



TECNOLÓGICO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE COACALCO

Síntesis de fotocatalizadores nanoparticulados
de TiO_2 soportados en NTC y dopados con iones Fe^{3+}

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO EN MATERIALES

CON LA ESPECIALIDAD EN:

**MANUFACTURA AVANZADA DE
MATERIALES**

PRESENTAN:

NATALIA LORENA HIDALGO VELÁZQUEZ

201621368

JOSÉ LUIS SANTA ROSA TREJO

201621091

ASESOR:

M.T.A. LUIS DAVID GÓMEZ LERMA

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, quiero agradecer a Dios por haberme permitido encontrar mi vocación, gracias por darme el valor y la fuerza para hacer este sueño realidad. Por ponerme en este mundo loco, por estar a mi lado en cada momento de mi vida, por guiar mis pasos y darme la inteligencia para concluir este proyecto exitosamente. Por cada regalo de gracia que me has dado.

Le dedico el resultado de este trabajo a toda mi familia, principalmente a mis padres, que me apoyaron y animaron en los momentos difíciles. Gracias por enseñarme a afrontar las dificultades sin perder la cabeza ni morir en el intento. Me han enseñado a ser la persona que soy ahora, mis principios, mis valores, mi perseverancia y mi empeño. Todo esto con una enorme dosis de amor y sin pedir nada a cambio.

Agradezco por mi hermanita tan increíble, lo mejor que la vida me ha dado, sin duda mi mejor ejemplo de amor y trabajo duro, gracias por estar aquí conmigo, ser mi motivación para seguir adelante, gracias por estar en la conclusión de este proyecto tan importante para mí, sin duda eres lo mejor.

Agradezco a mi abuelita por su confianza, su amor, su ayuda, su apoyo y sus cuidados, gracias por siempre creer en mí, sin tu apoyo nada de esto sería posible.

Este trabajo también va dedicado a aquellos que ya no están, por siempre haber creído en mí, por todo lo que significaron en mi vida y por los momentos invaluable que compartimos juntos, agradezco profundamente su presencia en mi vida, por ser guía, apoyo e inspiración. Cada momento que pasé a su lado fue un regalo inigualable, aprendí tanto de ustedes que siempre estaré agradecida.

A mi pareja, hoy cumpla uno de mis mayores sueños, y tú has sido mi mayor cómplice, mi mayor fan y mi compañero inseparable en este camino. Gracias por tu amor incondicional, por tus abrazos reconfortantes, por tus palabras de aliento y por

tus sabios consejos. Gracias por creer en mí, por apoyarme en todo momento y por ser mi razón de ser. Este logro también es tuyo, porque tú me has ayudado a encontrar mi camino, a descubrir mis talentos y desarrollarlos.

Que este trabajo sea una prueba más de nuestro amor, de nuestra confianza y de nuestra capacidad de hacer realidad nuestros sueños. Te amo.

Agradezco profundamente a mi asesor, el maestro Luis David Gómez Lerma. Sin usted, sus virtudes, su paciencia y su constancia en este trabajo no lo hubiese logrado. Sus consejos siempre fueron útiles cuando no salían las ideas para escribir lo que hoy he logrado. Usted formó parte importante de esta historia con sus aportes profesionales que lo caracterizan. Muchas gracias por sus múltiples palabras de aliento cuando más las necesite, por estar ahí cuando mis horas de trabajo se hacían confusas. Gracias por su apoyo, confianza y orientación.

A todos los profesores que supieron guiarme a lo largo de este proyecto, muchas gracias, por sus palabras sabias, sus amplias y precisas enseñanzas, a ustedes profesores queridos, les debo mis aprendizajes y conocimientos. Donde quiera que vaya, los llevare conmigo en mi transitar profesional. Su semilla de conocimientos germinó en el alma y el espíritu. Gracias por su paciencia, por compartir sus conocimientos de manera profesional e invaluable, por su dedicación, perseverancia y tolerancia.

Por último, pero no menos importantes, un sincero agradecimiento a todos mis amigos, que estuvieron conmigo en los momentos de estrés y alegría durante este largo y retador camino. Su apoyo, su confianza, soporte y cariño, han sido invaluable. Cada uno de ustedes ha contribuido a mi fortaleza y ánimo de una manera u otra. Gracias por ser mi punto de apoyo, mi equipo, la familia que he elegido.

Natalia Lorena Hidalgo Velázquez

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a mi madre Iliana Elizabeth Trejo Lievana y a mi hermana Frida Elizabeth Santa Rosa Trejo por apoyarme y aconsejarme en este largo trayecto que pase y sé que con mis logros y mis triunfos podre estar al brillo del que ellas emiten.

Agradezco a mi abuelo Raúl Trejo León, a mi abuela Dolores Lievana Hernández a mi tío Raúl Trejo Lievana, a mis tías Claudia Josefina Trejo Lievana y Eva Teresa Trejo Lievana, por el grande apoyo, los consejos y el enorme amor incondicional que me tienen, se los agradezco.

Agradezco también a mi compañera y amiga Natalia Lorena Hidalgo Velázquez al aceptarme como compañero en este gran proyecto, ser una buena consejera y una excelente amiga. Sigue resplandeciendo y no dejes que nadie opaque tu brillo.

Agradezco también al profesor Luis David Gómez Lerma por aceptar ser nuestro asesor y apoyarnos con sus conocimientos para lograr terminar el presente proyecto, también agradezco mucho sus consejos y el apoyo que tuve de usted a lo largo de la carrera.

Agradezco a mis compañeros y maestros de la carrera de ingeniería en materiales por tan favorable experiencia que tuve en su momento.

José Luis Santa Rosa Trejo

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación, se reportan los resultados obtenidos de polvos nanoparticulados de dióxido de titanio (TiO_2), dopados con iones metálicos de Hierro (Fe^{3+}) y soportados en nanotubos de Carbono (NTC's). Lo anterior con la finalidad de generar un material que permita remover Componentes Orgánico Volátiles (COV's) tales como pesticidas, fármacos e hidrocarburos entre otros por mencionar, de aguas utilizadas en el sector privado tales como lo son, los diferentes tipos de industrias, así como en el saneamiento y tratamiento de aguas residuales provenientes del sector público.

Los polvos obtenidos de TiO_2 fueron sintetizados por el método de sol-gel, a partir de un alcóxido de titanio con una concentración del 97%, de igual forma, en este proceso fueron usados solventes de grado analítico, durante esta etapa se realizó el dopado de los polvos a diferentes porcentajes de concentración, empleando iones metálicos de Fe^{3+} obtenidos a partir de acetiles acetatos (97%) , esto con la finalidad de obtener materiales de una elevada pureza, conjuntamente fueron incorporados los soportes de NTC's, los cuales fueron sintetizados con anterioridad, empleando el método de spray pirólisis, utilizando como gas de arrastre argón y como precursor metalocenos.

Los materiales sintetizados fueron dopados al 0.25%, 0.50%, 0.75% y 1% en masa y, a su vez, tratados térmicamente en un rango de temperaturas de 250 a 400 °C, con un envejecido de 1 a 7 horas, esto con la finalidad de obtener mayoritariamente uno de los polimorfos del dióxido de titanio llamada anatasa, la cual es la fase fotocatalítica del TiO_2 .

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
Capítulo I	
1.1 Introducción.	1
1.2 Problemática a resolver.	4
1.3 Antecedentes.	5
1.4 Objetivos.	10
1.5 Alcances y limitaciones.	11
1.6 Impactos esperados y viabilidad.	13
Capítulo II	
2.1 Marco Teórico.	14
2.1.1 Procesos de Oxidación Avanzada.	14
2.1.2 Clasificación de los POA's.	15
2.1.3 Ventajas e inconvenientes de los POA's Fotoquímicos.	16
2.1.4 Fotocatálisis Heterogénea.	17
Capítulo III	
3.1 Metodología.	23
3.1.1 Síntesis de soportes de NTC.	23
3.1.2 Funcionalización de NTC.	26
3.1.3 Síntesis de nanopartículas de TiO ₂ .	27
3.1.4 Dopado de nanopartículas de TiO ₂ con iones Fe ³⁺ .	28
Capítulo IV	
4.1 Resultados.	30
4.2 Conclusiones.	31
4.3 Observaciones.	31
4.4 Recomendaciones.	31
4.5 Referencias Bibliográficas.	32

ÍNDICE DE TABLAS

No. Tabla	Descripción	Pág.
Tabla 1	Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.	14
Tabla 2	Principales tecnologías de proceso de oxidación avanzada.	15
Tabla 3	Clasificación de los procesos de oxidación avanzada.	16
Tabla 4	Ventajas e inconvenientes de los POA's fotoquímicos.	17
Tabla 5	Variables y condiciones de síntesis NTC	25
Tabla 6	Reactivos utilizados para la funcionalización de NTC.	26
Tabla 7	Resultados de síntesis.	30

ÍNDICE DE FIGURAS

No. Figura	Descripción	Pág.
Figura 1	Niveles de energía, bandas de conducción y de valencia.	20
Figura 2	Reactor CVD utilizado para el crecimiento de NTC.	23
Figura 3	Perfil de temperatura del horno utilizando en el equipo CVD para el crecimiento de NTC.	24
Figura 4	Esquema de la ubicación de los sustratos en las diferentes zonas del horno.	25
Figura 5	Esquema general de las etapas del procedimiento de síntesis de polvos TiO ₂ , TiO ₂ -Fe y TiO ₂ -Fe-NTC.	27

CAPÍTULO I

1.1 INTRODUCCIÓN

El aumento de las necesidades y requerimientos de una sociedad en constante evolución y crecimiento es una realidad que no puede ser negada. Con base en esto, diferentes grupos de la humanidad en diversas áreas del conocimiento, se han dado a la tarea de diseñar, construir y crear una innumerable cantidad de máquinas, herramientas y servicios para mejorar la calidad y condiciones de vida de las personas.

Esto por consecuencia trajo un aumento en los conocimientos de la ciencia y la tecnología que se ven reflejados en ciertos aspectos positivos, como lo es el incremento de las industrias de todo tipo, entre las que podemos destacar algunas como la de la construcción, con cada vez más normas establecidas para cuidar y proteger los lugares donde se genera la infraestructura de casas, edificios, carreteras y centros comerciales, de igual forma, la industria automotriz, con cada vez más avances en sus tecnologías para crear nuevos motores eléctricos que sean más eficaces y eficientes, utilizando energías alternativas a los combustibles fósiles tales como el petróleo; o como la industria farmacéutica, elaborando nuevos medicamentos que ayudan a las personas a tratar o curar una gran cantidad de enfermedades.

Sin embargo, existen aún muchos procesos que no son muy amigables con su entorno o el medio ambiente en el que se desarrollan, en ocasiones por negligencia de las mismas industrias o países en donde se desarrollan estas industrias, mientras que en otras ocasiones es por la necesidad de contar con una economía y porque los procesos adecuados no son costeables o redituables para la industria o empresa.

De entre las principales afectaciones causadas por algunas industrias, podemos destacar la contaminación del aire, sin embargo, no solo las industrias contaminan,

sino que, también la gran cantidad de automóviles existentes generan una gran cantidad de emanaciones tóxicas y de gases de efecto invernadero, los cuales son lanzados a la atmosfera provocando un calentamiento global y lluvia ácidas en distintas partes del planeta.

No menos importante, es hacer mención del agua y sus cuerpos tales como arroyos, ríos, lagos y lagunas, e inclusive mares, en los que se han encontrado contaminantes, tales como hidrocarburos o incluso en mantos freáticos contaminados por pesticidas, fármacos e inclusive Componentes Orgánico Volátiles (COV's).

Con la creciente actividad del sector productivo y los problemas asociados al calentamiento global, el mundo tiene que manejar muchos problemas asociados con el tratamiento de contaminantes y la producción de energía, y por tanto diversas actividades de investigación han sido sustentadas en métodos fisicoquímicos, en la química avanzada y en la bioquímica.

En este contexto y considerando la esperada disminución de los combustibles fósiles dentro de algunas décadas, una de las necesidades que requieren mayor atención para la humanidad es encontrar nuevas fuentes sustentables de energía.

La creciente necesidad en cuanto al desarrollo de nuevos y mejores materiales, con propiedades particulares y específicas para un determinado uso o aplicación, es uno de los requerimientos primordiales dentro de cualquier industria ya sea para mejorar o eficientar sus procesos, así como, para dar cumplimiento a las normas o regulaciones establecidas por distintas autoridades, algunas de las normas pretenden establecer un desarrollo sustentable y amigable con el medio, de igual forma los tratamientos y saneamientos en aguas utilizadas para diversos fines dentro de la industria.

Uno de los problemas a los que se enfrenta la industria en cuanto a la reutilización de agua en sus procesos es la contaminación por distintos compuestos que son

considerados como contaminantes de difícil remoción, entre ellos podemos citar a pesticidas, fármacos, hidrocarburos entre otros tantos, a estos contaminantes se les denomina COV's (Componentes Orgánico Volátiles) y no pueden ser eliminados de las aguas mediante tratamientos comunes o convencionales, afortunadamente existen otros procesos como la catálisis o fotocátalisis, esta última permite mediante procesos complejos de oxidación avanzada descomponer los COV's a moléculas sencillas tales como agua, pudiendo así, mediante los procesos descritos con anterioridad, remover o eliminar los compuestos nocivos de las aguas.

En el presente trabajo se sintetizaron polvos nanoestructurados de TiO_2 preparados por el método de sol-gel, mismos que fueron soportados en nanotubos de carbono y dopados con iones metálicos, esto, con el fin de evaluar su morfología, las fases presentes en los polvos de TiO_2 obtenidos, el crecimiento de cristalita, para su futura aplicación como fotocatalizador en la eliminación de COV's y en la producción de energías alternativas no contaminantes, tales como la posible producción de hidrógeno a partir de metanol.

1.2 PROBLEMÁTICA A RESOLVER

La excesiva explotación del medio ambiente y sus recursos naturales, durante las últimas décadas ha traído consigo consecuencias para todos los seres un ejemplo de ello lo podemos encontrar en el uso extensivo y excesivo de compuestos químicos tales como (fungicidas, herbicidas, etc.), estos contaminantes han ocasionado un gran daño ambiental, en afluentes tales como ríos, lagos, lagunas y mantos freáticos.

De la variedad de contaminantes presentes en los medios acuosos, se ha demostrado que los compuestos orgánico volátiles (COV's), son residuos peligrosos por ser altamente tóxicos y potencialmente carcinogénicos y/o mutagénicos; en particular los compuestos clorados los cuales presentan resistencia a su biodegradación. Esta problemática pretende ser atacada mediante la utilización de materiales que exhiben actividad fotocatalítica para ayudar a su degradación como lo es el dióxido de titanio (TiO_2), este material puede ser sintetizado por medio de métodos tales como el Sol-Gel, además este método permite la incorporación de iones metálicos dopantes, a diferentes porcentajes en peso para acrecentar su eficacia e incrementar su eficiencia en la degradación de diferentes contaminantes tales como pesticidas u otros compuestos orgánico volátiles de aguas provenientes de distintos sectores de la población e industria para poder ser utilizadas como aguas de rehúso o reutilizables.

1.3 ANTECEDENTES

El término catálisis agrupa al conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente. Bajo tal condición la catálisis es una rama de la cinética química.

La palabra catálisis proviene de dos palabras griegas: el prefijo “cata” que significa hacia abajo y el verbo “lysein” que significa partir o romper, pero los fenómenos catalíticos son conocidos por la humanidad desde hace mucho tiempo.

La reacción catalítica más antigua promovida por el hombre es la fermentación del vino, la cual según análisis de textos antiguos debió haber empezado aproximadamente 5000 años a.C. Esta reacción tan única que puede ser considerada como una bendición de la naturaleza es una reacción de catálisis enzimática, en la cual la enzima zimasa transforma selectivamente los azúcares en alcohol. ^[1]

Sin embargo, a partir de mediados de los años setenta el estudio de los fenómenos catalíticos ha crecido muy fuertemente de manera que se puede considerar en la actualidad una rama de la ciencia.

El término de catálisis es usado para describir todos los procesos en los cuales la velocidad de la reacción está influida por una sustancia que permanece sin alterarse químicamente.

Entre los procesos catalíticos más importantes por su volumen de aplicación en estos momentos se pueden citar:

- La síntesis de amoníaco, producto del cual México tenía planeado ser el mayor productor del mundo.

- La síntesis de ácido sulfúrico, de la cual se decía hasta hace unos años que su producción era un índice del grado de desarrollo industrial de un país.
- La hidrogenación de aceites y grasas vegetales para consumo alimenticio.
- La desintegración catalítica que aumenta el rendimiento del petróleo en productos ligeros.
- La reformación de gasolinas para uso en automóviles y camiones.
- Los convertidores catalíticos en los escapes de automóvil para disminuir la contaminación atmosférica.
- Los procesos de hidrotratamiento (hidrodesulfuración, hidrogenitrogenación, hidrodemetalización) para disminuir impurezas del petróleo.

A partir de los años 1939-1940 con la guerra vino la explotación masiva de los recursos petroleros. Fundamentalmente el crecimiento de esta industria en esos años estuvo ligado al desarrollo de un catalizador, el catalizador de desintegración. Este proceso produce la ruptura de moléculas pesadas del petróleo en moléculas o fracciones más ligeras para su uso en gasolinas principalmente. Este catalizador ha sido mejorado a través del tiempo en varias ocasiones, siendo actualmente el más utilizado en la refinación del petróleo.

Hasta la fecha el desarrollo y mejoramiento tecnológico de los procesos del petróleo ha ido más rápido que la comprensión de los numerosos fenómenos que están involucrados en ellos.

Recientemente los sistemas fotocatalíticos, basados en el uso de semiconductores como la titania, han recibido una atención considerable debido a un incremento de la preocupación social relativa a varios problemas ambientales.

Muchos estudios se han consagrado a mejorar la eficiencia total para inhibir o reducir la recombinación de cargas, empleando metales de transición como elementos dopantes y lograr así un mejor desempeño en las reacciones fotocatalíticas.

De acuerdo a **Sha Jin et al.**, la reacción fotocatalítica puede ser retardada o promovida considerablemente mediante el dopado de TiO_2 con una cierta clase de metales. [2]

Desde hace un par de décadas, se han reportado un sinnúmero de estudios sobre la mejora de la actividad fotocatalítica que exhiben los fotocatalizadores de Pt/TiO_2 y Ru/TiO_2 en la producción de hidrógeno y oxígeno, a partir de una mezcla de agua y alcohol, o los fotocatalizadores de Pt/TiO_2 , Pd/TiO_2 y Rh/TiO_2 en la producción de hidrógeno a partir de etanol.

Los metales que catalizan las reacciones de hidrogenación usualmente quimisorben el hidrógeno no muy fuerte y lo disocian homolíticamente. Son esencialmente metales del grupo VIII (Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Rh, etc.) y el cobre en el grupo IV.

También algunos metales catalizan oxidaciones porque quimisorben oxígeno, pero la mayoría de los metales en general no pueden ser usados como tal ya que se oxidan. Además, se pueden encontrar muchos otros reportes sobre la preparación de TiO_2 dopada con metales para descomponer eficientemente compuestos tóxicos y producción de hidrógeno. Algunos de estas preparaciones muestran efectos positivos, mientras que otros presentan efectos negativos.

Los cationes de gran valencia Nb^{5+} , Mo^{5+} y W^{6+} , usados como dopantes en el TiO_2 mejoran la conductividad eléctrica y requieren menos energía de activación para la conducción de energía. Lo opuesto fue observado cuando el TiO_2 se dopó con iones de menor valencia tales como, Co^{2+} y Ni^{2+} .

La fotocatalisis se ha empleado usando suspensiones o en forma de película delgada. En el caso de películas delgadas no es necesario separar el fotocatalizador (proceso que usualmente causa grandes problemas técnicos y económicos), aunque esta forma induce una eficiencia más baja y requiere de un recubrimiento periódico.^[3] Para compensar este efecto, los fotocatalizadores de TiO_2 se han modificado para incrementar su actividad, fotoestabilidad y disponibilidad.

En cuestiones ambientales, una de las necesidades que requieren mayor atención es el desarrollo o mejoramiento de los procesos que permitan la eliminación de contaminantes y la producción de fuentes energéticas limpias alternas al petróleo.

Para evitar estos problemas, una estrategia ampliamente utilizada ha sido la elaboración de titanía en forma de polvos o películas delgadas por varios métodos físicos y químicos. Entre estos procesos se puede mencionar la pulverización catódica (sputtering), MOCVD y sol-gel.^[4]

Los métodos de preparación del catalizador de TiO_2 tienen un gran efecto sobre las propiedades fotocatalíticas, ya que la estructura cristalina, tamaño de partícula, porosidad, etc., que exhiben los materiales obtenidos son diferentes de acuerdo al método empleado.

Las técnicas de sputtering y MOCVD tienen algunas desventajas tales como la necesidad de equipos de vacío y bajas velocidades de depósito. Aunque el proceso de sol-gel también presenta algunos problemas, por ejemplo la dificultad para obtener un depósito de un gran espesor debido a la relajación de esfuerzos internos durante el proceso de depósito, este proceso puede favorecer con gran facilidad la síntesis de materiales cerámicos, una buena homogeneidad de la solución a escala molecular y un buen control de los parámetros experimentales, permitiendo la incorporación de una variedad de metales dopantes en la matriz cerámica de TiO_2 .^[5]

De lo anterior, los materiales nanoestructurados de TiO_2 han despertado mucho interés, debido a sus propiedades novedosas e inclusive superiores que los materiales tradicionales, ganando terreno en una amplia gama de aplicaciones catalíticas y fotocatalíticas.

La síntesis de óxidos metálicos por el método de sol-gel generalmente involucra la hidrólisis de un alcóxido metálico disuelto en un solvente orgánico con cantidades de agua controladas, y para catalizar la hidrólisis de la reacción se usa generalmente un ácido o una base (HCl , NH_4OH), etc.

La incorporación de iones de metales de transición a la estructura cristalina del TiO_2 altera la fotoreactividad debido a un cambio en el band gap del catalizador. Sin embargo, la fotoactividad de los catalizadores de TiO_2 dopados depende sustancialmente de la naturaleza del ión dopante, su concentración y el método de preparación utilizado.

Con lo anteriormente expuesto, se puede observar claramente que es necesario seguir con los esfuerzos para encontrar fotocatalizadores de TiO_2 dopados con metales que puedan ofrecer mejor actividad fotocatalítica, para llevar a cabo con éxito la obtención de fuentes de energías alternas al petróleo; energías limpias y renovables que nos permitan mantener nuestro entorno ecológico libre de contaminantes ambientales.

1.4 OBJETIVOS

Objetivo General:

- Sintetizar Nanopartículas de TiO_2 , dopadas con iones de Fe soportados NTC's.

Objetivos Específicos:

- Sintetizar nanopartículas de TiO_2 mediante el método de sol-gel a través de precursores metalorgánicos u organometálicos del tipo alcóxidos particularmente tetraisopropóxido de Titanio.
- Dopar los soles de TiO_2 con iones metálicos procedentes de acetyl acetato de hierro (0.25, 0.50, 0.75 y 1 % en masa).
- Sintetizar NTC's mediante el método de spray pirólisis a partir de metallocenos.
- Funcionalizar NTC's a partir de soluciones ácidas.
- Soportar las nanopartículas dopadas en Nanotubos de Carbono previamente funcionalizados.
- Tratar térmicamente los materiales obtenidos en un rango de temperaturas de 300 a 400 °C en intervalos de tiempo de 1 a 7 horas.

1.5 ALCANCES Y LIMITACIONES

Alcances:

El presente trabajo de investigación concentra sus esfuerzos en la síntesis de fotocatalizadores nanoparticulados de dióxido de titanio (TiO_2), dopados de iones metálicos, esto con la finalidad de lograr obtener un mayor espectro de absorción de la luz, buscando eficientar los procesos fotocatalíticos del (TiO_2) al degradar compuestos orgánico volátiles de aguas utilizadas en distintos procesos las cuales contengan en algún porcentaje productos tales como fármacos, hidrocarburos, pesticidas o algún contaminante del tipo COV's. Los iones metálicos empleados como dopantes del catalizador son de hierro (Fe^{3+}), obtenidos mediante un acetil acetato.

Dentro del trabajo se contemplan:

- La síntesis de nanopartículas de TiO_2
- La síntesis de nanopartículas de TiO_2 dopadas con Hierro (Fe^{3+})
- Funcionalización de nanotubos de Carbono
- Soportado de TiO_2 y TiO_2 / Fe en NTC's
- Tratamiento térmico de todas las muestras (24)

Limitaciones:

El actual estudio no contempla:

- Análisis Difracción de Rayos X (DRX).
- Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).
- Evaluación Fotocatalítica de los materiales sintetizados.

Se contempla la posterior caracterización y evaluación de las muestras sintetizadas en estudios subsecuentes, derivados de la presente investigación, las muestras quedan al resguardo del asesor y laboratorio de materiales.

1.6 IMPACTOS ESPERADOS Y VIABILIDAD

Impactos esperados:

Se espera que los materiales sintetizados en el presente trabajo de investigación, ayuden a la remoción de contaminantes del tipo (COV's) presentes en diversos tipos de aguas, estos contaminantes, se cree, están asociados a diversos daños a la salud y el medio ambiente.

Al sanear los diversos tipos de aguas, estas pueden ser reutilizadas en las industrias, utilizadas como riego en el sector agrario e inclusive usada como agua potable para uso humano, de forma similar, se espera que los materiales sintetizados logren una mayor eficiencia que los materiales comerciales utilizados en la industria para la remoción de contaminantes de sus aguas al igual que una disminución en sus costos por efectos de saneamientos y tratamientos de aguas.

Viabilidad:

La realización de las etapas, así como del proyecto en su totalidad, se logró en el tiempo previsto, ya que se lograron sintetizar:

- Los materiales fotocatalíticos a base de dióxido de titanio.
- La funcionalización de los nanotubos de carbono.
- El dopado del TiO_2 con iones metálicos de hierro Fe^{3+} .
- El soportado de los materiales fotocatalíticos simples y dopados en NTC's.
- Los tratamientos térmicos de las 24 muestras.

CAPÍTULO II

2.1 MARCO TEÓRICO

2.1.1 Procesos de oxidación avanzada:

El principal punto a tener en cuenta para que haya una eficiente remoción del contaminante, es saber y conocer la naturaleza del mismo. Para que la remoción sea efectiva, los tratamientos convencionales, muchas veces combinaban diferentes procesos, tales como lo son la oxidación química, la absorción, la osmosis inversa, la ultrafiltración y el tratamiento biológico.

Es por eso que los procesos de oxidación avanzada se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes debido a que involucran la generación y uso de especies transitorias con un elevado poder oxidante, como el radical hidroxilo ($\text{OH}^\bullet$). Este radical puede ser generado por varios medios y es altamente efectivo para la oxidación de la materia orgánica, en especial aquella que no es biodegradable. En la “tabla 1”, se mencionan algunos de los agentes oxidantes de mayor a menor potencial, en donde se encuentra el radical hidroxilo, antes mencionado.

Tabla 1. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.

ESPECIE $E_o(V, 25^\circ\text{C})$			
Flúor	3.03	Radical perhidroxilo	1.70
Radical hidroxilo	2.8	Permanganato	1.68
Oxígeno atómico	2.42	Dióxido de cloro	1.57
Ozono	2.07	Ácido hipocloroso	1.49
Peróxido de hidrogeno	1.78	Cloro	1.36

Actualmente los estudios se enfocan en la búsqueda de valores óptimos para los diferentes parámetros que afectan el proceso de oxidación: pH, temperatura, diseño del reactor, naturaleza, concentración del contaminante, y agentes oxidantes que puedan mejorar la reacción.

2.1.2 Clasificación de los POA's:

Los POA's se clasifican en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, en función de la utilización o no de radiaciones luminosas en el proceso. En la tabla 2 se indican unos de los más usados actualmente.

Tabla 2. Principales tecnologías de procesos de oxidación avanzada

Ozonización	Oxidación en agua sub/supercrítica
Ozono/ peróxido de hidrógeno	Fotólisis de ultravioleta de vacío (UVV)
Procesos Fenton	Ultravioleta/peróxido de hidrogeno
Oxidación electroquímica	Ultravioleta/ozono
Plasma no térmico	Fotólisis/Fenton
Ultrasonido	Fotocatálisis heterogénea

Una de las razones que han hecho que los POA's sean objeto de interés cada vez mayor, es la posibilidad de utilizar energía solar como fuente de fotones, con el consiguiente ahorro energético y las ventajas medioambientales que ello supone.

Por lo tanto, tienen un mayor interés los POA's fotoquímicos. En la tabla 3, se muestran algunos de los POA's, comparando los no fotoquímicos y los fotoquímicos, donde los de mayor interés actualmente son los últimos mencionados.

Tabla 3. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización con peróxido de hidrógeno	Fotólisis de agua en ultravioleta de vacío
Procesos Fenton	UV/H ₂ O ₂ •
Oxidación electroquímica	UV/O ₃
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	Fotón-Fenton y relacionados
Plasma no térmico	Fotocatálisis homogénea
Descarga electrohidráulica y ultrasonido	Fotocatálisis heterogénea

2.1.3 Ventajas e inconvenientes de los POA's fotoquímicos:

El objetivo principal de las POA's es tratar diferentes tipos de aguas residuales, principalmente aquellas que provienen de la producción de saborizantes, colorantes, fármacos o pesticidas, ya que estas se caracterizan por su dificultad para ser tratadas por métodos físicos y biológicos debido a sus propiedades recalcitrantes al ser moléculas de difícil degradación.

El interés de estos procesos puede estar en utilizarlos como tratamiento final de las aguas residuales después de que estas hayan sido conducidas de las plantas de tratamientos convencionales, pero también presentan ventajas y desventajas que se tienen que tomar en cuenta a la hora de seleccionar el tipo de proceso a utilizar, algunas se describen en la **tabla 4**.

Tabla 4. Ventajas e inconvenientes de los POA's fotoquímicos.

Ventajas	Desventajas
Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante.	El principal inconveniente de los POA's es su elevado costo por el uso de reactivos caros y/o elevado consumo energético.
No forman subproductos que requieran posterior procesamiento.	
Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.	La utilización de luz no artificial supone un determinado coste energético.
Aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz.	
Mejoran las calidades organolépticas del agua tratada.	
Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.	

2.1.4 Fotocatálisis heterogénea:

La fotocatálisis puede definirse como el “cambio en la velocidad de una reacción química o su iniciación bajo la acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de una sustancia que absorbe la luz y participa en la transformación química de los reactivos”. Cabe mencionar que el fotocatalizador no debe alterarse químicamente, debe permanecer intacto a pesar de que sí intervienen en la reacción química.

El proceso fotocatalítico se basa en la absorción de energía mediante un sólido, generalmente un semiconductor de banda ancha. En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones, sin que el fotocatalizador sufra cambios químicos.

La excitación puede ocurrir de dos formas:

- Por excitación directa de un conductor.
- Por excitación inicial de las moléculas.

La fotocatalisis heterogénea se ha considerado de gran uso, debido a que las reacciones que se necesitan para desarrollar el proceso tienen muchas ventajas en comparación con las otras tecnologías de tratamiento convencionales. Algunas de las ventajas pueden ser, que las reacciones se pueden desarrollar con el uso de luz solar, que es un recurso sostenible, tiene una velocidad de reacción rápida y un bajo consumo de energía, sus condiciones de reacción son más suaves que las de la catálisis térmica tradicional.

La fotocatalisis heterogénea se desarrolla en presencia de un semiconductor, el cual está compuesto por una estructura de banda de energía que tiene una banda de valencia de baja energía (VB) y una banda de conducción de alta energía (CB), y el espacio existente entre la banda de valencia y la banda de energía se denomina banda prohibida.

La fotocatalisis heterogénea pertenece a los tratamientos terciarios para la remediación de aguas residuales, este proceso fue descubierto por primera vez por **Fujishima y Honda en 1972**, durante la división de H_2O en una celda fotoelectroquímica, que se comprende de un electrodo de TiO_2 monocristalino.

Una gran desventaja para la aplicación del TiO_2 como fotocatalizador utilizando radiación solar es su limitada absorción de menos del 5% de su espectro. Esto es debido a su gran ancho de banda óptico que solo absorbe longitudes de onda menores a 400 nm. Sin embargo, se han realizado grandes esfuerzos para solucionar este problema.

Algunos investigadores desde hace mucho tiempo han mezclado óxido de titanio y óxido de hierro, generando un corrimiento de la absorción hacia las zonas de menor energía. ^[12] Así mismo, se ha reportado que el TiO_2 dopado con iones metálicos genera también una reducción del ancho de banda. ^[13] Además, este tipo dopaje metal-semiconductor, permite la transferencia de electrones del semiconductor al metal, que acelera la captura de los electrones por los oxidantes, reacción que suele ser más lenta que la captura de los huecos por los reductores.

Con el objetivo de mejorar las aplicaciones del TiO_2 se está trabajando intensamente en el dopado de este semiconductor. Con estos nuevos materiales se consiguen crear niveles de energía intermedios y puedan promover electrones absorbiendo fotones de menor energía. El objetivo final es lograr que el fotocatalizador sea activo a radiaciones de 400 a 600 nm, sin perder su actividad en el UV. ^{[14][15][16]}

Es importante destacar que el TiO_2 puro y estequiométrico presenta propiedades dieléctricas, pero si se varía su estequiometría generando vacancias de oxígeno, puede presentar propiedades semiconductoras de tipo n y puede ser usado como fotocatalizador. ^{[17][18]} Lo anterior es debido a que dichas vacancias de oxígeno son compensadas por la presencia de centros Ti^{3+} ; por lo tanto, puede considerarse que la banda de valencia está formada por solapamiento de los orbitales 2p del oxígeno mientras que la banda de conducción está constituida por los niveles T_{2g} de los cationes Ti^{4+} . Por otro lado, la posición energética de los niveles electrónicos del TiO_2 resulta adecuada para llevar a cabo reacciones de oxidación y reducción en presencia de H_2O y O_2 . ^[19]

En este sentido, las impurezas aportan una vacante, por lo que se les denomina aceptores (de electrones). Ahora bien, el espacio vacante no es un hueco como el formado antes con el salto de un electrón, sino que tiene un nivel energético ligeramente superior al de la banda de valencia (del orden de 0.01 eV) tal como lo muestra la **Figura 1**.

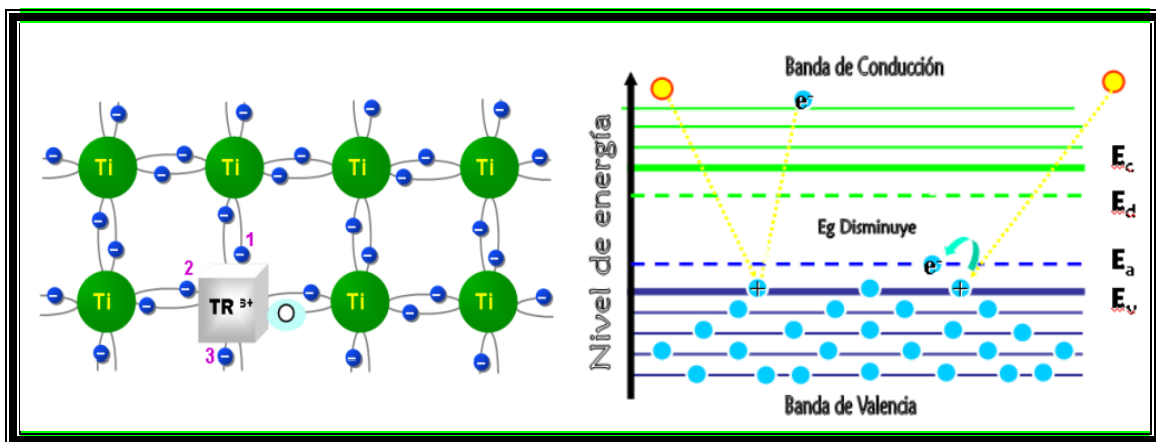


Fig. 1 Niveles de Energía, Bandas de Conducción y de Valencia

En este caso, los electrones saltarán a las vacantes con facilidad dejando huecos en la banda de valencia en mayor número que electrones en la banda de conducción, de modo que ahora son los huecos los portadores mayoritarios.^[20] Al igual que en el caso anterior, el incremento del número de huecos se ve compensado en cierta medida por la mayor probabilidad de recombinación.

En los últimos 10 años se ha desarrollado estudios de la nueva generación de TiO₂, el objetivo ha sido producir un fotocatalizador activo bajo la luz visible y UV, un semiconductor que pudiera absorber y hacer utilizable ambos espectros, UV (290-400 nm) y visible (400-700nm), de tal manera que la luz solar pudiera utilizarse en fotocatálisis con mayor eficiencia.^[21]

Una de las vías consiste en el dopaje del semiconductor con impurezas metálicas que introducen niveles energéticos permitidos entre las bandas de valencia y de conducción del TiO₂, reduciendo así la energía a superar para provocar la promoción de los electrones, a la vez que pueden actuar como trampas de electrones alargando el tiempo de vida de los huecos y mejorar la eficiencia de la separación de carga, con el fin de disminuir la recombinación electrón-hueco, para que una o ambas de estas especies puedan estar disponibles en el medio de reacción durante un periodo de tiempo mayor.

Evitar la recombinación del par electrón hueco constituye un área de investigación importante en fotocátalisis heterogénea y también para otras aplicaciones de semiconductores. La disminución de la recombinación se ha conseguido de diversas maneras: mediante iluminación periódica controlada, dando tiempo a que ocurran procesos limitantes de la velocidad antes de introducir más fotones en el sistema, a través de la degradación de compuestos orgánicos asistida electroquímicamente en la cual se extraen los electrones fotogenerados del TiO_2 mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo, aumentando de esta manera el tiempo de vida de los huecos.

Particularmente el dióxido de titanio presenta tres polimorfos a presión normal: anatasa, brookita y rutilo. Estos polimorfos carecen de toxicidad y poseen propiedades químicas, ópticas y eléctricas haciéndolos muy atractivos para diversas aplicaciones que abarcan diferentes sectores de la industria y de la tecnología avanzada. Sus aplicaciones industriales a gran escala engloban la manufactura de pigmentos, recubrimientos, plásticos, papel, fibras y textiles, tintas para impresión, refractarios, barnices, cemento blanco, cosméticos, etc.

El polimorfo anatasa, especialmente encuentra sus aplicaciones en áreas de alta tecnología como catálisis, donde actúa como soporte óptimo en catalizadores base para el hidrotratamiento de fracciones de petróleo; en electroquímica, como fotoelectrodo en celdas electrolíticas fotovoltaicas; ^[6] en electrónica como capacitores ultradelgados debido a su alta constante dieléctrica; en sensores de gas y humedad; ^{[5][7][9]} en recubrimientos, filtros ópticos guías de onda. ^{[5][8]}

Debido a sus propiedades semiconductoras, el TiO_2 en su fase anatasa ha sido ampliamente estudiado en su aplicación para tratamientos de aguas y aire en donde se utiliza la fotocátalisis heterogénea, ya que este material muestra su mayor fotoactividad en la región UV-visible. ^{[10][11]}

La eficiencia en estas dos últimas aplicaciones requiere que la fase anatasa se encuentre en forma de nanopartículas, por lo que es importante emplear un método de síntesis que nos permita obtener esta fase pura en escala nanométrica, tal es el caso del método sol-gel.

El método sol-gel está comprendido dentro de los métodos de química suave para la obtención de materiales inorgánicos avanzados de alta tecnología que incluyen películas delgadas, fibras, partículas, etc. Gracias a que el método permite una manipulación a nivel molecular de las diversas etapas de una reacción sol-gel, es posible sintetizar nuevos materiales de alta pureza controlando las características de la microestructura.

De manera general, el método sol-gel comprende dos etapas principales que son: la dispersión de partículas sólidas de tamaño coloidal (1 a 100 nm) en una fase líquida (formación de un sol) y la gelificación del sol; aunque se utiliza también otras variantes como son:

- Hidrólisis y condensación de un alcóxido, o bien, de los nitratos precursores, seguidos por un secado hipercrítico del gel.
- Hidrólisis y policondensación de los alcóxidos precursores, seguidos por un envejecimiento del gel y un secado en condiciones ambientales.

Las bondades del método sol-gel, permiten la síntesis de materiales cerámicos y semiconductores tales como el Dióxido de Titanio (TiO_2) a escala nanométrica, son relativamente económicos en comparación a otros procesos o métodos de obtención, de igual forma permiten un adecuado control de la transformación de sus fases y del crecimiento de cristalita indispensable para lograr un buen resultado durante la investigación del presente proyecto.

CAPÍTULO III

3.1 METODOLOGÍA

Para la obtención de los polvos de TiO_2 puro, fue utilizado primeramente como precursor: tetraisopropóxido de titanio $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, así como los siguientes reactivos químicos: isopropanol ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$), ácido acético (CH_3COOH) y metanol (CH_3OH); para la síntesis de los cerámicos de TiO_2 dopados con Hierro, fue utilizado el precursor metal-orgánico: acetilacetonato de Hierro ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$) o acac-Fe_3^+ como agente dopante.

Cabe hacer mención que todos los reactivos, empleados en el presente trabajo de investigación, contaban con una pureza igual o mayor al 97%. El material empleado como soporte de los polvos de TiO_2 puros y dopados, corresponde a nanotubos de carbono NTC's sintetizados, funcionalizados y caracterizados previamente por la Dra. Cecilia Mercado Zúñiga.

3.1.1 Síntesis de Nanotubos de Carbono

La síntesis de NTC se llevó a cabo en un reactor tubular CVD acoplado para la alimentación de precursores nebulizados. **La Fig. 2** muestra el reactor CVD utilizado para el crecimiento de NTC.

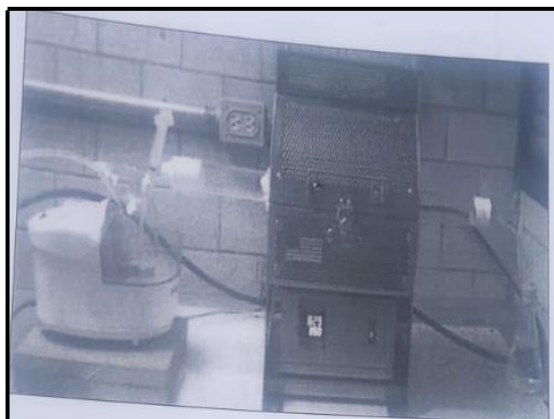


Fig. 2 Reactor CVD utilizado para el crecimiento de NTC

Una mezcla nebulizada de ferroceno ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$; Sigma-Aldrich, 98% de pureza) en tolueno (C_7H_8 ; Fermont, 99% de pureza) con una concentración de 1.34 g/ 30 ml, fue alimentada al reactor CVD con ayuda de un flujo de Ar (Infra, 99,999% pureza) de 855 ml/min durante 16 minutos. La presión dentro del reactor se controló con una columna de H_2O de 25.4 mm por arriba de la presión atmosférica.

La **Fig. 3** muestra el perfil de temperaturas del horno utilizado en el equipo de CVD para el crecimiento de NTC debido a que la temperatura varió en función de la longitud del horno, se establecieron tres zonas dentro del horno con una temperatura representativa para cada una de ellas.

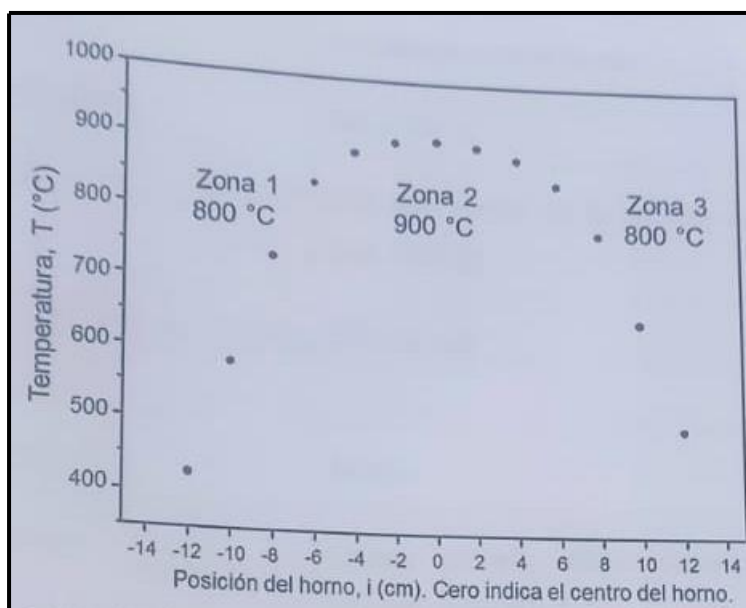


Fig. 3 Perfil de temperaturas del horno utilizando en el equipo CVD para el crecimiento de NTC

La mezcla precursora (ferroceno/tolueno) se descompone químicamente al entrar al reactor CVD que se encuentra entre 800 y 900°C (de acuerdo con el perfil de temperatura). Debido a la temperatura de evaporación de los precursores de ferroceno y tolueno (~175 y 110°C, respectivamente) y la posterior descomposición del ferroceno a 400°C para la formación de partículas catalíticas de Fe para dar lugar al crecimiento de NTC.

Con la finalidad de observar el efecto de la temperatura y de la naturaleza del sustrato, se hicieron crecer NTC sobre tres diferentes materiales: cuarzo amorfo con dimensiones de 10 mm X 10 mm X 1 mm, silicio orientado en el plano (111) con dimensiones de (3 mm X 3 mm X 0.5 mm) y zirconia policristalina de 5 mm de diámetro. Los cuales fueron colocados en una de las tres zonas de calentamiento ubicadas en el horno. **La tabla 5.** resume las condiciones de síntesis para el crecimiento de NTC.

Tabla 5. Variables y condiciones de síntesis

Variable	Condiciones de síntesis
Temperatura	800 y 900° C
Presión	25.4 mm arriba de la presión atmosférica (564 mmHg)
Flujo del gas de arrastre (Ar)	855 ml/min
Tiempo	16 min
Sustratos	Cuarzo amorfo, silicio monocristalino y zirconia policristalina.

La **Fig. 4** muestra el esquema de la ubicación de los sustratos en diferentes zonas del horno.

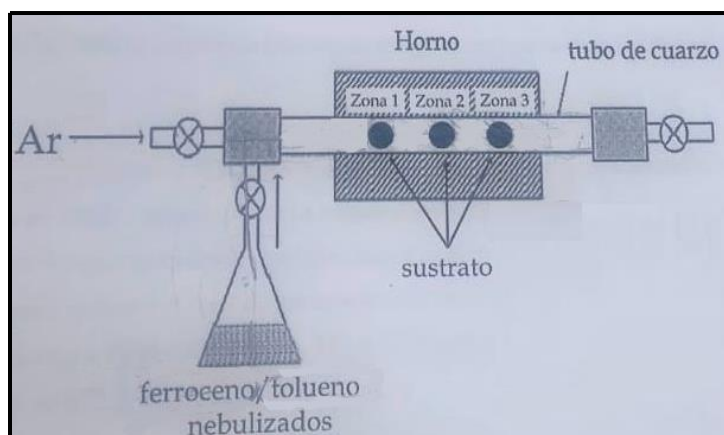


Fig. 4 Esquema de la ubicación de los sustratos en las diferentes zonas del horno

Puesto que los NTC se crecieron sobre sustratos de longitudes pequeñas, la cantidad de NTC quedó limitada al área de los mismos. Para poder producir suficiente cantidad de NTC para las siguientes etapas de la investigación (incorporación de nanopartículas metálicas y evaluación de propiedades), fue necesario utilizar las paredes internas del reactor de cuarzo como sustrato debido a la mayor área disponible. Esto es, en cada marcha de síntesis, se puede aprovechar el área interna del reactor y los NTC pueden ser recogidos directamente de sus paredes internas. Para ello se debe considerar el impacto que tiene el perfil de las temperaturas y la variación de la concentración de los precursores a lo largo del reactor sobre las características de los NTC. Así entonces, se tomaron los NTC producidos sobre la superficie interna del reactor en la longitud comprendida entre la parte central del reactor de cuarzo hacia el extremo de la salida de gases (zona 2 y 3), eso es, en el intervalo de temperaturas entre 900 y 800°C con lo cual se llegan a obtener hasta 0.6 g de NTC por marcha de síntesis.

3.1.1 Funcionalización de los NTC

La mitad de los NTC obtenidos por el proceso de CVD se sometieron a un tratamiento de oxidación con una mezcla de ácidos con la finalidad de generar grupos funcionales en su superficie. **La tabla 6**, muestra la relación de los reactivos utilizados para la funcionalización de NTC. La mezcla de ácidos y NTC se sometieron a un proceso ultrasónico con una frecuencia de 42kHz durante 15 min a temperatura ambiente. Al término de este tiempo se lavaron con agua bidestilada repetidamente y se filtraron al vacío utilizando un filtro de teflón para remover el total de los remanentes de la mezcla ácida.

Tabla 6 Relación de reactivos utilizados para la funcionalización de NTC.

Reactivo	Cantidad (ml)
H ₂ O bidestilada	450
H ₂ SO ₄	27
HNO ₃	9

La mezcla de ácidos sobre los NTC's (Funcionalización) se realizó con la finalidad de poder lograr sitios de anclaje para el fotocatalizador.

La **Figura 5** muestra un esquema de las diferentes etapas de la metodología experimental que se utilizó en el desarrollo del presente estudio.

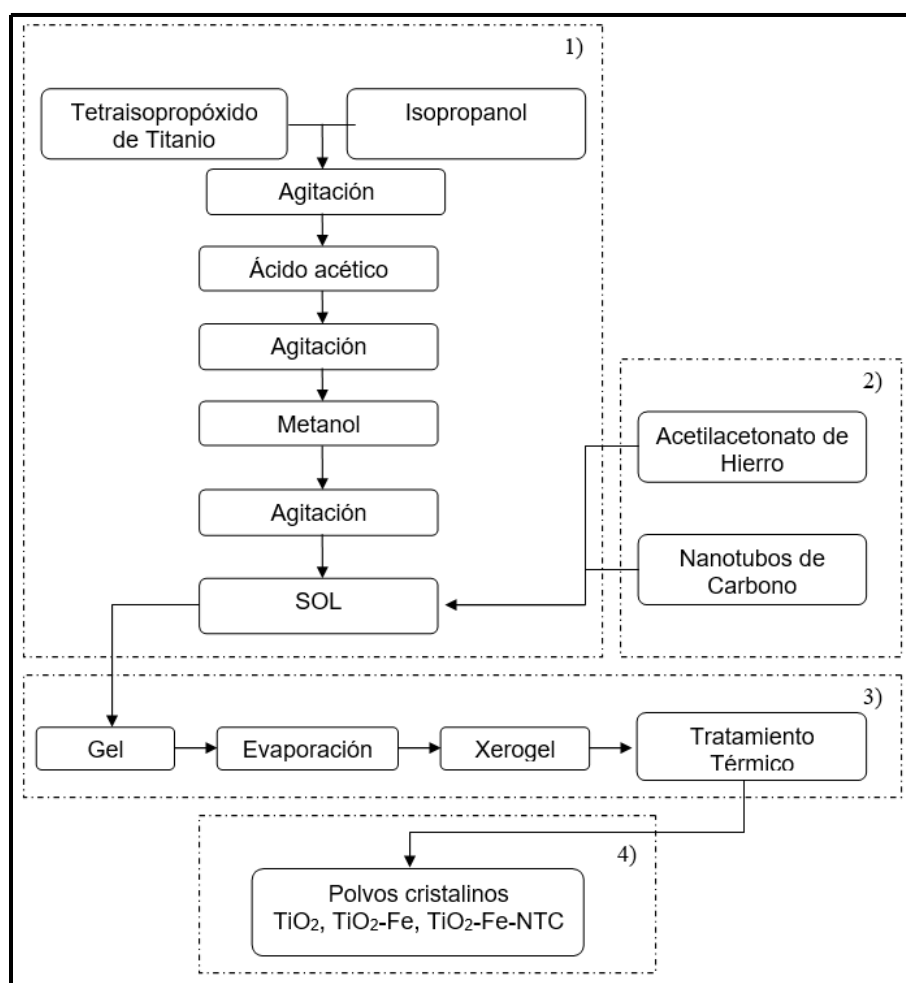


Figura 5. Esquema general de las etapas del procedimiento de síntesis de polvos de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ y $\text{TiO}_2\text{-Fe-NTC}$.

3.1.3 Síntesis de nanopartículas de TiO_2

La **etapa 1** consiste en la obtención del **sol**, el cual se logra a través de las mezclas del precursor con los diferentes reactivos químicos mencionados con anterioridad en el presente trabajo.

Durante esta etapa, el primer paso consiste en mezclar el tetraisopropóxido de titanio con una cantidad adecuada de isopropanol. Esta mezcla se agita por algunos minutos hasta obtener una mezcla homogénea; en esta parte se debe de tener mucho cuidado ya que el tetraisopropóxido de titanio es una sustancia muy reactiva, a continuación se adiciona lentamente sobre las paredes internas del vaso de precipitado una cantidad apropiada de ácido acético como estabilizante, buscando mantener la mezcla con un pH bajo ya que en diversos reportes se menciona que la acidez de la mezcla, contribuye a la formación de cristalitas de menor tamaño, pasado 15 minutos de agitación, se agrega metanol y se mantiene en agitación durante media hora, con el objeto de obtener un “sol” transparente y estable.

3.1.4 Dopado de nanopartículas de TiO₂ con iones Fe³⁺

La etapa 2 consiste en realizar la mezcla con iones dopantes, adicionando un precursor metal-orgánico al sol: acac-Fe ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$) a diferentes concentraciones, manteniendo una agitación continua con el fin de incorporar totalmente el precursor de Fe y así obtener una mezcla homogénea.

El dopado realizado en esta fase experimental, obedeció a diferentes porcentajes (0.25, 0.50, 0.75, y 1%) con la finalidad de; en un futuro trabajo, evaluar la actividad fotocatalítica y determinar la efectividad que presenten ante la degradación de (COV's) así como, la velocidad de degradación que presenten los materiales sintetizados a diferentes porcentajes de dopado y soportado.

Una vez concluida la preparación del **sol**, se procede a la etapa 3, donde mediante un tiempo de reposo con duración de una hora, el sol transforma en un **gel** húmedo. La apariencia física se mantuvo transparente. Después de obtenido el **gel** húmedo, es sometido a un proceso de secado con una duración de 24 h, a una temperatura controlada de 90-100 °C, con el fin de eliminar disolventes presentes en el material y así obtener el xerogel.

El *xerogel* o gel seco, es llevado a un proceso de molienda manual en un mortero de ágata para homogenizar los aglomerados de los cristales, y posteriormente es sometido a un tratamiento térmico a (250, 300, 350 y 400) °C durante (1, 3, 5 y 7) horas en cada uno de los materiales, para promover la densificación y cristalinidad del material.

Finalmente, en **la etapa 4** se obtienen los sistemas de TiO₂ puro, TiO₂ dopados con iones de Fe y TiO₂ dopados con Fe y soportados en NTC's. Los materiales producidos en este estudio son presentados en la **Tabla 7** en la sección de "Resultados".

CAPÍTULO IV

4.1 RESULTADOS

La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos de las muestras sintetizadas y tratadas térmicamente, de polvos nanoestructurados de TiO_2 puros, TiO_2 dopados a diferentes porcentajes, así como los de TiO_2 dopados y soportados en NTC's.

Tabla 7 Resultados de síntesis

No.	Material	T(°C)	No.	Material	T(°C)
1	TiO_2	250	13	TiO_2 -0.25% Fe	350
2	TiO_2	300	14	TiO_2 -0.50% Fe	350
3	TiO_2	350	15	TiO_2 -0.75% Fe	350
4	TiO_2	400	16	TiO_2 -1% Fe	350
5	TiO_2 -0.25% Fe	250	17	TiO_2 -0.25% Fe	400
6	TiO_2 -0.50% Fe	250	18	TiO_2 -0.50% Fe	400
7	TiO_2 -0.75% Fe	250	19	TiO_2 -0.75% Fe	400
8	TiO_2 -1% Fe	250	20	TiO_2 -1% Fe	400
9	TiO_2 -0.25% Fe	300	21	TiO_2 -1% Fe/NTC	250
10	TiO_2 -0.50% Fe	300	22	TiO_2 -1% Fe/NTC	300
11	TiO_2 -0.75% Fe	300	23	TiO_2 -1% Fe/NTC	350
12	TiO_2 -1% Fe	300	24	TiO_2 -1% Fe/NTC	400

La **tabla 7** Muestra los materiales que fueron sintetizados durante el presente proyecto de investigación.

4.2 CONCLUSIONES

El método sol-gel empleado permitió la obtención de nanopartículas de TiO_2 de acuerdo a los artículos revisados en esta investigación, de igual forma es posible el dopado de iones metálicos a diferentes concentraciones, así como el soportado en nanotubos de carbono, los tratamientos térmicos son necesarios debido a que el material obtenido posterior al secado cuenta con una estructura cristalina amorfa, las temperaturas de los tratamientos permiten la transformación a una estructura cristalina, la fase fotocatalítica del dióxido de titanio tiene por nombre anatasa y de acuerdo al método de síntesis empleado en este trabajo (sol-gel) y con los reactivos implementados, se presenta a partir de una temperatura de tratamiento superior a los 300 °C.

4.3 OBSERVACIONES

El presente trabajo conto con ciertas limitaciones debido a la complejidad de encontrar los reactivos para la síntesis y los largos tiempos que los proveedores tardaban en entregar el material requerido, debido a los permisos de importación; otra limitación se derivó de la necesidad de realizar tratamientos térmicos al material sintetizado, contando solamente con un horno para tratamientos térmicos, quedando sujetos a la disponibilidad del equipo.

4.4 RECOMENDACIONES

Se recomienda someter las muestras sintetizadas a diferentes técnicas de caracterización tales como MEB, MET, DRX y Adsorción de nitrógeno, con la finalidad de determinar los tiempos y temperaturas idóneos y así poder identificar cuáles de las muestras presentan mejores parámetros en cuanto a área superficial, actividad fotocatalítica y velocidad de degradación o descomposición en componentes orgánico volátiles (COV's).

4.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Y.Z. Yang, C. H. Chang, H. Idriss. Photocatalytic Production of Hydrogen from Ethanol over M/TiO₂ Catalyst. Applied. CatalysisB: Environmental 67 (2006): 217-222.
- [2] Ando, Yasutaka, Shogo Tobe, and Hirokazu Tahara. "Photo-catalytic TiO₂ film deposition by atmospheric TPCVD." Vacuum 80.11-12 (2006): 1278-1283.
- [3] Byun C, Jang JW, Kim IT, Hong KS, Lee BW. Anatase-to-rutile transition of titania thin films prepared by MOCVD. Mater Res Bull: 32, (1997): 431–440.
- [4] G Carta, G Rossetto, P Zanella, S Battaini, S Sitran, P Guerriero, G Cavinato, L Armelao, E Tondello. Synthesis and characterization of metal oxide multilayers obtained via MOCVD as protective coatings of graphite against oxidation. Surface and Coatings Technology, 160 (2-3) (2002): 124-131.
- [5] Bernasik, A., Radecka, M., Rekas, M. y Sloma, M. "Applied Surface Science" 65/66 (1993): 240.
- [6] Berger, H., Tang, H. y Lévy F. "Journal of Crystal Growth" 130 (1993): 108.
- [7] Bersani, D., Antonioli, G., Lucci, P. y López, T. "Materials Science Forum", 87 (1997): 239.
- [8] Schrauzer, G. and Guth, T. "Journal of the American Chemical Society", 99 (1997): 7189
- [9] Zakrsewska, K., Radecka, M. y Rekas, M. "Thin Solid Films", 310 (1997): 161.

- [10] Blake, M. NREL/TP-510-31319. Nat. Renew (2001) Energy Lab. Golden, Co.
- [11] Ollis, D. F. y H. Al-Ekabi (eds.). "Photocatalytic purification and treatment of water and air" (1993).. Elsevier, Amsterdam, pp. 375-386.
- [12] D. Mahnemann, D. Bockelmann, M. Hilgendorff, D. Wiechgrebe, R. Goslich, D. Ollis y Ekabi (eds) "Elsevier Science" Publishers, Amsterdam, (2004).
- [13] M. Veselý, M. Ceppan, V. Brezová y L. Lapčík, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 61, 399, (2011).
- [14] C. Sichel, M. de Cara, J. Tello, J. Blanco, P. Fernández-Ibáñez. Solar photocatalytic disinfection of agricultural pathogenic fungi: Fusarium species. Applied Catalysis B: Environmental 74 (2007) 152-160.
- [15] C. Adán, A. Bahamonde, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias. Structure and activity of nanosized iron-doped anatase TiO₂ catalysts for phenol photocatalytic degradation. Applied Catalysis B: Environmental 72 (2007) 11-17.
- [16] Mst. S. Nahar, K. Hasegawa, S. Kagaya. "Photocatalytic degradation of phenol by visible light-responsive iron-doped TiO₂ and spontaneous sedimentation of the TiO₂ particles". Chemosphere 65 (2006) 1976-1982.
- [17] Aurian-Blajeni, M. Halmann, J. Manassen, J. "Solar Energy", (1980) 25, 165.
- [18] J. Livage, Mater. Res. Soc. "Symp. Proc"., (1986) 73, 717.

[19] .M. R. Hoffman, S. T. Martin, W. Choi, D. Bahnemann, Chem. Rev., 69 (1995) 95.

[20] Kisch H., Macyk W. "Química del Estado Sólido" Mc Graw Hill. 2da edición, 120-122. México D.F. (1999).

[21] Emeline A., Kuznetsov V., Rybchuck V., Serpone N., 2008. Visible LightActive Titania Photocatalysts: The case of N-Doped TiO₂-Properties and some Fundamental Issues Review : International Journal of Photoenergy, 1-19