpara Hg de 250W.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Abs</b>	<b>C<sub>AM</sub> (ppm)</b>	<b>C/C<sub>o</sub></b>
0	3,3802	24,9287	1,00
15	3,3797	24,9247	1,00
30	3,4267	25,3096	1,02
45	3,4390	25,4103	1,02
60	3,4506	25,5053	1,02
90	3,3573	24,7412	0,99
120	3,3885	24,9967	1,00

$\lambda = 664\text{nm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V = 125\text{mL}$ ,  $C_{AM} = 25\text{ppm}$ ,  $\text{pH} = 6$ .

Tabla H2. Fotólisis directa empleando la lámpara MX Tubular de 250W.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Abs</b>	<b>C<sub>AM</sub> (ppm)</b>	<b>C/C<sub>o</sub></b>
0	3,4042	25,1253	1,00
5	3,3997	25,0885	1,00
15	3,3928	25,0319	1,00
30	3,3698	24,8436	0,99
45	3,3656	24,8092	0,99
60	3,4294	25,3317	1,01
90	3,3924	25,0287	1,00
120	3,3493	58,6758	0,98

$\lambda = 664\text{nm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V = 125\text{mL}$ ,  $C_{AM} = 25\text{ppm}$ ,  $\text{pH} = 6$ .

Tabla H3. Variación de la concentración de azul de metileno con el tiempo de irradiación en presencia de  $\text{TiO}_2$  comercial y empleando la lámpara Hg de 250W.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Abs</b>	<b><math>C_{AM}</math> (ppm)</b>	<b><math>C_t/C_0</math></b>	<b><math>\text{Ln}(C_0/C_t)</math></b>
0	2,5352	18,008	1,00	0,00
5	2,3686	16,6430	0,92	0,08
10	1,9546	13,2530	-	-
15	2,3086	16,1525	0,90	-
20	2,0473	14,0125	0,78	0,25
30	2,0916	14,3750	0,80	-
45	1,8029	12,0110	0,67	0,40
60	1,4387	9,0280	0,50	0,69
90	1,3034	7,9200	0,44	0,82
120	0,7303	3,2260	0,18	1,72

$\lambda = 664\text{nm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V = 125\text{mL}$ ,  $C_{AM} = 25\text{ppm}$ ,  $\text{pH} = 6$ .

Tabla H4. Variación de la concentración de azul de metileno con el tiempo de irradiación en presencia de  $\text{TiO}_2$  comercial y empleando la lámpara MX Tubular de 250W.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Abs</b>	<b><math>C_{AM}</math> (ppm)</b>	<b><math>C_t/C_0</math></b>	<b><math>\text{Ln}(C_0/C_t)</math></b>
0	2,4573	17,3710	1,00	0,00
5	2,2926	16,0210	-	0,08
10	2,0105	13,7110	-	-
15	2,5008	17,7260	-	-
20	2,3848	16,7760	0,97	-
30	2,1119	14,5410	0,84	0,18
45	2,1255	14,6530	0,84	0,17
60	1,9597	13,2950	0,77	0,27

Tabla H4. continuación.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Abs</b>	<b>C<sub>AM</sub> (ppm)</b>	<b>C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub></b>	<b>Ln(C<sub>0</sub>/C<sub>t</sub>)</b>
90	1,7304	11,4170	0,66	0,42
120	1,5554	9,9830	0,57	0,55
150	0,9492	5,0180	-	-
180	1,1500	6,6630	0,38	-
240	0,7424	3,3250	0,19	-
300	0,5669	1,8870	0,11	-

$\lambda = 664\text{nm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V = 125\text{mL}$ ,  $C_{AM} = 25\text{ppm}$ ,  $\text{pH} = 6$ .

Tabla H5. Variación de la concentración de azul de metileno con el tiempo de irradiación en presencia de  $\text{TiO}_2$  sintetizada y empleando la lámpara Hg de 250W.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Abs</b>	<b>C<sub>AM</sub> (ppm)</b>	<b>C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub></b>	<b>Ln(C<sub>0</sub>/C<sub>t</sub>)</b>
0	2,6286	18,7731	1,00	0,00
5	2,6028	18,5614	-	0,01
10	2,5422	18,0655	-	0,04
15	2,5053	17,7633	-	0,06
20	2,3484	16,4783	0,88	0,13
30	2,4120	16,9988	0,91	-
45	2,2551	15,7138	0,84	0,18
60	1,9881	13,5274	0,72	0,33
90	2,0523	14,0532	0,75	0,29
120	1,9914	13,5541	0,72	0,33
150	1,9728	13,4021	0,71	-
180	1,7258	11,3792	0,61	-
240	1,5771	10,1613	0,54	-
300	1,4769	9,3403	0,50	-

$\lambda = 664\text{nm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V = 125\text{mL}$ ,  $C_{AM} = 25\text{ppm}$ ,  $\text{pH} = 6$

Tabla H6. Variación de la concentración de azul de metileno con el tiempo de irradiación en presencia de TiO<sub>2</sub> sintetizada y empleando la lámpara MX Tubular de 250W.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Abs</b>	<b>C<sub>AM</sub> (ppm)</b>	<b>C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub></b>	<b>Ln(C<sub>0</sub>/C<sub>t</sub>)</b>
0	2,7059	19,4058	1,00	0,00
5	2,6290	18,7764	-	0,03
10	2,5980	18,5225	-	0,05
15	2,5783	18,3612	0,95	0,06
20	2,5108	17,8084	-	0,09
30	2,4160	17,0319	0,88	0,13
45	2,3583	16,5594	0,85	0,16
60	2,1820	15,1155	0,78	0,25
90	2,0739	14,2301	0,73	0,31
120	1,9196	12,9660	0,67	0,40
150	1,8908	12,7305	0,66	-
180	1,8412	12,3243	0,64	-
240	1,7691	11,7338	0,60	-
300	1,6718	10,9369	0,56	-

$\lambda = 664\text{nm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V = 125\text{mL}$ ,  $C_{AM} = 25\text{ppm}$ ,  $\text{pH} = 6$ .

Tabla H7. Variación de la concentración de azul de metileno con el tiempo de irradiación en presencia de TiO<sub>2</sub>-Fe y empleando la lámpara Hg de 250W.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Abs</b>	<b>C<sub>AM</sub> (ppm)</b>	<b>C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub></b>	<b>Ln(C<sub>0</sub>/C<sub>t</sub>)</b>
0	2,8552	20,6286	1,00	0,00
5	2,8126	20,2801	-	0,02
10	2,6792	19,1871	-	0,07
15	2,6387	18,8559	0,91	0,09
20	2,3337	16,3579	-	0,23
30	2,3551	16,5332	0,80	0,22
45	2,5557	18,1757	-	-
60	2,2380	15,5737	0,75	0,28
90	2,0808	14,2862	0,69	0,37
120	1,9002	12,8071	0,62	0,48
150	1,6335	10,6233	0,51	-
180	1,5360	9,8247	0,48	-
240	1,6260	10,5614	0,51	-
300	1,5582	10,0066	0,49	-

$\lambda = 664\text{nm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V = 125\text{mL}$ ,  $C_{AM} = 25\text{ppm}$ ,  $\text{pH} = 6$ .

Tabla H8. Variación de la concentración de azul de metileno con el tiempo de irradiación en presencia de TiO<sub>2</sub>-Fe y empleando la lámpara MX Tubular de 250W.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Abs</b>	<b>C<sub>AM</sub> (ppm)</b>	<b>C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub></b>	<b>Ln(C<sub>0</sub>/C<sub>t</sub>)</b>
0	3,0966	22,6058	1,00	0,00
5	3,0291	22,0532	-	0,02
10	2,9958	21,7803	-	0,04
15	2,9282	21,2267	0,94	0,06
20	2,8761	20,7998	-	0,08
30	2,7756	19,9767	0,88	0,12

Tabla 8. continuacion.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Abs</b>	<b>CAM (ppm)</b>	<b>Ct/C0</b>	<b>Ln(C0/Ct)</b>
45	2,8663	20,7201	-	-
60	2,5748	18,3325	0,81	0,21
90	2,5784	18,3618	0,81	0,21
120	2,4252	17,1069	0,76	0,28
150	2,4041	16,9347	0,75	-
180	2,4948	17,6775	0,78	-
240	2,4515	17,3229	0,77	-
300	2,2316	15,5213	0,69	-

$\lambda = 664\text{nm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V = 125\text{mL}$ ,  $C_{AM} = 25\text{ppm}$ ,  $\text{pH} = 6$

Tabla H9. Variación de la concentración de azul de metileno con el tiempo de irradiación en presencia de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  y empleando la lámpara Hg de 250W.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Abs</b>	<b>C<sub>AM</sub> (ppm)</b>	<b>C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub></b>	<b>Ln(C<sub>0</sub>/C<sub>t</sub>)</b>
0	2,8473	20,5643	1,00	0,00
5	2,7900	20,0950	0,98	0,02
10	2,5762	18,3436	-	0,11
15	2,6124	18,6405	-	0,10
20	2,5755	18,3382	0,89	0,11
30	2,5712	18,3030	0,89	0,12
45	2,3165	16,2170	0,79	0,24
60	2,0993	14,4378	0,70	0,35
90	2,0424	13,9717	0,68	0,39
120	1,9830	13,4857	0,66	0,42
150	1,8670	12,5352	0,61	-
180	1,5686	10,0917	0,49	-
240	1,0282	5,6658	0,28	-
300	0,9911	5,3616	0,26	-

$\lambda = 664\text{nm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V = 125\text{mL}$ ,  $C_{AM} = 25\text{ppm}$ ,  $\text{pH} = 6$ .

Tabla H10. Variación de la concentración de azul de metileno con el tiempo de irradiación en presencia de TiO<sub>2</sub>-N y empleando la lámpara MX Tubular de 250W.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Abs</b>	<b>C<sub>AM</sub> (ppm)</b>	<b>C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub></b>	<b>Ln(C<sub>0</sub>/C<sub>t</sub>)</b>
0	2,9681	21,5539	1,00	0,00
5	2,9709	21,5764	-	-
10	2,8516	20,5993	-	0,05
15	2,7816	20,0258	0,93	0,07
20	2,7049	19,3982	0,90	0,11
30	2,6368	18,8399	0,87	0,13
45	2,5780	18,3585	0,85	0,16
60	2,4712	17,4842	0,81	0,21
90	2,3746	16,6929	0,77	0,26
120	2,4429	17,2518	0,80	0,22
150	2,3106	16,1687	0,75	-
180	2,1625	14,9558	0,69	-
240	1,8816	12,6554	0,59	-
300	1,4481	9,1048	0,42	-

$\lambda = 664\text{nm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V = 125\text{mL}$ ,  $C_{AM} = 25\text{ppm}$ ,  $\text{pH} = 6$ .

Tabla H11. Variación de la concentración de azul de metileno con el tiempo de irradiación en presencia de TiO<sub>2</sub>-P y empleando la lámpara Hg de 250W.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Abs</b>	<b>C<sub>AM</sub> (ppm)</b>	<b>C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub></b>	<b>Ln(C<sub>0</sub>/C<sub>t</sub>)</b>
0	1,8368	12,2886	1,00	0,00
5	1,6615	10,8529	0,88	0,12
10	1,5412	9,8669	0,80	0,22
15	1,3396	8,2165	0,67	0,40
20	1,2841	7,7617	0,63	0,46
30	1,2246	7,2744	0,59	0,52

Tabla H11. Continuación.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Abs</b>	<b>C<sub>AM</sub> (ppm)</b>	<b>C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub></b>	<b>Ln(C<sub>0</sub>/C<sub>t</sub>)</b>
45	0,7845	3,6695	-	-
60	0,8886	4,5228	0,37	1,00
75	0,7365	3,2768	0,27	1,32
90	0,6575	2,6301	0,21	1,54
120	0,5127	1,4442	0,12	2,14
150	0,3398	0,0278	0,00	-

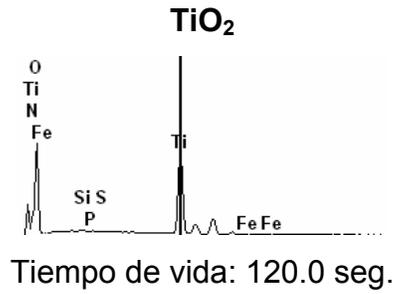
$\lambda = 664\text{nm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V = 125\text{mL}$ ,  $C_{AM} = 25\text{ppm}$ ,  $\text{pH} = 6$ .

Tabla H12. Variación de la concentración de azul de metileno con el tiempo de irradiación en presencia de  $\text{TiO}_2\text{-P}$  y empleando la lámpara MX Tubular de 250W.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Abs</b>	<b>C<sub>AM</sub> (ppm)</b>	<b>C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub></b>	<b>Ln(C<sub>0</sub>/C<sub>t</sub>)</b>
0	1,9065	12,8591	1,00	0,00
5	1,7859	11,8714	0,92	0,08
10	1,6425	10,6970	0,83	0,18
15	1,4679	9,2666	0,72	0,33
20	-	-	-	-
30	1,4280	8,9402	0,70	0,36
45	1,2502	7,4836	0,58	0,54
60	0,9000	4,6155	0,36	1,02
75	-	-	-	-
90	0,7530	3,4120	0,27	1,33
120	0,6314	2,4156	0,19	1,67
150	0,5123	1,4406	0,11	-
180	0,3492	0,1044	0,01	-

$\lambda = 664\text{nm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V = 125\text{mL}$ ,  $C_{AM} = 25\text{ppm}$ ,  $\text{pH} = 6$ .

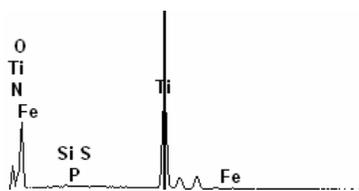
I. Energía de dispersión por espectroscopia de rayos X (EDX) de los sólidos sintetizados.



Resultados cuantitativos

<i>Element</i>	<i>Net</i>	<i>Weight %</i>	<i>Atom %</i>	<i>Formula</i>
<i>Line</i>	<i>Counts</i>			
<b>N K</b>	0	0.00	0.00	N
<b>O K</b>	14231	35.42	62.05	O
<b>Si K</b>	434	0.31	0.31	Si
<b>P K</b>	0	0.00	0.00	P
<b>S K</b>	133	0.11	0.09	S
<b>Ti K</b>	26347	64.17	37.55	Ti
<b>Fe K</b>	0	0.00	0.00	Fe
<b>Total</b>		100.00	100.00	

### TiO<sub>2</sub>-Fe

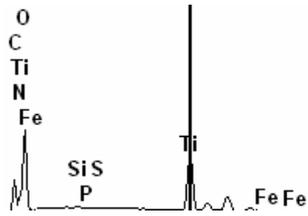


Tiempo de vida: 120.0 seg.

### Resultados cuantitativos

<i>Element</i>	<i>Net</i>	<i>Weight</i>	<i>Atom</i>	<i>Formula</i>
<i>Line</i>	<i>Counts</i>	<i>%</i>	<i>%</i>	
<b>N K</b>	0	0.00	0.00	N
<b>O K</b>	13329	25.95	51.22	O
<b>Si K</b>	721	0.37	0.42	Si
<b>P K</b>	0	0.00	0.00	P
<b>S K</b>	168	0.10	0.10	S
<b>Ti K</b>	40299	70.95	46.77	Ti
<b>Fe K</b>	<b>600</b>	<b>2.63</b>	<b>1.49</b>	<b>Fe</b>
<b>Total</b>		100.00	100.0	

TiO<sub>2</sub>-N

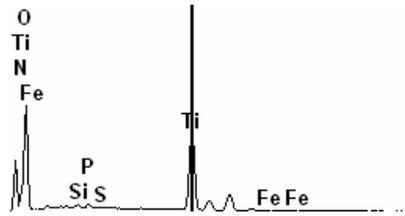


Tiempo de vida: 120.0 seg.

Resultados cuantitativos

<i>Element Line</i>	<i>Net Counts</i>	<i>Weight %</i>	<i>Atom %</i>	<i>Formula</i>
<b>N K</b>	<b>1862</b>	<b>2.90</b>	<b>5.20</b>	<b>N</b>
<b>O K</b>	16745	41.87	65.69	O
<b>Si K</b>	427	0.33	0.29	Si
<b>P K</b>	0	0.00	0.00	P
<b>S K</b>	205	0.18	0.14	S
<b>Ti K</b>	20553	54.72	28.67	Ti
<b>Fe K</b>	0	0.00	0.00	Fe
<b>Total</b>		100.00	100.00	

TiO<sub>2</sub>-P



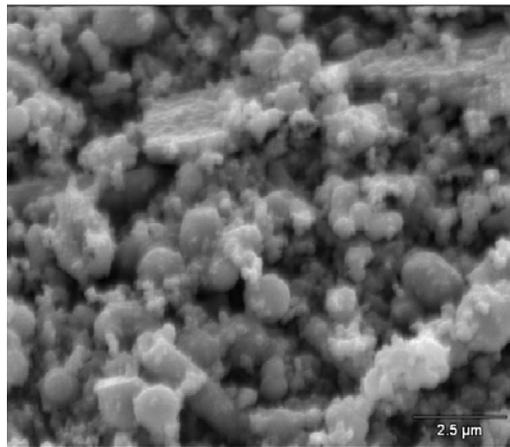
Tiempo de vida: 120.0 seg.

Resultados cuantitativos

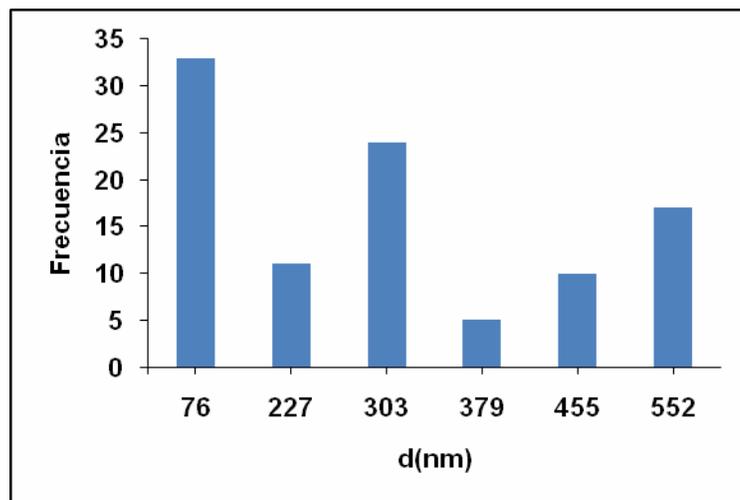
<i>Element</i>	<i>Net</i>	<i>Weight %</i>	<i>Atom %</i>	<i>Formula</i>
<i>Line</i>	<i>Counts</i>			
<i>N K</i>	0	0.00	0.00	N
<i>O K</i>	10232	38.37	64.90	O
<i>Si K</i>	292	0.33	0.32	Si
<i>P K</i>	<b>418</b>	<b>0.54</b>	<b>0.47</b>	<b>P</b>
<i>S K</i>	77	0.10	0.08	S
<i>Ti K</i>	15600	60.13	33.97	Ti
<i>Fe K</i>	0	0.00	0.00	Fe
<b>Total</b>		100.00	100.00	

**J. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de los sólidos sintetizados.**

**TiO<sub>2</sub>**



Accelerating Voltage: 12.0 kV Magnification: 8000

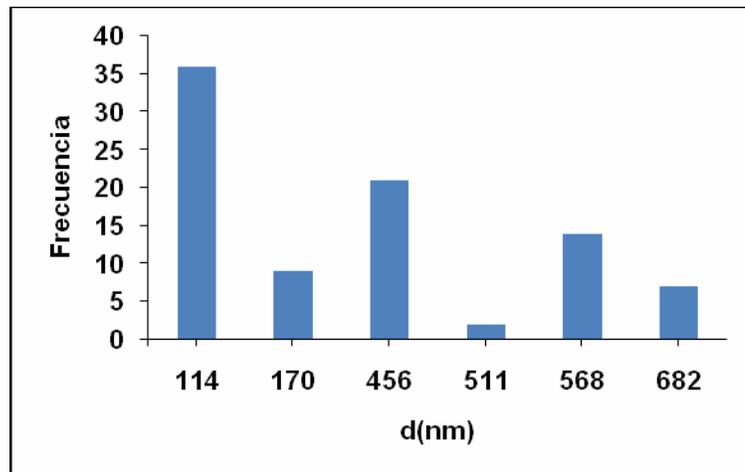


Distribución de tamaño de partícula.

## TiO<sub>2</sub>-Fe

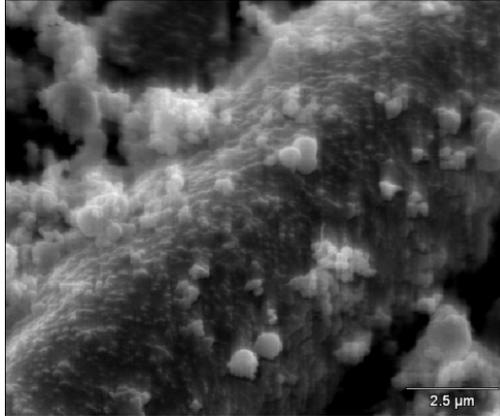


Accelerating Voltage: 12.0 kV Magnification: 8000

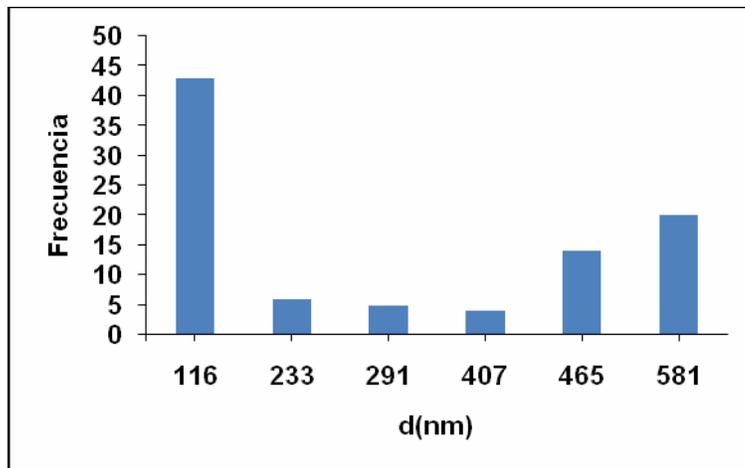


Distribución de tamaño de partícula.

## TiO<sub>2</sub>-N

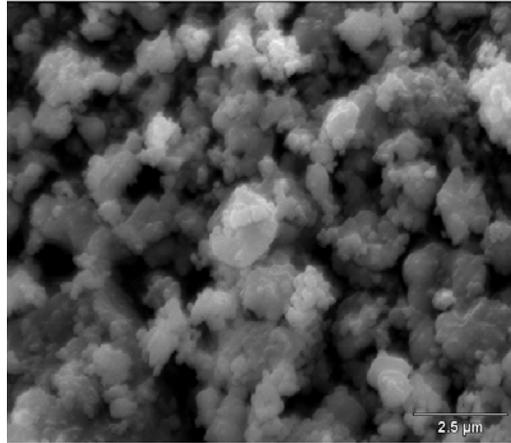


Accelerating Voltage: 12.0 kV Magnification: 8000

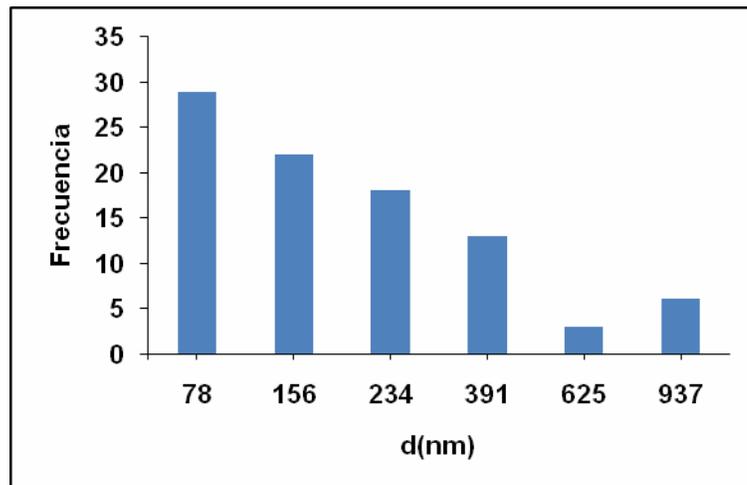


Distribución de tamaño de partícula.

## TiO<sub>2</sub>-P



Accelerating Voltage: 12.0 kV Magnification: 8000



Distribución de tamaño de partícula.

## HOJA DE METADATOS

### Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/5

Título	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SEMICONDUCTORES NANO-ESTRUCTURADOS DE TITANIO Y SU ACTIVIDAD EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL COLORANTE AZUL DE METILENO CON LUZ UV Y UV-VIS.
--------	---

#### Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
MARTINEZ.V.RAUL.L	CVLAC	14499675
	e-mail	
	e-mail	

#### Palabras o frases claves:

TAO, TAO, IR-TF, DRX, XPS, BET, EDX, MEB, AM, PZC,
IUPAC , TiO <sub>2</sub> -Fe, TiO <sub>2</sub> -N, TiO <sub>2</sub> -P, CN

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/5

### Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
CIENCIAS	QUIMICA

### Resumen (abstract):

Este trabajo tuvo como objetivo principal sintetizar TiO<sub>2</sub> mesoporoso y mostrar su aplicabilidad en la degradación fotocatalítica del azul de metileno (AM). El material fue preparado a través de reacciones de hidrólisis y policondensación del tetrabutoóxido de titanio catalizado con ácido fosfórico, ácido nítrico y nitrato de hierro. Los materiales que se obtuvieron en la síntesis fueron calcinados a 500°C por 3 horas. Se realizó un ensayo previo a la irradiación de la solución en la oscuridad para establecer el tiempo en el cual se alcanzó el equilibrio de adsorción del colorante. La fotoactividad de las muestras de TiO<sub>2</sub> se evaluaron mediante la degradación del AM bajo iluminación con luz artificial utilizando dos tipos de lámparas (Mercurio 250W UV y Sodio tubular 250W UV-Vis). Una solución de AM de 25 mg·l<sup>-1</sup> con el catalizador suspendido y bajo agitación, fue irradiado durante 6 horas y el proceso de degradación fue seguido tomando alícuotas de 4 ml en intervalos de tiempos establecidos y se centrifugaron usando una centrifugadora marca Thermo ICE CL10. Con los valores de concentración de AM, se pudieron establecer los perfiles cinéticos de degradación, y se asumió un mecanismo de degradación de 1<sup>er</sup> orden.

---

# Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/5

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
FRANCISCO LOPEZ	ROL	cA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input checked="" type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
JUAN MATOS	ROL	cA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input checked="" type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
GUSTAVO LIENDO	ROL	cA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
FELIX BRAVO	ROL	cA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

**Año      Mes      Día**

2010	01	22
------	----	----

**Lenguaje: ESP**

# Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/5

**Archivo(s):**

<b>Nombre de archivo</b>	<b>Tipo MIME</b>
<b>TESIS-MARTINEZV.DOC</b>	<b>application/word</b>

**Alcance:**

**Espacial : Nacional e Internacional**

---

**Temporal: 5 años**

---

**Título o Grado asociado con el trabajo: Lic. En Química**

---

**Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciatura**

---

**Área de Estudio:**  
**QUIMICA**

---

**Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:**

**UNIVERSIDAD DE ORIENTE**

---

# Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/5

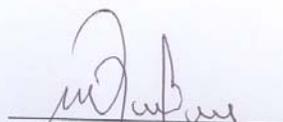
**Derechos:**

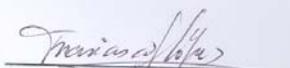
A la Universidad de Oriente para publicar en la Biblioteca, al Autor y tutores para publicar en revistas o artículos científicos de indole nacional o internacional.

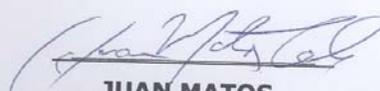
---

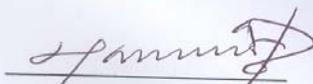
---

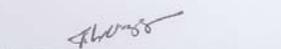
---

  
RAUL MARTINEZ

  
FRANCISCO LOPEZ

  
JUAN MATOS

  
GUSTAVO LIENDO

  
FELIX BRAVO

**POR LA COMISION DE TRABAJOS DE GRADO:**

