



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRIA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO PREPARADO MEDIANTE
EL PROCESO SOL-GEL EMPLEANDO METANOL COMO SOLVENTE**

Que para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta
Ramírez Segura Nadia Edith
G19073010
No. CVU: 1005243

Director de Tesis
Dr. Ricardo García Alamilla
No. CVU: 121661

Co-director de Tesis
Dr. Edgar Moctezuma Velázquez



Cd. Madero, Tam. **16 de diciembre de 2021**

OFICIO No. : U.194/21
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE
IMPRESIÓN DE TESIS

C. NADIA EDITH RAMÍREZ SEGURA
No. DE CONTROL G19073010
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

“SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO PREPARADO MEDIANTE EL PROCESO SOL-GEL EMPLEANDO METANOL COMO SOLVENTE”

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DR.	RICARDO GARCÍA ALAMILLA
SECRETARIO:	DR.	EDGAR MOCTEZUMA VELÁZQUEZ
VOCAL:	DRA.	ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
SUPLENTE:	DR.	JOSÉ AARÓN MELO BANDA
DIRECTOR DE TESIS:	DR.	RICARDO GARCÍA ALAMILLA
CO-DIRECTOR:	DR.	EDGAR MOCTEZUMA VELÁZQUEZ

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica
"Por mi patria y por mi bien"

MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
MACG 'jar'



DEDICATORIA

A mi Padre Celestial, a mis padres Armando y Carmen, a mi hermano Edgar, que son mi fortaleza, mi guía e inspiración a lo largo de mi vida y que siempre han trazado el camino para poder llegar a este punto de mi preparación secular, que, con su amor genuino, ejemplo, dedicación y palabras de aliento siempre me han sostenido en momentos de adversidad para que yo nunca me dé por vencida aun cuando todo sea complicado.

RECONOCIMIENTOS

Las palabras son cortas para realizar un especial reconocimiento al Tecnológico Nacional de México, el Instituto Tecnológico de Cd. Madero y al Centro de Investigación en Petroquímica por su excelente labor de forjar profesionistas en el área de investigación y compartir sus conocimientos adquiridos a lo largo de su trayectoria educativa.

A la División de Estudios de Posgrado e Investigación del ITCM.

A mis asesores el Dr. Ricardo García Alamilla y el Dr. Edgar Moctezuma que en base a su experiencia profesional en investigación me fortalecen y enriquecen mi crecimiento personal, académico y profesional.

A mi tutora la Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre que siempre ha velado por mi crecimiento profesional y el apoyo que siempre me ha brindado.

A todos los docentes investigadores que me impartieron materias y compartieron sus conocimientos conmigo.

A los coordinadores que me apoyaron en estos dos años, y me acompañaron en el proceso educativo de la institución de acuerdo a su filosofía y modelo pedagógico.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado a través de la beca No. 1005243.

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Tecnológico de Cd. Madero por el proyecto titulado “Síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio preparado mediante el proceso sol-gel empleando metanol como solvente”.

A las instituciones que permitieron realizar las caracterizaciones analíticas para la realización de este trabajo:

A los laboratorios del Instituto Tecnológico de Cd. Madero y al Centro de investigación en Petroquímica por las facilidades otorgadas para realizar las técnicas de caracterización de análisis TGA-DSC, análisis de FTIR, Titulación potenciométrica con n-BTA y Actividad fotocatalítica. En especial a los doctores José Luis Rivera Armenta, M.C.I Hugo Alberto Velasco Ocejo, Ricardo García Alamilla por sus atenciones para llevar a cabo estas técnicas de caracterización.

Al Dr. Benjamín Portales Martínez del Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía, quien realizó los análisis de Difracción de Rayos X.

Al Dr. Edgar Moctezuma Velázquez y la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, quien realizó los análisis de Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-vis.

A mis amigos y compañeros que siempre fueron un apoyo incondicional para mí a lo largo de esta meta secular trazada.

ÍNDICE GENERAL

Resumen	1
Abstract	2
Introducción	3
Justificación	5
Objetivos	6
Objetivo general	6
Objetivo específicos	6
1. Antecedentes	7
1.1 Aspectos generales del dióxido de titanio (TiO ₂)	7
1.1.1 Aplicaciones del dióxido de titanio (TiO ₂)	8
1.1.2 Band Gap	8
1.2 Método Sol-gel	9
1.3 Etapas del método sol-gel de precursores de alcóxido	10
1.3.1 Mezcla entre precursor y solvente (coloide)	10
1.3.2 Reacciones de hidrolisis y condensación.	10
1.3.3 Gelificación	10
1.3.4 Envejecimiento del gel.	11
1.3.5 Secado	11
1.3.6 Calcinación	11
1.4 Fotocatálisis Heterogénea	12
1.4.1 Proceso fotocatalítico de dióxido de titanio	13
1.4.2 Modificación del dióxido de titanio	14
1.5 Degradación de azul de metileno (Molécula modelo)	20
2. Desarrollo Experimental	21
2.1 Materiales	21
2.2 Metodología de síntesis por el método sol-gel	21
2.2.1 Síntesis de preparación de nanopartículas de dióxido de titanio	21

2.2.2 Síntesis de dióxido de titanio modificado	23
2.3 Caracterización de los materiales	25
2.3.1 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	25
2.3.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)	26
2.3.3 Difracción de Rayos X (DRX)	27
2.3.4 Titulación potenciométrica con n-butilamina	28
2.3.5 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-vis (ERD UV-vis)	29
2.3.6 Actividad foto-catalítica con luz ultravioleta	31
2.3.7 Actividad foto-catalítica con luz solar	33
2.3.8 Actividad foto-catalítica con colector solar	35
3. Discusión de resultados	36
3.1 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	36
3.2 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)	42
3.3 Difracción de rayos X (DRX)	48
3.4 Titulación potenciométrica con n-butilamina	54
3.5 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-vis (ERD UV-vis)	59
3.6 Decoloración por fotocatalisis	64
3.5.1 Curva de calibración de azul de metileno	64
3.5.2 Fotólisis	65
3.5.3 Actividad fotocatalítica con luz ultravioleta	66
3.5.4 Actividad fotocatalítica con luz solar	74
3.5.5 Actividad fotocatalítica con colector parabólico solar	79
4. Conclusiones	85
Referencias bibliográficas	87
Anexos	98
Anexo A. Participación de congreso y publicación de extenso del presente trabajo de investigación.	98
Anexo B. Dilución de concentración	100
Anexo C. La constante de velocidad de reacción (k)	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1.1	Estructura cristalina de TiO ₂	7
1.2	Método sol-gel	9
1.3	Esquema de proceso de fotocatalisis heterogénea	14
1.4	Estructura del colorante Azul de metileno	20
2.1	Método de preparación de los materiales	22
2.2	Síntesis de nanopartículas de TiO ₂ por el método sol-gel	23
2.3	Método de impregnación del material TP2-500	24
2.4	Preparación de nanopartículas de TiO ₂ modificado con Fe y P	25
2.5	Dispositivo empleado para medir la actividad fotocatalítica con luz UV	32
2.6	Esquema de sistema de reacción usando luz solar	34
2.7	Actividad fotocatalítica con colector solar	35
3.1	Análisis TGA-DSC del material T500	36
3.2	Análisis TGA-DSC del material TFe1-500	38
3.3	Análisis TGA-DSC del material TP2-500	39
3.4	Análisis TGA-DSC del material TP2Fe1-500	40
3.5	Análisis TGA para los materiales T500, TFe1-500, TP2-500 y TP2Fe1-500	41
3.6	Espectro de FTIR del material T450	42
3.7	Espectro de FTIR del material T500	43
3.8	Espectro de FTIR del material TFe1-500	44
3.9	Espectro de FTIR del material TP2-500	45
3.10	Espectro de FTIR del material TP2Fe1-500	46
3.11	Espectros de FTIR para los materiales T450, T500, TFe1-500, TP2-500 y TP2Fe1-500	47
3.12	Patrón de difracción de rayos X para el material T500	48
3.13	Patrón de difracción de rayos X para el material TFe1-500	49
3.14	Patrón de difracción de rayos X para el material TP2-500	50
3.15	Patrón de difracción de rayos X para el material TP2Fe1-500	51
3.16	Patrones de difracción de rayos X para los materiales T500, TFe1-500, TP2-500 y TP2Fe1-500	53
3.17	Perfil de neutralización del material T500	54
3.18	Perfil de neutralización del material TFe1-500	55
3.19	Perfil de neutralización del material TP2-500	56
3.20	Perfil de neutralización del material TP2Fe1-500	57
3.21	Perfiles de neutralización de los materiales sólidos ácidos T500, TFe1-500, TP2-500 y TP2Fe1-500	58
3.22	Espectro de reflectancia difusa UV-vis del material T500	59
3.23	Espectro de reflectancia difusa UV-vis del material TFe1-500	60
3.24	Espectro de reflectancia difusa UV-vis del material TP2-500	61
3.25	Espectro de reflectancia difusa UV-vis del material TP2Fe1-500	62

3.26	Espectros de reflectancia difusa UV-vis de los materiales T500, TFe1-500, TP2-500 y TP2Fe1-500	63
3.27	Curva de calibración y coeficiente de correlación de azul de metileno	65
3.28	Perfil de decoloración del fotólisis del colorante AM en luz UV	66
3.29	Perfil de decoloración de AM con el fotocatalizador T500 en luz UV	67
3.30	Perfil de decoloración de AM con el fotocatalizador TFe1-500 en luz UV	68
3.31	Perfil de decoloración de AM con el fotocatalizador TP2-500 en luz UV	69
3.32	Perfil de decoloración de AM con el fotocatalizador TP2Fe1-500 en luz UV	70
3.33	Perfiles de decoloración de AM con los fotocatalizadores T500, TFe1-500, TP2-500 y TP2Fe1-500 en luz UV	71
3.34	Espectros de absorbancia UV-vis de los materiales T500, TFe1-500, TP2-500 y TP2Fe1-500 en luz UV	73
3.35	Perfil de decoloración del AM con el fotocatalizador TP2-500 en luz solar	74
3.36	Perfil de decoloración del AM con el fotocatalizador TP2Fe1-500 en luz solar	75
3.37	Perfiles de decoloración del AM con los fotocatalizadores TP2-500 y TP2Fe1-500 en luz solar	76
3.38	Espectros de absorbancia UV-vis de los materiales TP2-500 y TP2Fe1-500 en luz solar	78
3.39	Perfil de decoloración del AM con el fotocatalizador TP2-500 en colector parabólico solar	79
3.40	Perfil de decoloración del AM con el fotocatalizador TP2Fe1-500 en colector parabólico solar	80
3.41	Perfiles de decoloración del AM con los fotocatalizadores TP2-500 y TP2Fe1-500 en colector parabólico solar	82
3.42	Espectros de absorbancia UV-vis de los materiales TP2-500 y TP2Fe1-500 en colector parabólico solar	84

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
2.1	Rangos de acidez en la titulación potenciométrica	28
3.1	Distribución de sitios ácidos en óxido de titanio puro y modificado	59
3.2	Decoloración de azul de metileno en presencia de los materiales T500, TFe1-500, TP2-500 y TP2Fe1-500 en luz UV	72
3.3	Decoloración de azul de metileno en presencia de los materiales TP2-500 y TP2Fe1-500 en luz solar	77
3.4	Decoloración de azul de metileno en presencia de los materiales TP2-500 y TP2Fe1-500 en colector parabólico solar	83

Resumen

Este trabajo en particular se enfoca en la búsqueda de un material foto-catalítico capaz de emplear luz UV y solar como medio de activación. Se presenta la síntesis de dióxido de titanio (TiO_2) puro, se preparó vía sol-gel empleando el butóxido de titanio IV ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$) como material precursor, controlando el $\text{pH}=1$ con ácido clorhídrico (HCl) y metanol como solvente; el cual fue modificado con ácido fosfórico (H_3PO_4) y/o nitrato férrico noahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) para depositar posteriormente en el xerogel obtenido una concentración 2 % en peso de fósforo y/o 1 % en peso de hierro, los materiales se calcinaron en un rango de temperatura de 400 a 500 °C. La caracterización de los fotocatalizadores se realizó por Termogravimetría (**TGA**)-Análisis Térmico Diferencial de Barrido (**DSC**), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (**FT-IR**), Difracción de rayos X (**DRX**) y Titulación Potenciométrica con n-butilamina. La fotoactividad de los materiales se evaluó en la decoloración fotocatalítica del colorante azul de metileno en una concentración de 15 ppm en presencia de luz UV y solar. La concentración de catalizador usado en cada prueba fue de 0.6 g/L. La reacción se efectuó a temperatura ambiente y usando un volumen total de 2 L.

Abstract

This particular work focuses on the search for a photocatalytic material capable of using solar and ultraviolet light as an activation medium. The synthesis of pure titanium dioxide (TiO_2) is presented, it was prepared via sol-gel using titanium IV butoxide ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$) as precursor material, controlling it $\text{pH} = 1$ with hydrochloric acid (HCl) and using methanol as a solvent; which was modified with phosphoric acid (H_3PO_4) and/or ferric nitrate nonahydrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) to subsequently deposit in the obtained xerogel a concentration of 2 % by weight of phosphorus and/or 1 % by weight of iron, these materials were calcined in a temperature range of 400 to 500 °C. The characterization of the photocatalysts was carried out by Thermogravimetry (**TGA**)-Differential Scanning Thermal Analysis (**DSC**), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (**FT-IR**), X-ray Diffraction (**XRD**) and Potentiometric Titration with n-butylamine. The photoactivity of the materials was evaluated on the photocatalytic discoloration of the methylene blue dye at a concentration of 15 ppm in the presence of UV and sunlight. The catalyst concentration used in each test was 0.6 g/L. The reaction was carried out at ambient temperature and using a total volume of 2 L.

Introducción

El calentamiento global y los altos índices de contaminación registrados en nuestro país y en el mundo entero han motivado que en la actualidad gran parte de las investigaciones científicas busquen alternativas para disminuir el índice de contaminación en aire como en aguas. Una de las principales fuentes de contaminación del agua es la industria textil donde los principales contaminantes presentes son metales pesados, sólidos suspendidos, aceites minerales, plaguicidas, compuestos orgánicos, entre otros; presentando una alta alcalinidad, olor y fuerte coloración, provocando un fuerte impacto ambiental entre la flora y la fauna. Para disminuir el impacto ambiental ocasionado por este tipo de contaminantes, se ha empleado al TiO_2 desde hace varios años para diversas aplicaciones ambientales como son la recolección de energía solar, dispositivos de almacenamiento de energía, entre otros^[1].

Existen varios métodos de preparación de TiO_2 , entre ellos los de carácter polimérico como el método de Pechini o el método sol-gel, en este último, es de vital importancia la forma de preparación, solvente, catalizador de hidrólisis, pH, temperatura y tiempo de añejamiento. En el tratamiento de efluentes mediante POA (Procesos de Oxidación Avanzada), en particular mediante fotocatalisis heterogénea, se degradan contaminantes orgánicos recalcitrantes a la degradación empleando los métodos tradicionales de tratamiento de efluentes, las reacciones se llevan tradicionalmente en presencia de luz UV.

En el área de catálisis heterogénea, el dióxido de titanio (TiO_2) es utilizado por sus propiedades eléctricas y ópticas, presentando buena estabilidad de estructura química, biocompatibilidad, resistencia a la foto-corrosión, gran poder oxidante, no es tóxico y tiene gran disponibilidad comercial. El TiO_2 presenta tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita. La fase anatasa presenta energía de banda prohibida de 3.2 eV y la fase rutilo presenta una energía de banda prohibida de 3.0 eV. La fase brookita es la estructura menos estudiada por la dificultad que presenta para sintetizarla en forma pura. De acuerdo a diversos estudios se conoce que la fase anatasa es la más utilizada ya que presenta una mayor actividad fotocatalítica.

Recientemente se ha reportado la preparación por el método sol-gel de TiO_2 empleando metanol como solvente y controlando el pH en un rango de 1 a 8 abriendo la posibilidad de

utilizar luz visible en las reacciones fotocatalíticas, se conoce que dependiendo del valor del band gap del material usado como catalizador, esto es, de la energía de activación del sólido es posible usar al dióxido de titanio empleando luz visible. Mediante la síntesis sol-gel que se ha reportado recientemente que sintetizando a pH 1 se obtiene TiO_2 con el valor de band gap menor a 3 eV lo que le confiere ser activo en presencia de luz visible siendo efectivo en la degradación de azul de Metileno^[1].

En base a los estudios realizados en catálisis heterogénea usando el dióxido de titanio como catalizador para la degradación de los colorantes textiles disueltos en efluentes es una opción viable al utilizar una fuente de energía natural como la luz solar.

Justificación

Los factores claves que afectan la naturaleza final de las nanopartículas de TiO_2 son el pH y el solvente empleado en la síntesis, los cuales controlan las propiedades fisicoquímicas finales del material como es el tamaño de partícula, la morfología y el band gap.

Se ha observado, que el valor del band gap de un fotocatalizador es de suma importancia para la degradación fotocatalítica de moléculas orgánicas. La dependencia de una absorbancia mayor a 400 nm, preservando fase anatasa y el band gap menor de 3 eV, ayuda a la optimización de las condiciones de operación en las reacciones fotocatalíticas y permiten utilizar luz visible además de llevar la degradación de colorantes en corto tiempo.

La mejora de las propiedades fisicoquímicas del TiO_2 como son el band gap, hace de él un material con un gran potencial para ser usado empleando luz visible y/o solar.

Objetivos

Objetivo general

Sintetizar dióxido de titanio por el método sol-gel controlando el pH=1 y determinar el efecto de las variables de síntesis en la actividad fotocatalítica de los óxidos de Fe-Ti-P en la degradación de un compuesto orgánico modelo.

Objetivo específicos

1. Analizar la bibliografía referente al tema de estudio
2. Recibir la capacitación sobre el manejo de los equipos.
3. Sintetizar dióxido de titanio mediante el método sol-gel de acuerdo a la metodología propuesta por Anu K. John y Shiny Palaty controlando el pH=1 y empleando metanol como solvente.
4. Caracterizar el material por las técnicas TGA-DSC, FTIR, DRX, Titulación Potenciométrica con n-butilamina y actividad fotocatalítica en presencia de luz UV y solar.

1. Antecedentes

1.1 Aspectos generales del dióxido de titanio (TiO₂)

El dióxido de titanio (TiO₂) es un material excelente debido a sus propiedades excepcionales y aplicaciones versátiles. Las características especiales del TiO₂ incluyen estabilidad en la estructura química, biocompatibilidad, no es tóxico y tiene buena disponibilidad comercial junto con sus propiedades físicas, ópticas y eléctricas únicas. El dióxido de titanio (TiO₂) es un material semiconductor y usado como fotocatalizador. El TiO₂ existe en tres tipos de fases, incluyendo anatasa, rutilo y brookita. La geometría cristalina de anatasa, rutilo y brookita son bipirámide tetragonal, prismática tetragonal y ortorrómbica respectivamente^[2-5], como se ilustra en la figura 1.1.

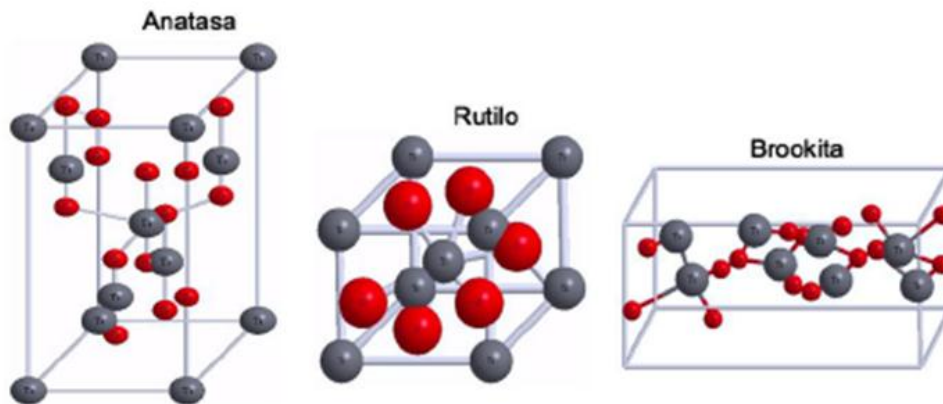


Figura 1.1 Estructura cristalina de TiO₂^[6].

No obstante, la anatasa es la fase más usada en la catálisis heterogénea. Por esta razón, es importante controlar la transición de fases en el dióxido de titanio. Se ha reportado que la fase rutilo es más estable en tamaño microscópico, mientras que la estructura de la anatasa es termodinámicamente más estable cuando el tamaño de cristal es menor a 14 nm. La forma más estable de TiO₂ es rutilo y los otros dos polimorfos se pueden convertir en rutilo a altas temperaturas (~750 °C). La anatasa es la forma mayormente usada para aplicaciones fotocatalíticas y la estructura rutilo es usado como pigmento, no obstante, algunos estudios muestran que el rutilo tiene mejor actividad fotocatalítica que anatasa^[5-9].

1.1.1 Aplicaciones del dióxido de titanio (TiO₂)

Las nanopartículas de dióxido de titanio tienen propiedades únicas, que hacen posible su uso en varios campos de la ciencia y tecnología incluyendo la microbiología, nanobiotecnología y medicina. El dióxido de titanio es un semiconductor que absorbe radiación en la región UV, que se utiliza como pigmento blanco, recubrimiento anticorrosivo, sensor de gases, absorbente de rayos UV en productos cosméticos y de manera general en la industria cerámica, situación por la que ha encontrado aplicación en las áreas de catálisis, recolección de energía solar, dispositivos de almacenamiento de energía, medicina, metalurgia, pinturas^[10-13].

1.1.2 Band Gap

Los semiconductores son materiales que se caracterizan por tener conductividad que es directamente proporcional a la temperatura, al contrario de los metales. Son peores conductores que estos últimos pero mejores que los aislantes. Se pueden describir como sólidos cuyas bandas de energía (niveles de energía modificados a través de los cuales se mueven los electrones en una red) están divididas en dos por una pequeña brecha denominada band gap o banda prohibida. La banda de energía inferior, banda de valencia, contiene electrones que participan en uniones atómicas, mientras que la superior o de conducción contiene electrones involucrados en las corrientes eléctricas. Como en el caso de los aislantes, la banda de valencia de los semiconductores está completa, pero a diferencia de ellos, cuyo band gap tiene alrededor de 5 eV, la banda prohibida de los semiconductores es menor (aproximadamente de 1 eV). Debido a que esta banda es más angosta, es más fácil para los electrones trasladarse de la banda de valencia a la de conducción^[14]. El band gap de dióxido de titanio es 3.2 eV y 3.0 eV para la fase anatasa y rutilo respectivamente.

1.2 Método Sol-gel

El método sol-gel implica la transición de un sistema en estado líquido, “sol” (suspensión coloidal de partículas sólidas de tamaño nanométrico), a una fase sólida denominada “gel” (sólido constituido por al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida). Las reacciones más importantes que ocurren en el seno del sistema, durante la formación del sol y su transición a gel, son las de hidrólisis y condensación. En el sistema se forman cadenas de partículas sólidas pequeñas inmersas en el líquido (solvente orgánico o acuoso). Las partículas sólidas, o las cadenas de partículas, son tan pequeñas, 1 a 1000 nm, que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones que predominan son las de tipo Van der Waals, coulómbicas y estéricas; el “sol” es estabilizado por la repulsión estérica por el efecto de la doble capa o la combinación de las anteriores^[15-16].

La transformación del sol a gel permite obtener materiales cerámicos con diversas formas. Cuando el “sol” se coloca en un recipiente, preferiblemente de vidrio, se forma un “gel húmedo”, que con un secado y un tratamiento térmico posterior se puede convertir en un polvo cerámico^[15-16] como se ilustra en la figura 1.2.

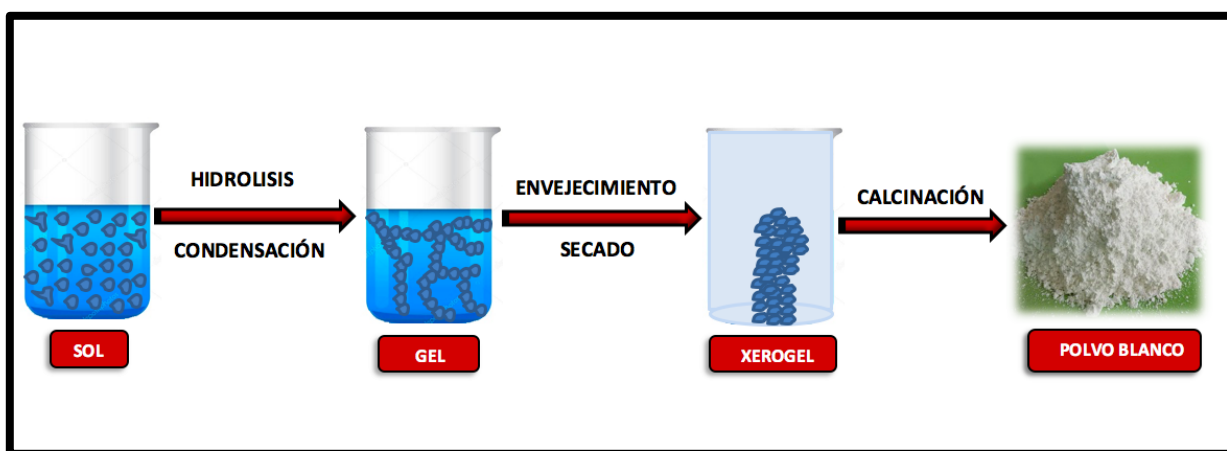


Figura 1.2 Método sol-gel.

1.3 Etapas del método sol-gel de precursores de alcóxido

1.3.1 Mezcla entre precursor y solvente (coloide)

La síntesis vía sol-gel del material cerámico inicia con la preparación de una solución entre el precursor de alcóxido $M(OR)_Z$ y el solvente (alcohol).

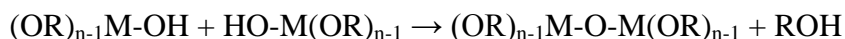
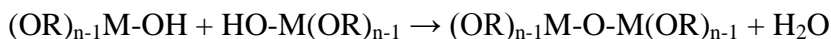
1.3.2 Reacciones de hidrólisis y condensación.

Los alcóxidos son los precursores más versátiles para la síntesis sol-gel debido a su elevada reactividad con componentes nucleofílicos (como el agua).

En la reacción de hidrólisis con el agua, los hidroxilos (OH) se unen al átomo metálico (M) desplazando, total o parcialmente, a los ligandos alcóxido (OR)^[17-22]:



La reacción de condensación se efectúa entre dos moléculas parcialmente hidrolizadas, de acuerdo con (OR)



1.3.3 Gelificación

La etapa de gelificación se caracteriza por la formación de una fase continua, compuesta por una matriz porosa interconectada extendida a todo el volumen de la dispersión coloidal, por lo cual retiene mecánicamente al solvente en su interior a través de fuerzas capilares e interacciones atractivas con la superficie. La matriz es el resultado de la asociación de las partículas primarias del sol a través de reacciones de condensación originadas por colisiones entre éstas, formación de puentes de hidrógeno y fuerzas de atracción como las de Van der Waals y dipolo-dipolo. La gelificación requiere concentraciones relativamente altas de partículas coloidales en el sol, con el fin de incrementar apreciablemente la densidad de las

interacciones descritas; este proceso se evidencia con los cambios reológicos continuos de la dispersión característicos de esta etapa^[20, 23-27].

1.3.4 Envejecimiento del gel.

El tiempo entre la formación del gel durante el secado es conocido como envejecimiento, siendo éste también un parámetro importante. Un gel no es estático durante el envejecimiento ya que continúan ocurriendo simultáneamente las reacciones de hidrólisis y condensación. Además, ocurre una remoción del solvente a causa del encogimiento del gel y también puede ocurrir una disolución y reprecipitación de partículas. Estos fenómenos también afectan a las propiedades químicas y estructurales del gel^[28].

1.3.5 Secado

El secado por evaporación convencional de un gel induce presión capilar asociada entre la interfase líquido-vapor con un poro. Durante la remoción del solvente se puede obtener como producto seco un xerogel o aerogel. Los aerogel es obtenidos por secado a condiciones supercríticas para evacuar el fluido (solvente), son procesados por incremento de temperatura y presión arriba del punto crítico. Mientras que los xerogel es obtenidos por la evaporación del solvente y agua hacia la atmósfera, mientras el líquido es evaporado, la estructura del gel es colapsada^[28].

1.3.6 Calcinación

En la calcinación se afectan las propiedades físicas y químicas del catalizador, cambiando el tamaño del poro y la distribución del tamaño del poro, tamaño del grano, etc. La calcinación se lleva a cabo en aire o en una mezcla gaseosa, con lo cual se busca descomponer las sales produciendo las correspondientes fases activas.

1.4 Fotocatálisis Heterogénea

La necesidad de preservar el medio ambiente ha llevado a la búsqueda de métodos eficientes que permitan la eliminación de compuestos químicos generados por las diferentes actividades del hombre. La contaminación del agua reviste gran importancia, debido a que los contaminantes pueden acumularse y ser transportados en arroyos, ríos, lagos y depósitos subterráneos, afectando la vida silvestre y la salud del hombre^[29].

La creciente contaminación ambiental, así como el acelerado consumo de combustibles fósiles ha ocasionado un fuerte impacto en la naturaleza lo que ha motivado a la comunidad científica a desarrollar tanto fuentes de energía limpia como alternativas químicamente verdes para la purificación de agua y aire, desinfección de agua, remediación de desechos peligrosos y tecnología auto-limpiante. De esta manera, la fotocatálisis heterogénea ha aparecido como un método “verde” y ambientalmente amigable que atiende los problemas emergentes mencionados. Este proceso se caracteriza por un fotocatalizador sólido suspendido en una disolución o puesto en contacto con un sustrato en fase gaseosa y bajo irradiación con energía suficiente para producir foto-excitación^[30-32].

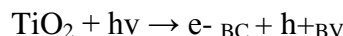
Por su parte, la fotocatálisis heterogénea con TiO_2 y homogénea (reacciones tipo Fenton) han demostrado alta efectividad en la remoción de color en los efluentes industriales, como los textiles, presentándose como una nueva tecnología para la remediación ambiental. De forma particular, la fase anatasa ha sido ampliamente estudiada debido a su aplicación en tratamiento de aguas y aire, donde se utiliza en fotocatálisis heterogénea, ya que el material presenta mayor actividad en la región del UV-Visible^[33-36].

La investigación en tecnologías como la oxidación fotocatalítica, alternativa a procesos de oxidación tradicionales (ozono, peróxido de hidrógeno e hipoclorito), está plenamente justificada para estos fines. Los sistemas de oxidación avanzada, en los que se combina la energía radiante ultravioleta y un oxidante, como aire, en presencia de semiconductores estables, como el dióxido de titanio o el reactivo fenton, se presentan como una alternativa sencilla y económica para la mineralización completa de compuestos orgánicos, y para la

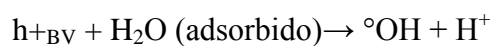
adecuación de efluentes industriales a su vertido y posterior tratamiento de redes de saneamiento^[37].

1.4.1 Proceso fotocatalítico de dióxido de titanio

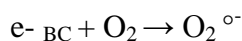
En los últimos años se ha prestado especial atención a las reacciones que tienen lugar sobre la superficie de óxidos metálicos semiconductores, como el TiO₂. El dióxido de titanio tiene una energía de banda prohibida moderada. Bajo irradiación con luz ultravioleta los electrones de la banda de valencia pueden ser excitados a la banda de conducción creando pares electrón-hueco altamente reactivos. En la superficie del sólido, esto puede conllevar procesos de transferencia de electrones con sustancias adsorbidas. De esta forma el compuesto semiconductor es capaz de promover reacciones fotoasistidas.



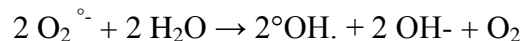
En la superficie de los huecos reacciona con el agua adsorbida o con los grupos OH⁻ para formar radicales °OH.



Los electrones de la banda de conducción reaccionan con oxígeno molecular y forman iones superóxido.



que a su vez puede formar más radicales °OH.



Los radicales °OH son fuertemente reactivos atacando rápidamente a moléculas orgánicas degradándolas a CO₂ y H₂O^[38]. En la figura 1.3 se muestra el esquema del proceso de fotocatalisis heterogénea.

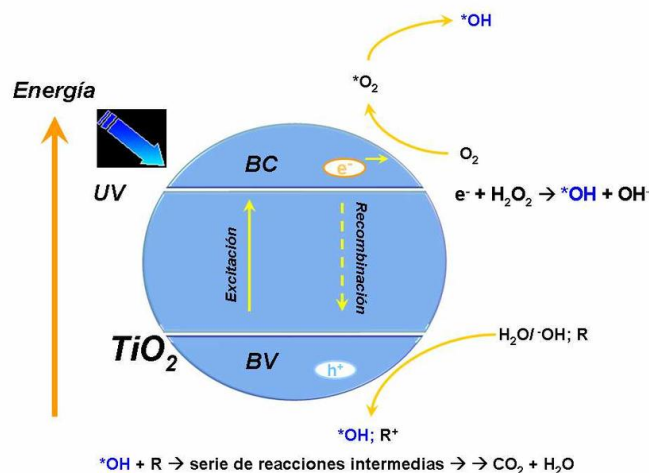


Figura 1.3 Esquema del proceso de fotocatalisis heterogénea^[39].

1.4.2 Modificación del dióxido de titanio

En la actualidad, muchas investigaciones a nivel mundial están enfocadas en modificar las propiedades fisicoquímicas y mejorar la actividad catalítica del TiO_2 . La eficiencia del dióxido de titanio está relacionada principalmente con su estructura cristalina y morfología, y es aquí donde el método de síntesis juega un papel importante^[40]. Sin embargo, rara vez se informa de un estrechamiento del band gap del TiO_2 y de la actividad resultante de la luz visible simplemente cambiando los parámetros de la reacción^[1]. En general, la actividad de la luz visible de las nanopartículas de TiO_2 se ve reforzada por el dopaje^[41] o la modificación de la superficie^[42-43].

Recientemente, se ha dedicado esfuerzos significativos para mejorar las propiedades ópticas y electrónicas del TiO_2 mediante la modificación del acoplamiento con óxidos metálicos o el dopaje con no metales^[44].

El fotocatalizador más usado es el TiO_2 , principalmente en su forma anatasa, y su eficiencia aumenta cuando se le dopa con iones de metales de transición, como el hierro (Fe^{+3}). Muchos estudios muestran que la incorporación de iones Fe^{+3} a la estructura de la fase

anatasa aumenta la actividad de dicho sólido en procesos fotocatalíticos, porque dicha incorporación disminuye el “band-gap”.

El dopaje de TiO_2 con no metales, como el fósforo, reduce el band gap, creando niveles intermedios de energía cerca de la banda de conducción que aumentan la separación de carga y mejoran fotocatalítica bajo luz visible^[44-47].

Mendiola Álvarez Sandra Y. y col. en 2020 reportaron que catalizadores de óxido mixto de Ti-Fe dopado con fósforo ($\text{P-TiO}_2\text{-}\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) preparados por la ruta sol-gel asistida por microondas. El $\text{P-TiO}_2\text{-}\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ se evaluó durante la degradación de una mezcla de sulfonamidas (5 mg/L, cada una) bajo luz visible. En condiciones óptimas (0.5 % peso de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, pH 10 y 0.75 g/L de carga de catalizador), el proceso de oxidación del radical sulfato se llevó a cabo utilizando 5 mM $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (PS)^[48].

La adición de la especie Fe no afectó a la absorción de luz del TiO_2 dopado P en la región UV. Sin embargo, los espectros de reflectancia difusa de los materiales 1.0P-Ti- αFe mostró un umbral de absorción en la región de baja energía (1.6–2.6 eV) con un punto de inflexión de aproximadamente 2.2 eV que se atribuyó al band gap de Fe_2O_3 ^[49-50], confirmando la presencia de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en los catalizadores TiO_2 dopados P^[51].

Por otro lado, el aumento del contenido de Fe (% peso) dio lugar a un aumento del tamaño promedio de cristalito de 7.1 nm para 1.0P-Ti-0.5 αFe a 9.7 nm para 1.0P-Ti-0.7 αFe ^[52] que se atribuye a la disminución de ensanchamiento de la anchura a la mitad máxima de los picos de la anatasa por el aumento del contenido de Fe de 0.3 a 0.7 % peso^[53].

El índice de biodegradabilidad fue de 0.48 utilizando el sistema $\text{P-TiO}_2\text{-}\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3\text{/PS}$, indicando un efluente menos tóxico que los compuestos originales. Las pruebas de reciclaje demostraron que $\text{P-TiO}_2\text{-}\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ exhibe una buena estabilidad en la activación de PS para la degradación de sulfonamidas (SNs) durante tres ciclos. Se detectaron dos intermediarios de reacción (piridina e hidroquinona) y sus reordenamientos hidroxilados durante la degradación del SNs. Ácidos oxálicos, oxámicos, sulfónicos y acéticos también fueron identificados como subproductos de la degradación del SNs^[48].

S. Cynthia y col. en 2020 reportaron nanopartículas TiO₂ puro y dopado con Fe sintetizadas por el método sol-gel. El TiO₂ dopado con Fe mostró una gran disminución en los tamaños de las nanopartículas en comparación con TiO₂ sin dopar^[54].

El patrón DRX confirmó la estructura rutilo de las nanopartículas TiO₂ puro y dopado con Fe. Se puede observar que un efecto importante del dopaje de hierro parece ser la disminución de la fase de anatasa con el aumento de la concentración de Fe y, en consecuencia, un aumento en la fase rutilo.

El espectro de absorción para el TiO₂ puro en la región ultravioleta presentó una longitud de onda aproximadamente de 375 nm y la absorción para el TiO₂ dopado con Fe mostró una longitud de onda de aproximadamente 339 nm. Para las nanopartículas de TiO₂ puro, se encontró que el valor del band gap de TiO₂ era ($E_{bg}= 3.31$ eV). Los espectros UV-Vis de las muestras TiO₂ dopado con Fe muestran el cambio de $\lambda_{m\acute{a}x}$ y este cambio depende del contenido de Fe en la red cristalina^[55-56]. La adición de contenido de Fe en la red cristalina aumentó la E_{bg} ^[57].

Torres Luna Juan A. y col. en 2017 llevaron a cabo la decoloración fotocatalítica del colorante textil “amarillo reactivo 145” en medio acuoso, empleando un conjunto de sólidos de dióxido de titanio dopado con Fe³⁺, sintetizados a partir de ilmenita mediante extracción de especies de titanio-hierro en medio ácido. Los materiales sintetizados presentaron actividad catalítica elevada en la degradación fotoasistida (con radiación UV) del colorante textil, alcanzando porcentajes de conversión del 85 %, con baja potencia de irradiación (0.4 watts) y condiciones suaves de reacción^[58].

Aboel Magd y col. en 2017 estudiaron la degradación fotocatalítica del paracetamol (PA) en solución acuosa sobre fotocatalizadores en la capa del núcleo de TiO₂/Fe₂O₃, utilizando una lámpara de mercurio de presión media de 450 W. Los resultados mostraron que la fotodegradación y fotomineralización del paracetamol se incrementó con el aumento del contenido de TiO₂ en la estructura TiO₂/Fe₂O₃. Las curvas presentadas indican que la degradación fotocatalítica del paracetamol aumenta del 52.5 a 98 % con el aumento del contenido de TiO₂ hasta un 50 % peso. Este aumento podría estar correlacionado con la

separación efectiva de los pares de electrones fotogenerados mediante el acoplamiento del band gap de Fe_2O_3 con band gap de TiO_2 ^[59].

Torres Luna Juan A. y col. en 2014 reportan el dopaje del dióxido de titanio (TiO_2) con iones de metales de transición, como el Fe^{3+} , es uno de los métodos empleados para modificar las propiedades físicas y químicas de este material. En este trabajo se analizó la influencia de la temperatura de calcinación en las propiedades texturales y estructurales del dióxido de titanio dopado con Fe^{3+} , Fe(III)-TiO_2 , sintetizado a partir del mineral ilmenita mediante un proceso de extracción con ácido sulfúrico^[60].

El ensanchamiento y la disminución de la intensidad de las señales en los difractogramas de Fe(III)-TiO_2 a temperaturas inferiores a los 600 °C es atribuido a la posible incorporación de Fe (sustitución isomórfica) en la red cristalina del dióxido de titanio^[61-65], lo cual genera variaciones en el valor de la energía de red de la estructura sustituida (anatasa), dificultando el proceso de cristalización^[46]. Los resultados encontrados en el presente trabajo apoyan la veracidad de dicha hipótesis, puesto que el tratamiento térmico modificó la forma de las señales, pero no condujo a la formación de fases cristalográficas diferentes a la anatasa; aunque en otros trabajos se ha señalado la presencia de la fase rutilo a partir de 500 y 600 °C^[66]. Los patrones de DRX del Fe(III)-TiO_2 sintetizado mostró a la fase anatasa como único componente cristalino, con buena estabilidad térmica a 700 °C, revelando la sustitución isomórfica de hierro en la estructura del TiO_2 ^[60].

Barreda Andrade José M. y col. en 2011 estudiaron la degradación de un colorante textil usando TiO_2 dopados con iones de Fe soportado en SiO_2 , $\text{Fe/TiO}_2/\text{SiO}_2$. El dopado de Fe (0, 0.5, 0.7, 1.0 % en masa). Los patrones de difracción de rayos X mostraron picos de difracción característicos de la fase anatasa^[35]. De acuerdo a los resultados, para las especies de Fe no se observan picos de característicos, atribuible a bajo contenido de Fe^[67].

La degradación del colorante textil antraquinónico, Azul Reactivo 69 (AR69) se efectuó en solución acuosa en presencia de H_2O_2 a pH de 3.0. El proceso de degradación fue llevado a cabo en un reactor tipo *batch* y bajo radiación UV-A. Con el fotocatalizador $\text{Fe/TiO}_2/\text{SiO}_2$ con un contenido de Fe (0.5, 0.7, 1.0 % en masa), se obtuvo un 92 % de remoción del color en 120 min de reacción. Este comportamiento indicó que la introducción

de Fe en la matriz $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ mejora las propiedades catalíticas, debido posiblemente a la contribución de las reacciones tipo Fenton superficiales que se llevan a cabo entre las especies de Fe superficiales y el H_2O_2 . Además, la velocidad de recombinación del par de cargas generadas (e^-h^+) decrece^[68]. Los resultados demuestran que la actividad catalítica de los fotocatalizadores se incrementó con la introducción de entre 0.5-0.7 % de Fe en la matriz $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ^[67].

Raza Nadeen y col. en 2020 reportaron el ensamblaje de un fotocatalizador heteroestructurado ($\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) soportando fosfato de plata (Ag_3PO_4) en sílice (SiO_2) recubierta de dióxido de titanio (TiO_2 : P25). Esta heteroestructura demostró una tendencia mejorada a absorber luz visible debido a su energía de band gap significativamente baja de 2.5 eV. El material exhibió buen rendimiento fotocatalítico para degradar azul de metileno bajo irradiación solar. La máxima eficiencia de degradación del azul de metileno fue del 99 % con un modelo cinético de primer orden ($k = 0.39 \text{ min}^{-1}$)^[69].

Mendiola Álvarez Sandra Y. y col. en 2020 mostraron que el dopaje de TiO_2 con no metales, como el fósforo, reduce el band gap, creando niveles intermedios de energía cerca de la banda de conducción que aumenta la separación de carga y mejora la actividad fotocatalítica bajo luz visible. Además, presentaron que el dopaje sustitutivo de TiO_2 con P aumentó el área de superficie, disminuyó el tamaño de partícula en las muestras^[70] 1.0P-Ti y 1.0P-Ti α Fe en comparación con el TiO_2 puro y desplazó el borde de absorción de luz al rango visible. El acoplamiento de TiO_2 -P con $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ mejoró la absorción en el rango visible de los espectros, lo que resulta en una mayor vida útil de los portadores de carga y una fotoactividad superior del catalizador 1.0P- TiO_2 - $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ en comparación con la del TiO_2 puro^[48].

Guo Siyao y col. en 2013 estudiaron la titania nanocristalina dopada de fósforo mesoporosa preparada a través de tratamiento hidrotérmal y el método sol-gel respectivamente^[71]. TiO_2 dopado con fósforo ha despertado interés de los investigadores debido a sus diferentes propiedades superficiales, actividad fotocatalítica y estabilidad a altas temperaturas^[72-73]. De acuerdo a los autores el dopaje de fosfato afecta el tamaño de cristalito y la estructura de la fase anatasa, también cambia el borde de absorción de titania a la región

visible eficazmente^[74]. Los resultados del estudio demuestran que TiO₂ dopado con P a través de tratamiento hidrotermal exhibe estructura mesoporosa, gran superficie específica y excelente actividad fotocatalítica en comparación con los preparados por el método sol-gel y TiO₂ Degussa P25 comercial.

Lin L. y col. en 2007 estudiaron las nanopartículas de titania dopada con P en la fase anatasa fueron preparadas por método sol-gel modificando con ácido hipofosforoso. Encontraron que dopar con P el dióxido de titanio aumentó significativamente la superficie de los materiales, y en consecuencia les dio un mayor contenido de grupos hidroxilos superficiales. Además, el dopado con P mejoró la estabilidad térmica de la titania y disminuyó la transformación de la fase anatasa a rutilo. Los espectros UV-vis demostraron que la modificación de fósforo cambió el borde de absorción de titania a la región visible. Esto se demostró en la degradación de azul de metileno y 4 clorofenol bajo irradiación de luz visible (>400 nm), la alta actividad fotocatalítica observada con la titania dopada con P en comparación con titania, se atribuyó a la alta superficie y el pequeño tamaño cristalino^[75].

Yu C. Jimmy y col. en 2003 utilizaron un surfactante tensoactivo para sintetizar dióxido de titanio mesoporoso e incorporando fósforo a partir de ácido fosfórico en la estructura de TiO₂. El área específica del TiO₂ mesoporoso fosfatado superó los 300 m²/g después de la calcinación a 400 °C. Se constató que la incorporación de fósforo podría estabilizar la estructura de TiO₂ y aumentar significativamente la superficie. Esta estabilización se atribuye a dos razones: 1) la condensación más completa de la superficie Ti-OH en la muestra preparada y 2) a la inhibición del crecimiento del tamaño de grano de la fase anatasa del TiO₂. El TiO₂ puro y fosfatado mostró actividades significativas sobre la oxidación de n-pentano en fase gas. La mayor actividad fotocatalítica de TiO₂ mesoporoso fosfatado se puede explicar por el aumento del band gap, incrementó el área específica del TiO₂, y la existencia de iones Ti en coordinación tetraédrica^[76].

1.5 Degradación de azul de metileno (Molécula modelo)

Los medios físicos, químicos y biológicos tradicionales de tratamiento de aguas residuales a menudo tienen poco efecto de degradación sobre este tipo de contaminantes. Por el contrario, la tecnología de fotodegradación de TiO_2 nanoparticulado ha demostrado ser eficaz para este tipo de moléculas orgánicas sintéticas, por ejemplo, azul de metileno, naranja de metilo, rojo Congo, etc. En comparación con los otros medios convencionales de tratamiento de aguas residuales, esta tecnología tiene ventajas tales como 1) La aplicación amplia, especialmente a los contaminantes de estructura compleja que no pueden ser fácilmente degradados por los métodos tradicionales; 2) El TiO_2 en sí no tiene toxicidad para la salud de los seres humanos y 3) Demuestra un fuerte poder destructivo a los contaminantes y puede mineralizar los contaminantes en CO_2 y H_2O ^[77-78].

Por otro lado, el Azul de Metileno (MB) es un colorante utilizado en la industria para la tinción de algodón, seda y madera, no es considerado tóxico, pero su presencia por períodos prolongados puede ocasionar varios efectos nocivos para el ser humano y algunos animales. Así, por ejemplo, tras su inhalación, puede causar dificultad y agitación en la respiración, mientras su ingestión causa náuseas, vómitos, confusión mental, entre otras. Su fórmula molecular es $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y su clasificación según el Color Index es CI 52030 (figura 1.4). Las características de alta solubilidad, brillo y resistencia de este colorante de naturaleza catiónica justifican su amplio uso en la industria textil^[79-81].

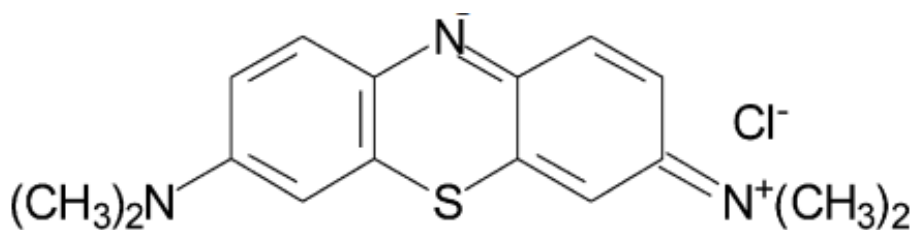


Figura 1.4 Estructura del colorante Azul de Metileno^[82].

2. Desarrollo Experimental

Los materiales fotocatalíticos de dióxido de titanio (TiO_2) puro y modificados se sintetizaron a partir del precursor de butóxido de titanio (IV) ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$) obtenido por el método sol-gel convencional controlando a pH 1; se modificaron con ácido fosfórico (H_3PO_4) y nitrato férrico noahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) con una concentración 2 % en peso de fosforo y/o 1 % en peso de fierro empleando para la dispersión de estos agentes agitación magnética. A continuación, se describe la metodología de síntesis.

2.1 Materiales

Los reactivos utilizados en este trabajo de investigación son los siguientes:

Butóxido de titanio (IV) Sigma Aldrich grado reactivo 97 %, Metanol HPLC Fermont, Ácido Clorhídrico ACS Fermont, Ácido fosfórico 85 % Productos Químicos Monterrey S.A., Nitrato férrico noahidratado ACS 99.4 % Fermont y agua tridestilada (H_2O , Quimicron).

2.2 Metodología de síntesis por el método sol-gel

2.2.1 Síntesis de preparación de nanopartículas de dióxido de titanio

El hidróxido de titanio $\text{Ti}(\text{OH})_4$ se preparó de acuerdo al trabajo de Anu K. John-Shiny Palaty (2018) mediante el método sol-gel utilizando una relación 6:1 en alcohol/alcóxido y agua/alcóxido^[1]. Los reactivos se pesaron en una cámara de atmósfera inerte a fin de mantenerlos libres de humedad. En un reactor de doble fondo y cuatro bocas se agregaron las cantidades requeridas de butóxido de titanio IV disuelto en metanol, manteniendo el sistema de síntesis en recirculación y en agitación constante a temperatura ambiente. Una vez homogenizada la mezcla, se llevó a cabo las reacciones de hidrólisis y condensación adicionando gota a gota (8 ml/min) una solución agua/alcohol, posteriormente se midió el pH de la solución inicial para controlar el pH en 1 con HCl, manteniendo la agitación y la temperatura constante por 1 h.

Una vez controlado el pH se incrementó la temperatura a 40 °C manteniendo la mezcla con agitación constante hasta obtener el gel, una vez formado este se incrementó la temperatura a 100 °C destapando el reactor y se mantuvo así hasta secado en un tiempo aproximado de 3 h.



Figura 2.1 Método de preparación de los materiales

El sólido obtenido se pulverizó y, posteriormente, el material se secó en una estufa a 120 °C por 24 h. Finalmente se prepararon dos materiales que fueron calcinados a dos temperaturas diferentes 450 y 500 °C. El material T450 fue calcinado mediante un protocolo de calentamiento que se divide en tres etapas 200 inicialmente, luego se incrementó a 350 °C y a partir de esta temperatura se incrementó la velocidad de calentamiento de 10 °C hasta llegar a 400 °C, una vez alcanzado los 400 °C se mantuvo así durante 8 h. Finalmente el material se re-calcinó durante 4 h adicionales.

El material T500 fue calcinado a tres temperaturas diferentes 300 °C, 450 °C (en esta temperatura se realizó incrementos de 10 °C hasta llegar a 500 °C) y 500 °C durante 4 h; en ambos casos con una rampa de 9 °C/min. A continuación, la figura 2.2 presenta el esquema simplificado de la preparación del método sol-gel.

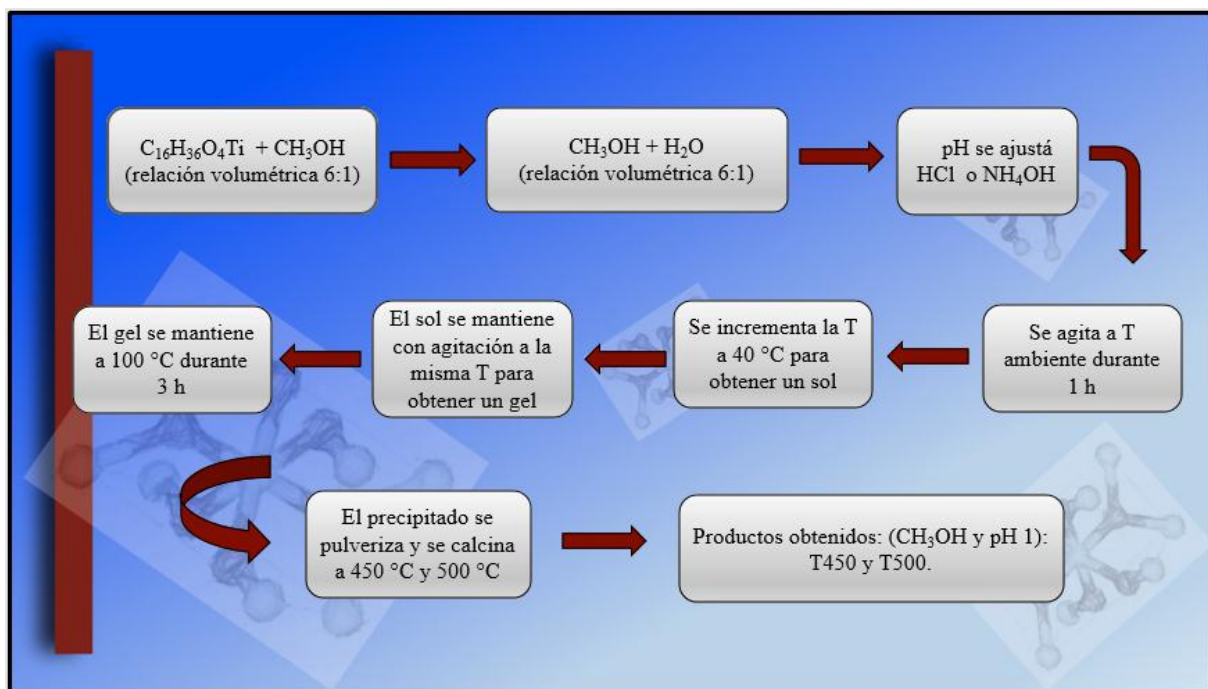


Figura 2.2 Síntesis de nanopartículas de TiO₂ por el método sol-gel.

2.2.2 Síntesis de dióxido de titanio modificado

A continuación, se describe la preparación del dióxido de titanio modificado e impregnado con 2 % en peso de P y 1 % en peso de Fe usando como medio de dispersión agitación magnética.

El TiO₂ sin calcinar se modificó inicialmente con 1 % de Fe para lo cual se agregó en un vaso de precipitado de 500 mL nitrato férrico noahidratado (Fe(NO₃)₃·9H₂O) y metanol (CH₃OH) a temperatura ambiente, ambos compuestos se mantuvieron con agitación magnética en una parrilla Thermolyne durante 30 min, tiempo suficiente para formar una solución homogénea. A la solución diluida que contiene metanol y Fe se agregó lentamente el hidróxido de titanio manteniendo la mezcla con agitación vigorosa durante 1 h, posteriormente

la suspensión se secó a 120 °C durante 24 h. El material obtenido se pulverizó y finalmente se calcinó a con el protocolo de calentamiento antes descrito, primero de temperatura ambiente a 300 °C, luego a hasta 450 °C y a partir de esta temperatura se incrementó la velocidad de calentamiento a 9 °C/min hasta llegar a 500 °C, a esta temperatura se continuo isotérmicamente durante 4 h el fotocatalizador fue denominado TFe1-500.

El mismo procedimiento se llevó a cabo para modificar el dióxido de titanio con el ácido fosfórico (H_3PO_4) (2 % en peso en P) y agua tridestilada, la figura 2.3 presenta el proceso de impregnación del TiO_2 con fósforo, obteniendo el material TP2-500.

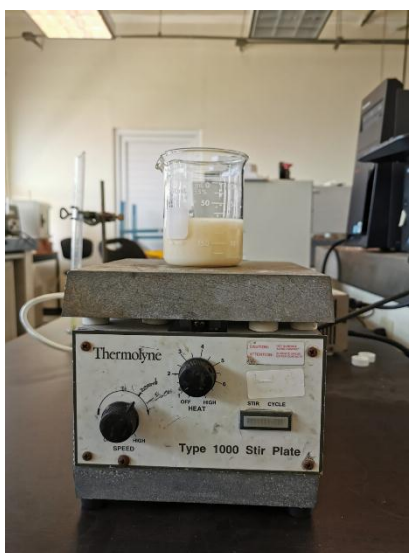


Figura 2.3 Método de impregnación del material TP2-500

De manera similar se efectuó para modificar el TiO_2 con el nitrato férrico nonahidratado (1 % en peso de Fe) y posteriormente se impregnó con el ácido fosfórico 2 % en peso, el material fue denominado TP2Fe1-500. El esquema simplificado de la modificación de los materiales se muestra en la figura 2.4.

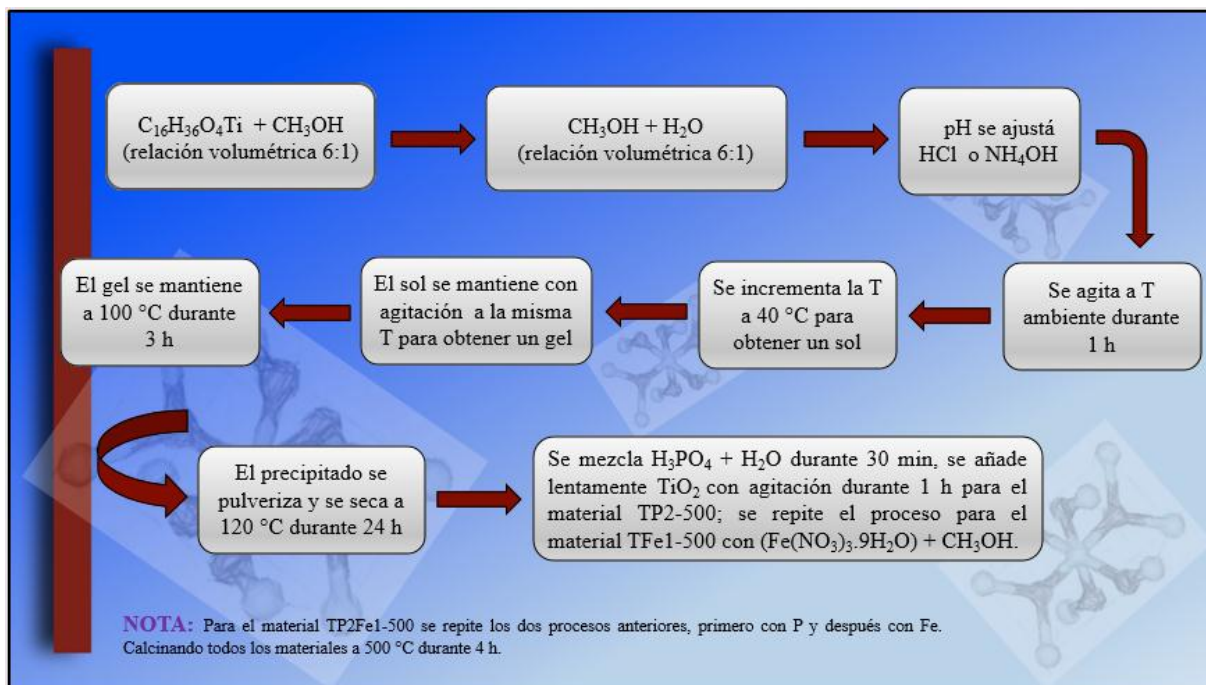


Figura 2.4 Preparación de nanopartículas de TiO_2 modificado con Fe y P.

2.3 Caracterización de los materiales

Las técnicas de caracterización utilizadas en el campo de Fotocatálisis heterogénea son de gran utilidad, para entender la interrelación que existe entre la selectividad y las propiedades físicas y químicas.

Los materiales fueron analizados mediante las siguientes técnicas de caracterización:

2.3.1 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El *análisis termogravimétrico (TGA)* es una técnica en la cual la masa de una sustancia es monitoreada en función de la temperatura o el tiempo; mientras la muestra es sometida a un

programa de temperatura controlada en una atmosfera controlada. Las muestras están en el rango de miligramos. Sólo se observan aquellos eventos asociados a un cambio en la masa. La finalidad de la técnica TGA permite obtener la información de estabilidad térmica^[83].

La *calorimetría diferencial de barrido (DSC)* es la técnica más frecuente de análisis térmico. La DSC mide los cambios de entalpía en muestras debidos a modificaciones en sus propiedades químicas y físicas en función del tiempo o la temperatura.

Las diferencias de flujo calorífico surgen cuando una muestra absorbe o libera calor a causa de efectos térmicos como la fusión, la cristalización, reacciones químicas, transiciones polimórficas, la vaporización y otros procesos. Las capacidades caloríficas y los cambios de capacidad calorífica, por ejemplo, durante una transición vítrea, también se pueden determinar a partir de la diferencia de flujo calorífico. La finalidad de la técnica DSC es obtener la información de cambios estructurales^[84].

Las técnicas de análisis TGA y DSC utilizadas en este trabajo, se realizaron a través de un analizador térmico simultáneo TA Instruments TGA SDT Q600. Las muestras de los materiales de hidróxido de titanio puro y modificados con P y/o Fe se analizaron con el método pluma en el intervalo de temperatura de 200 °C hasta 900 °C bajo flujo de calor (100 W/g) con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, empleando una masa de muestra de aproximadamente 10-11 mg.

2.3.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

El *Espectrómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)* proporciona velocidad y sensibilidad. Un componente básico de estos es el interferómetro de Michelson, consta de dos espejos y un divisor de haz. El divisor de haz transmite la mitad de toda la radiación incidente de la fuente a un espejo en movimiento y la otra mitad a un espejo estacionario. Cada componente reflejado por los dos espejos vuelve al divisor de haces, donde las amplitudes de las ondas se combinan destructiva o constructivamente para formar un interferograma como se ve por el detector. Por medio de un algoritmo, el interferograma se transforma en un espectro de frecuencia. La Espectroscopia Infrarroja (IR) tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo y cuantitativo de los grupos funcionales presentes en el

material. La finalidad de la técnica es la identificación de enlaces átomo-átomo, grupos funcionales y estructuras moleculares^[83, 85].

Los espectros de infrarrojo (FT-IR) de los materiales reportados en el presente trabajo de investigación se registraron en un espectrofotómetro de transformada de Fourier marca Perkin-Elmer modelo Spectrum 100, se utilizó el Bromuro de potasio (KBr) para formar las pastillas las cuales serán analizadas. Las mediciones fueron realizadas en el rango de 400-4000 cm^{-1} utilizando 16 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} . También se reportaron espectros de infrarrojo con el método ATR realizadas en un rango de 600-4000 cm^{-1} .

2.3.3 Difracción de Rayos X (DRX)

La *difracción de rayos X (DRX)* se realiza cuando un haz de radiación X monocromática se dirige a un material cristalino. Se observa la reflexión o difracción de los rayos X en varios ángulos con respecto al haz primario. La relación entre la longitud de onda de la radiación X, el ángulo de difracción y la distancia entre cada conjunto de planos atómicos de la red cristalina está dada por la ecuación de Bragg (ecuación 1).

$$\theta = \sin^{-1} \left(\frac{\lambda}{2d} \right) \quad (1)$$

De la condición de Bragg se pueden calcular las distancias interplanares del material cristalino.

Los espaciamentos interplanares dependen únicamente de la geometría de la celda unitaria del cristal, mientras que las intensidades de los rayos X difractados dependen de los tipos de átomos en el cristal y la ubicación de los átomos en la unidad fundamental repetitiva, la celda unitaria. El tamaño medio de cristalito de las partículas fue calculado utilizando la ecuación de Debye-Scherrer:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

Donde d es el tamaño de cristalito o grano, K es una constante adimensional que puede variar de 0.89 a 1.39 dependiendo de la geometría específica de los objetos de dispersión, λ es la longitud de onda de los rayos X (1.5406 Å para la radiación Cu $K\alpha$), β es el ancho del pico máximo de difracción de rayos X a la altura media, y θ es el ángulo de Bragg y se obtiene a partir del valor 2θ correspondiente al pico con máxima intensidad en el patrón de DRX. La finalidad de la técnica es la identificación de estructura cristalina y tamaño de partícula^[1, 83].

La identificación de las fases y estructuras cristalinas de los materiales de TiO₂ se realizó en un Difractómetro Bruker D8 Advance con radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda=1.541$ Å), operando a 40 kV y 40 mA. Los catalizadores se analizaron en un intervalo 2θ de 20-80°.

2.3.4 Titulación potenciométrica con n-butilamina

En esta técnica de caracterización el potencial de electrodo inicial E , indica la máxima fuerza ácida (MFA) en mV de los sitios ácidos superficiales y el punto final de la valoración indica la concentración total de los sitios ácidos (meq de n-BTA/g-catalizador). La fuerza de los sitios ácidos en el sólido se asigna de acuerdo con los siguientes rangos mostrados en la tabla 2.1^[86-87]:

Tabla 2.1

Rangos de acidez en la titulación potenciométrica^[86-87].

Rango	Fuerza del sitio ácido
$E > 100$ mV	Sitio ácido muy fuerte
$0 < E < 100$ mV	Sitio ácido fuerte
$-100 < E < 0$ mV	Sitio ácido débil
$E < -100$ mV	Sitio ácido muy débil

Así, esta técnica permite determinar la acidez superficial (fuerza y cantidad de sitios ácidos) presente en los materiales sólidos sintetizados mediante los cambios en el potencial del electrodo registrado por la adición de una cantidad de titulante básico con una concentración

conocida (n-BTA), como un indicador de las propiedades ácidas de las partículas de catalizador suspendidas.

La técnica consiste en suspender aproximadamente 100 mg de material, la cual previamente se secó en una estufa a 120 °C por 24 h. El material se colocó en un vaso de precipitado y se le adicionaron 50 mL de acetonitrilo (C_2H_3N , Sigma-Aldrich, 99.8 %). La suspensión se agitó mediante un agitador magnético a temperatura ambiente, simultáneamente se adicionaron 0.0125 ml de la solución tituladora de n-butilamina ($C_4H_{11}N$, Sigma-Aldrich, 99.5 %) de una solución 0.025 N. El vaso de precipitado fue tapado con papel parafilm para evitar que la suspensión adquiriera humedad del medio ambiente. La suspensión se mantuvo en agitación vigorosa durante 3 h, para posteriormente registrar el potencial de electrodo (mV) como la máxima fuerza ácida de la muestra (MFA) y continuar la titulación con la solución de n-BTA a razón de 0.0125 ml/min, registrando el potencial de electrodo hasta alcanzar la neutralización de los sitios ácidos. Para realizar la valoración de los catalizadores sintetizados se utilizó un potenciómetro Thermo Scientific modelo Orion 2-Star^[88].

2.3.5 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-vis (ERD UV-vis)

La *espectroscopia de reflectancia Difusa (ERD)* UV-visible se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando esta interacciona con la materia en el rango de longitudes de onda entre 190 nm y 800 nm. Como, en este caso, el catalizador es una muestra sólida, se utiliza la medida de reflectancia difusa, especialmente útil para este caso. La reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra. El espectro resultante se suele obtener como un porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como 100 % de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado (generalmente $BaSO_4$). El espectro obtenido tiene una serie de bandas cuya intensidad no tiene una relación directa con la concentración, como sucede en los espectros de absorción en muestras líquidas. Esto sucede por las distorsiones espectrales, pues la longitud de onda efectiva va cambiando constantemente durante la medida. La intensidad depende de la absorptividad de la muestra a una longitud de onda concreta. Por lo que en estos casos con

distorsiones espectrales se puede aplicar la corrección de Kubelka-Munk para linealizar los datos $f(x)$, donde se puede establecer una relación entre la intensidad y la concentración si la muestra no está diluida^[89].

La importancia del uso de esta técnica, para este caso concreto es que a partir de la obtención de los espectros UV-visible se puede estimar el valor del band-gap de un sólido semiconductor usando la siguiente ecuación (3):

$$\alpha_b = \frac{B(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (3)$$

Los términos de la ecuación corresponden:

α_b : Coeficiente de absorción

$h\nu$: Energía absorbida

B : Constante de absorción

E_g : Energía del *Band Gap*, n : $\frac{1}{2}$ (transición directa) o 2 (transición indirecta).

Cuando el valor α , que es el coeficiente de absorción toma como valor cero, aplicando la ecuación, se puede saber que a ese valor cero del valor α la energía absorbida es igual a la energía del Band Gap.

$$\alpha_R = -\ln R \quad (4)$$

Donde R es la reflectancia medida respecto a la unidad. Representando frente a $h\nu$ se obtiene una recta en el borde de absorción, tangente a la curva representada, si tomamos esta línea base como cero de absorción podemos tomar como valor de la energía del band gap, el punto de corte de dicha recta con la línea base^[90].

Los espectros de reflectancia difusa UV-vis se realizaron en un espectrofotómetro ultravioleta-visible marca Thermo Scientific, modelo Evolution 600 calibrado con un estándar Spectralon, con un paso de 0.1 nm en un rango espectral de 200–1100nm.

2.3.6 Actividad foto-catalítica con luz ultravioleta

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados puro y modificado fue estudiada en la decoloración de una solución acuosa con una concentración de 15 ppm de azul de metileno (AM). La concentración de catalizador usada en cada prueba fue de 0.6 g/L. La reacción se efectuó en el interior de un dispositivo provisto de paredes reflejantes y la solución fue irradiada con luz ultravioleta usando una lámpara de 25 W que emite a 254 nm. Se utilizó un reactor batch con alta recirculación y un volumen total de 2 L. La recirculación se efectuó con una bomba sumergible marca Beckett con una potencia de 33 W durante las 4 h de reacción.

Inicialmente el catalizador fue suspendido en 2 L de solución de azul de metileno con una concentración de 15 ppm y recirculación, durante 30 min en total oscuridad se mantuvo la solución para establecer el equilibrio de absorción-desorción entre la solución de azul de metileno y la superficie del catalizador. Posteriormente, se encendió la lámpara de luz ultravioleta dando inicio la reacción, con una duración de 4 h. Durante el transcurso de la reacción se tomaron alícuotas de la solución cada 1 h para medir la evolución de la decoloración de la molécula de AM, las alícuotas fueron centrifugadas por 10 min a 2500 rpm; posteriormente las muestras fueron filtradas utilizando un micro filtro de celulosa X de 0.25 micrómetros para remover las partículas del material y finalmente fueron analizadas en un equipo UV-Vis Agilent Cary 60 para observar la evolución de la concentración en función del tiempo.

La finalidad de las pruebas de actividad fotocatalítica es proporcionar la tasa de decoloración del colorante en condiciones óptimas como son la concentración inicial del colorante y el tiempo de irradiación.

El porcentaje de decoloración fue calculada mediante la fórmula:

$$D = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \times 100 \% \quad (5)$$

Donde D representa el porcentaje de decoloración de la solución de AM, A_0 es la absorbancia de la solución de AM antes de reacción y A es la absorbancia de la solución de

AM después de la reacción. La constante de velocidad de reacción (k) se obtuvo de la pendiente de la gráfica y la siguiente relación para el orden de reacción cero:

$$C = C_0 - kt \quad (6)$$

Donde C es la concentración en el momento t, C_0 es la concentración inicial, k es la constante de velocidad y t es el tiempo de acuerdo a lo descrito por Fogler. Para el cálculo de la constante de velocidad de reacción (k) para la reacción de primer orden.

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (7)$$

o

$$-\ln \frac{C}{C_0} = kt \quad (8)$$

Donde C es la concentración en el momento t, C_0 es la concentración inicial, k es la constante de velocidad y t es el tiempo^[1]. Además, las reacciones de degradación fotocatalítica de diferentes compuestos aromáticos siguen una cinética del tipo LH-HW, en estos casos, el orden de reacción cambia desde primer orden hasta orden cero al aumentar la concentración del reactivo orgánico^[91].



Figura 2.5 Dispositivo empleado para medir la actividad fotocatalítica con luz UV.

2.3.7 Actividad foto-catalítica con luz solar

La actividad foto-catalítica de los materiales modificados con fósforo y hierro, fueron estudiados en la decoloración de una solución acuosa con una concentración de 15 ppm de azul de metileno (AM). La concentración de catalizador usada en cada prueba fue de 0.6 g/L. La decoloración se realizó en un vaso de precipitado de 2000 ml de capacidad manteniendo agitación constante e irradiada directamente con luz solar, la decoloración se realizó durante 4 h.

El catalizador fue suspendido en 2 L de solución de azul de metileno con una concentración de 15 ppm y agitación constante, durante los primeros 30 min se cubrió el vaso de precipitado con papel aluminio para mantenerlo en oscuridad y llevar a cabo el equilibrio de absorción-desorción entre la solución de azul de metileno y la superficie del catalizador. Posteriormente se descubrió el vaso para que este recibiera la luz del sol iniciando la reacción y finalizando a las 4 h. Durante el transcurso de la reacción se tomaron alícuotas de la solución cada hora para medir la evolución de la decoloración fotocatalítica del AM, las alícuotas fueron centrifugadas por 10 min a 2500 rpm, las muestras fueron filtradas usando un micro filtro de celulosa X de 0.25 micrómetros y finalmente para su análisis mediante un equipo UV-Vis Agilent Cary 60.

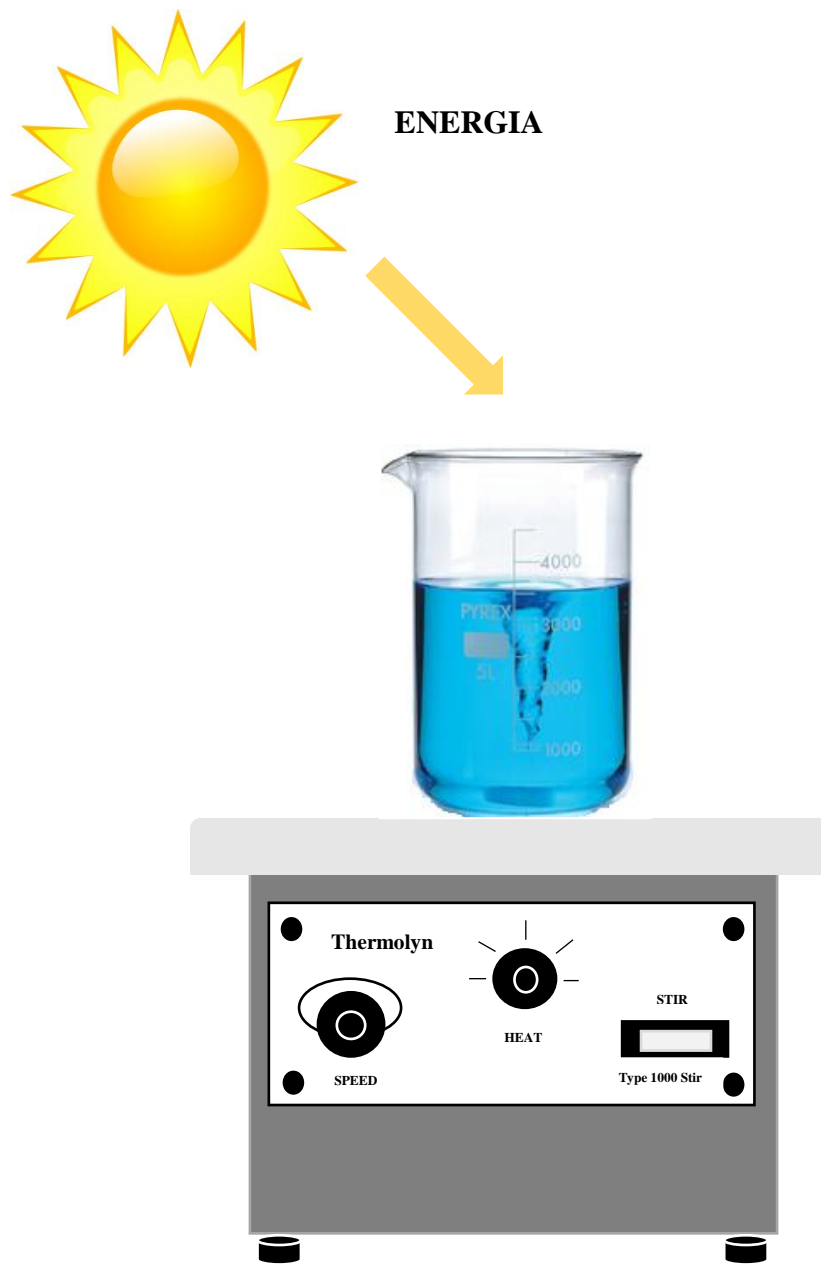


Figura 2.6 Esquema de sistema de reacción usando luz solar.

2.3.8 Actividad foto-catalítica con colector solar

La actividad fotocatalítica de los catalizadores sintetizados y modificados con P y Fe, fueron estudiados en la decoloración fotocatalítica de una solución acuosa con una concentración de 15 ppm de AM. La concentración de catalizador empleado en cada prueba fue de 0.6 g/L. La reacción se efectuó en un colector solar provisto de paredes reflejantes y la solución fue irradiada por la luz del sol. Se usó como reactor un tubo de vidrio dispuesto en una parábola. La recirculación se efectuó con una bomba sumergible marca Beckett con una potencia de 33 W durante las 3 h de reacción.

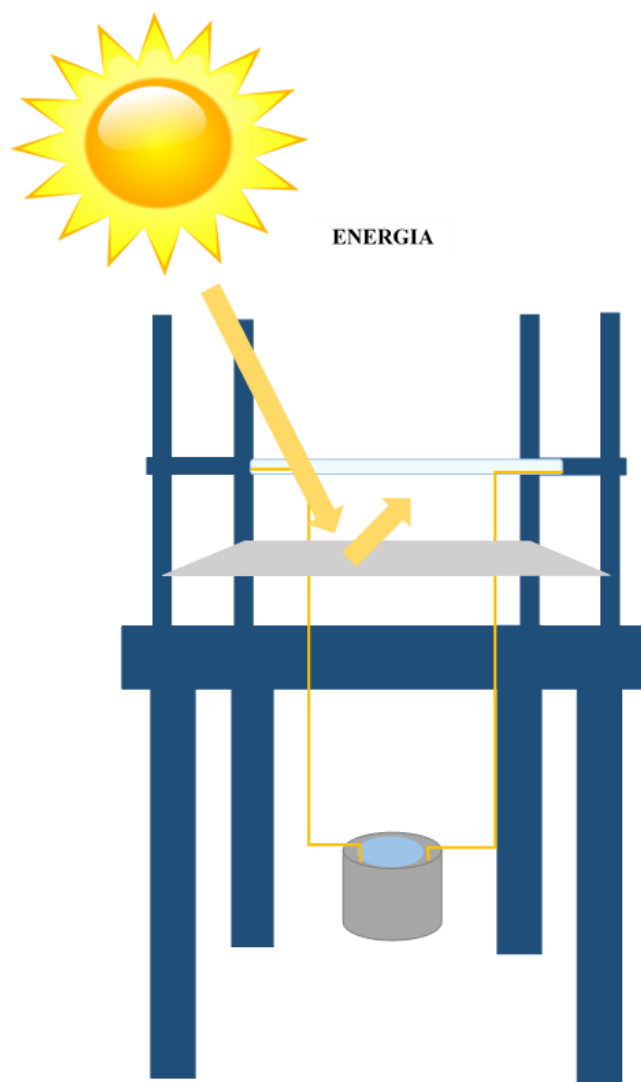


Figura 2.7 Actividad fotocatalítica con colector solar.

3. Discusión de resultados

Los resultados de las técnicas de caracterización para conocer las propiedades fisicoquímicas, texturales y ácidas de los materiales sintetizados, se describen en este capítulo. El conocimiento de estas propiedades en los fotocatalizadores es de suma importancia en el área de catálisis heterogénea, dado que la actividad fotocatalítica de estos materiales es una función en dichas propiedades.

3.1 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En la figura 3.1 se muestra el termograma (TGA-DSC) del material T500 en el cual se observan tres etapas de pérdida en peso en función de la temperatura de calentamiento del material puro [Ti(OH)₄].

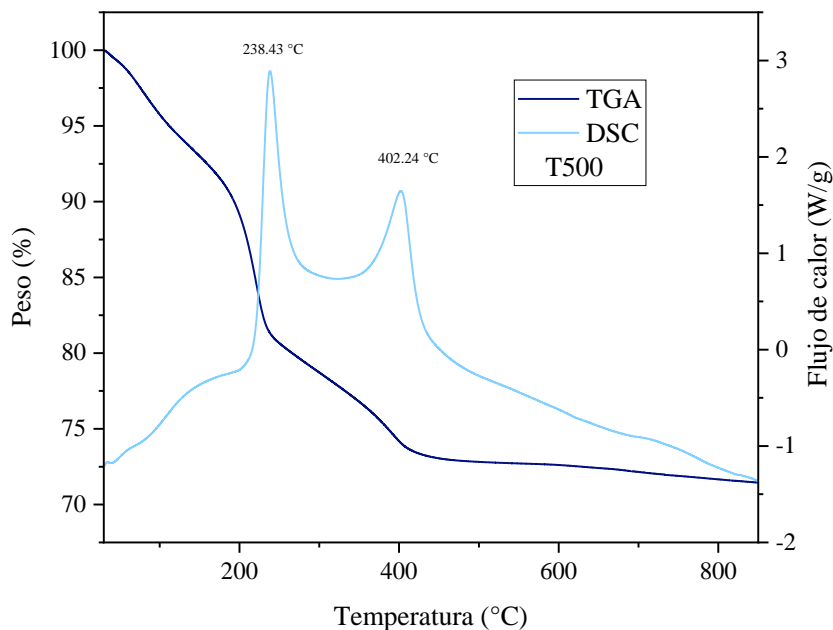


Figura 3.1 Análisis de TGA-DSC del material T500.

Las transformaciones ocurridas (curva TGA) arrojaron una pérdida total de peso de aproximadamente 25 %. En la primera etapa de pérdida de peso se registró alrededor del 8 % de la pérdida de la masa total, en este rango de temperatura, la reducción del peso se debe a la

pérdida de agua adsorbida en la superficie del material^[92]; la segunda etapa de pérdida de masa fue del 10 % y se debe a la eliminación del tensoactivo catiónico (OH^-) adsorbido en el material. La última etapa de pérdida en peso continua entre 250 y 500 °C, después de esta temperatura ya no existe mayor cambio en el peso del material debido a que el componente orgánico ha sido desalojado completamente además de haberse dado los cambios químicos promovidos por la temperatura^[93]. En el análisis DSC se observa un pequeño pico endotérmico alrededor de 100 °C debido a la desorción de agua y metanol, además una segunda señal exotérmica a 238.43 °C causada por la descomposición de sustancias orgánicas contenidas en el xerogel. El pico endotérmico que ocurre a partir de 300 a 400 °C es asociado con la transformación del dióxido de titanio amorfo a cristalino^[75, 94]. Alrededor de los 400 °C se exhibe un pico exotérmico, el cual puede atribuirse a la combustión del surfactante, así como a la combustión de grupos alcóxidos que permanecen ligados a la estructura del TiO_2 .

En la figura 3.2 se presentan los resultados (TGA-DSC) del material TFe1-500. Se observó que la introducción del hierro no causó un cambio significativo en el perfil del termograma del respecto al del dióxido de titanio puro, parte de la transformación ocurrida arrojó una pérdida en peso total ~ 30 %. En la primera etapa de pérdida de peso está alrededor del 12 %, entre el rango de temperaturas de 90 a 190 °C que como se discutió para el TiO_2 puro está relaciona con la pérdida de agua adsorbida en la superficie del material; en la segunda etapa, cuando se alcanzó la temperatura de 190 °C y hasta llegar a los 250 °C se observó una pérdida gradual en peso aproximadamente de 6 %, la cual fue atribuida a los grupos hidroxilo (OH^-) químicamente ligados a la superficie de nanopartículas de dióxido de titanio^[89, 95]. Finalmente, la tercera pérdida en peso observada entre las temperaturas de 250 a 700 °C se debe a la descomposición de los disolventes orgánicos^[96]. El pico endotérmico ~ 100 °C observado en DSC corresponde a la desorción de agua y solvente (metanol).

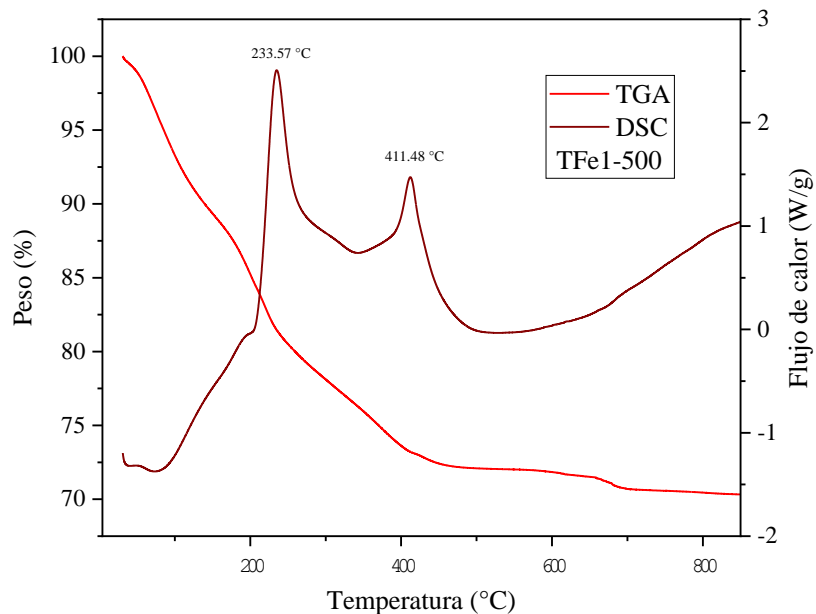


Figura 3.2 Análisis de TGA-DSC del material TFe1-500.

En la curva del DSC se aprecia un desplazamiento del pico exotérmico de 233.57 °C con respecto al dióxido de titanio sin modificar con un pico de 238.43 °C debido probablemente a la presencia de hierro en el material y corresponde a la descomposición de compuestos orgánicos en el xerogel. El pico endotérmico se encuentra más definido entre las temperaturas de 300 a 400 °C el cual es asociado con la transformación del dióxido de titanio amorfo a la fase anatasa^[75, 94]. Un pico exotérmico se exhibe ~ 411 °C, el cual se atribuye a la combustión del surfactante, así como a la combustión de grupos alcóxidos que permanecen ligados a la estructura del TiO₂. El pico endotérmico que se localiza en el rango de temperaturas de 480 a 680 °C indicó que existe una transformación de fase anatasa a fase rutilo en el material^[93, 94].

En la figura 3.3 presenta el termograma (TGA-DSC) del material TP2-500. En este material se presentó una pérdida en peso aproximadamente de 21 % en el intervalo de temperatura de 40 a 500 °C que corresponde a la eliminación de agua fisisorbida, volatilización de solventes y eliminación de materia orgánica^[40, 97].

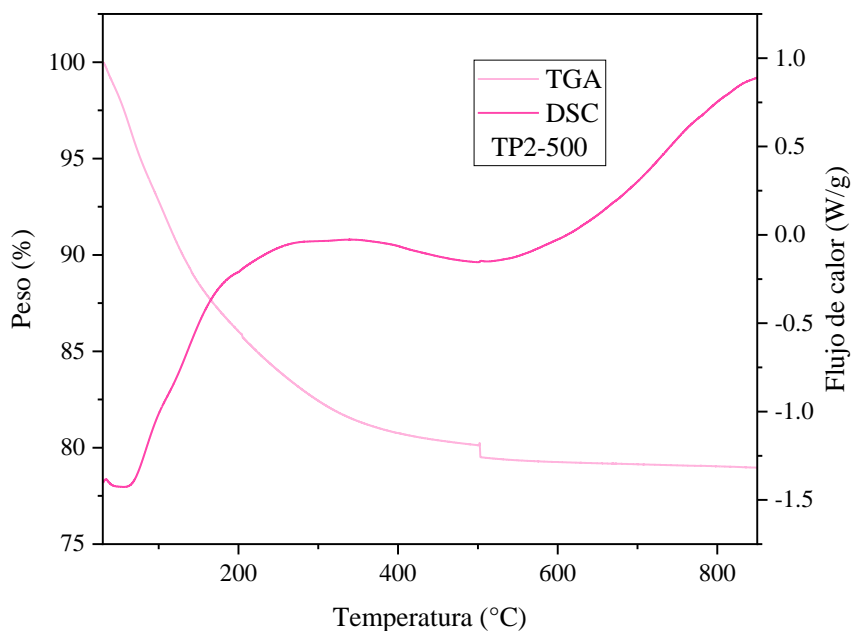


Figura 3.3 Análisis de TGA-DSC del material TP2-500.

El DSC muestra un pico endotérmico cuyo mínimo se da alrededor de los 100 °C, y es debido principalmente a la evaporación del agua que se encuentra adsorbida físicamente, así como al solvente orgánico que se encuentran atrapados en los poros del material. El amplio pico exotérmico observado entre las temperaturas de ~100 a 450 °C se atribuye a la descomposición y volatilización de los disolventes orgánicos. Se ha reportado que las fases anatasa y rutilo de la titania normalmente crecen a partir de un arreglo TiO_6 , a través de su reorganización a la forma octaédrica. Es aceptado que el reordenamiento de esta estructura favorece la formación de la fase rutilo (por encima de 520 °C) mientras que la fase anatasa se ve favorecida por el reordenamiento que se presenta por debajo de 520 °C^[93-94, 98].

En la figura 3.4 se muestra el perfil del termograma (TGA-DSC) del material TP2Fe1-500. En este material se observó una pérdida en peso ~15 % en el intervalo de temperatura de 80 a 480 °C, la cual está relacionada con la evaporación de solventes y combustión de materia orgánica^[40].

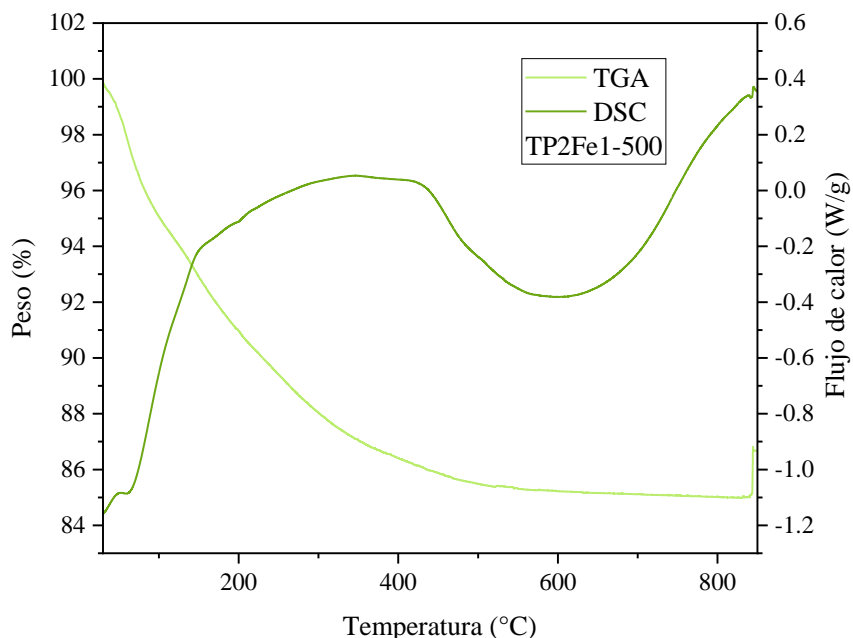


Figura 3.4 Análisis de TGA-DSC del material TP2Fe1-500.

En el perfil DSC se observó un pico endotérmico ~100 °C que indica la deshidratación y eliminación de los residuos orgánicos ocluidos en la superficie del material^[94]. El pico exotérmico a 238.4 °C en el material T500 proviene de la descomposición de la sustancia orgánica contenida en el xerogel.

Cabe señalar que la modificación debida a la introducción de fósforo en el material TP2Fe1-500 muestra un amplio pico exotérmico comenzando en 200 °C aproximadamente y finalizando alrededor de 470 °C, esto indica que la presencia del fósforo modificó completamente la historia térmica de descomposición de este material. La introducción del hierro posterior al fósforo no causó un efecto pronunciado^[75, 96].

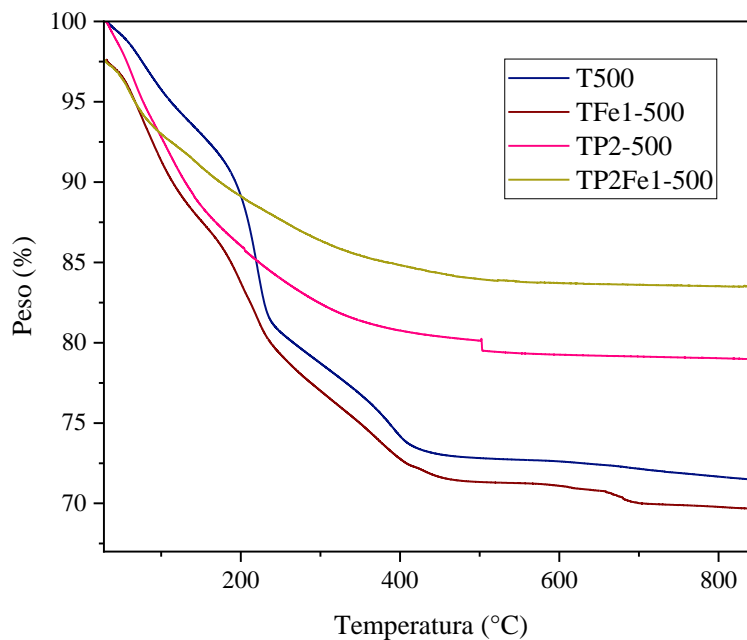


Figura 3.5 Análisis de TGA para los materiales T500, TFe1-500, TP2-500 y TP2Fe1-500.

En la figura 3.5 presenta los resultados de TGA de los materiales T500, TFe1-500, TP2-500 y TP2Fe1-500, el material TP2-500 presentó una pérdida en peso ~21 % en el intervalo de temperatura de 40 a 500 °C lo cual corresponde a la eliminación de agua fisisorbida, volatilización de solventes y eliminación de materia orgánica^[40, 97]. El material TP2Fe1-500 observó una pérdida en peso ~15 % en el rango de temperatura de 80 a 480 °C la cual está relacionada con la evaporación de solventes y combustión de materia orgánica^[40, 94, 97]. El material TFe1-500 mostró una pérdida en peso ~ 30 %. La modificación de la estructura de TiO₂ con fósforo y hierro disminuye las pérdidas en peso de los materiales modificados en comparación del material T500 donde su pérdida en peso fue mayor (~25 %) con respecto a los materiales modificados.

3.2 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

En la figura 3.6 se muestran los espectros FT-IR del material T450, material calcinado a 450 °C, siendo la figura 3.6 a la imagen ajustada a la izquierda y la 3.6 b la imagen ajustada a la derecha del escrito. Para poder observar con mayor claridad el espectro de todos los materiales se corrieron en una celda ATR (figuras 3.6 a, 3.7 a, 3.8 a, 3.9 a y 3.10 a) y en la pastilla de KBr, los materiales de las figuras 3.6 b, 3.7 b, 3.8 b, 3.9 b y 3.10 b.

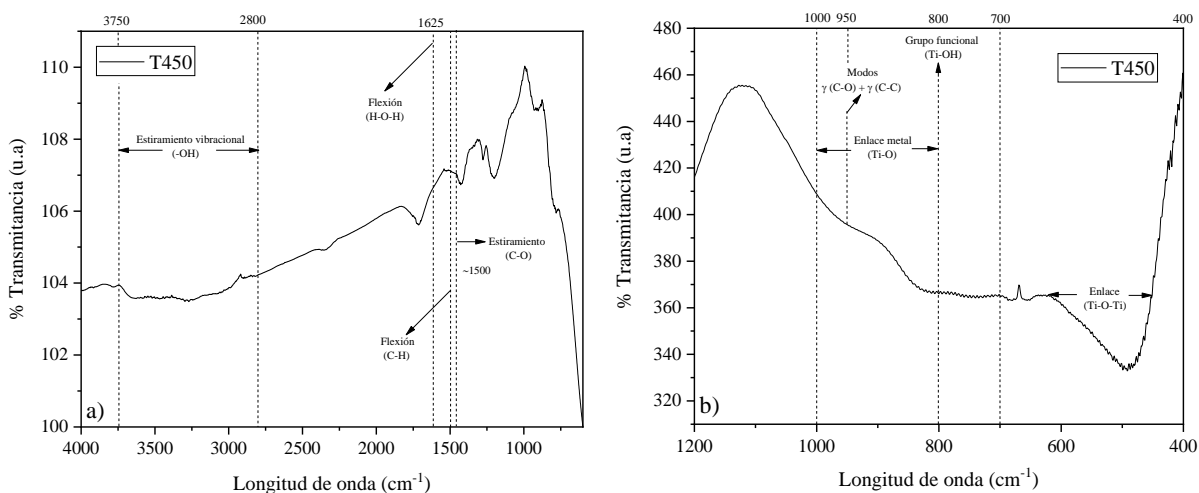


Figura 3.6 Espectro de FTIR del material T450.

En los espectros de infrarrojo del material T450 mostrados en la figura 3.6 (a) la banda ancha que aparece en el rango de 3750 a 2800 cm⁻¹ está relacionado a un estiramiento vibracional del grupo hidroxilo (-OH). Una banda de 1625 cm⁻¹ se debe a la vibración tipo flexión de la molécula de agua adsorbida (H-O-H). La presencia de enlaces -OH y agua adsorbida son esenciales para la actividad fotocatalítica del TiO₂. Un pico aproximadamente en 1500 cm⁻¹, corresponde a la flexión C-H, esta señal se debe a los remanentes de materia orgánica proveniente del solvente o precursor orgánico empleado en la preparación, mientras que una pequeña banda localizada en ~1500 cm⁻¹ corresponde a estiramiento de enlaces de C-O^[1, 92]. En la figura 3.6 (b) el espectro de infrarrojo en la región comprendida entre 400-1000 cm⁻¹ se observa una señal de estiramiento que identifica al enlace metal-oxígeno (Ti-O). La

banda de 800 cm^{-1} se asocia al grupo funcional Ti-OH. Se ha reportado que las bandas situadas en el intervalo de $700\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ son características de enlaces Ti-O-Ti^[1, 11, 99].

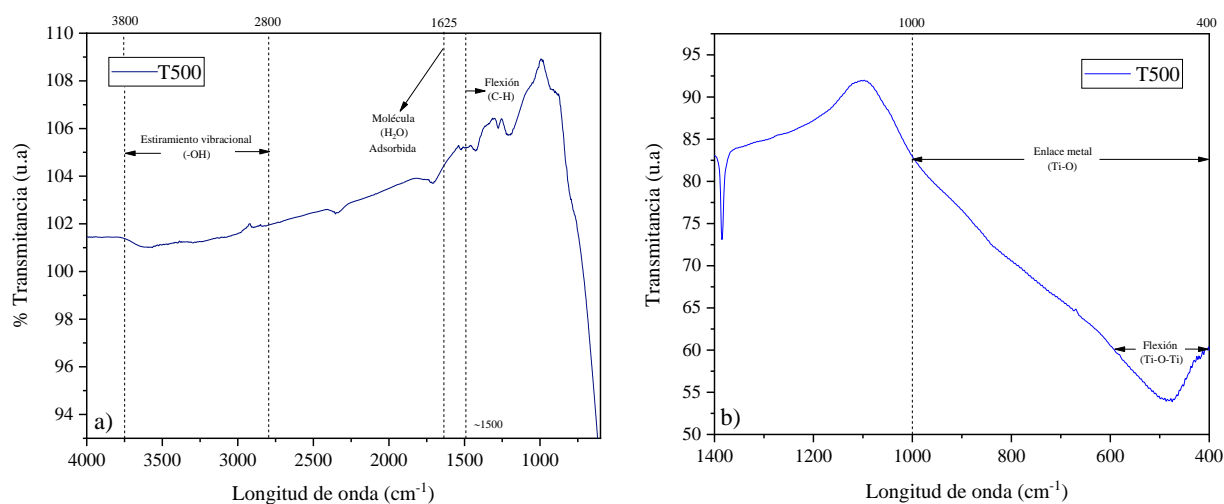


Figura 3.7 Espectro de FTIR del material T500.

En la figura 3.7 (a) el espectro de infrarrojo del material T500 se nota una disminución en la intensidad de todas las bandas, y se atribuye al efecto del incremento de la temperatura de calcinación de 450 a 500 °C , la banda ancha que se localiza entre 3800 a 2800 cm^{-1} está relacionada a un estiramiento vibracional del grupo hidroxilo (-OH) y la localizada a 1625 cm^{-1} corresponde a la vibración tipo flexión de la molécula de agua adsorbida, lo cual está en concordancia con lo reportado por Anu K. John-Shiny Palaty (2018). Se observa alrededor de $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ una señal correspondiente a la flexión C-H remanente precursor orgánico. En la figura 3.7 (b) el espectro de infrarrojo en la región comprendida entre $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ se observa una débil señal de estiramiento que identifica al enlace metal-oxígeno (Ti-O) y la flexión Ti-O-Ti^[1].

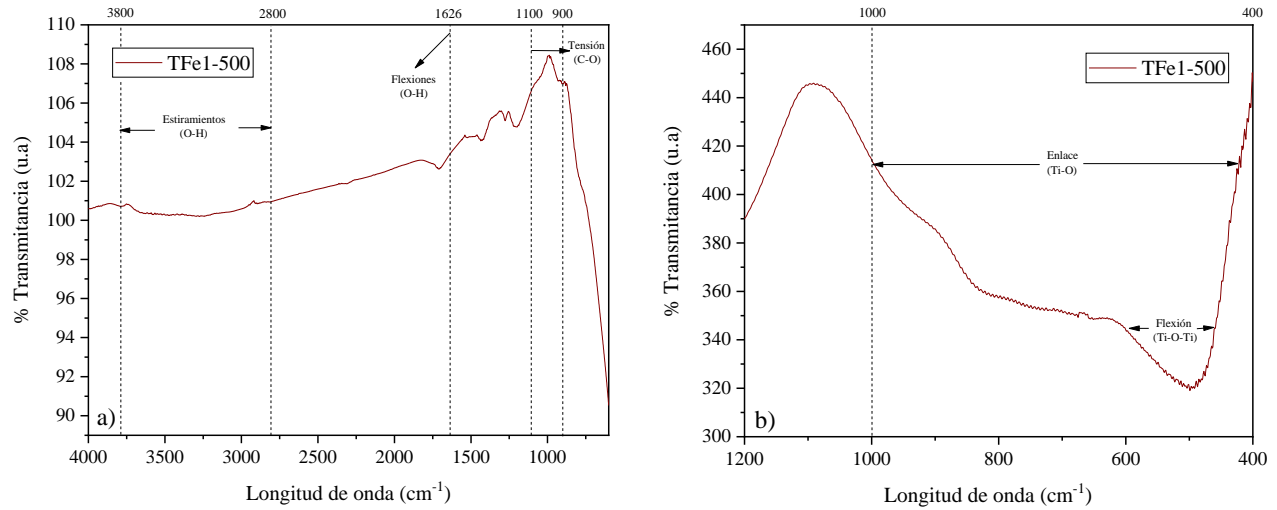


Figura 3.8 Espectro de FTIR del material TFe1-500.

En la figura 3.8 (a) se muestra el espectro de infrarrojo del material TFe1-500 registrado con la celda ATR, en el cual se observa que la temperatura de calcinación a 500 °C y con hierro producen una disminución bastante significativa en las intensidades de las bandas de absorción, en comparación con el espectro del material T500, además la introducción de hierro en la estructura de TiO_2 promueve cambios que llevan a la absorción de mayor cantidad de grupos hidroxilos^[96]. Se observó una banda pequeña alrededor de 1200 cm^{-1} corresponde a vibraciones Ti-O-Ti ^[58]. La banda comprendida en la región de $1100\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ es debida a tensión (C-O) ^[100]. La banda alrededor de 3400 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento de enlaces O-H de agua adsorbida, y la señal de 1626 cm^{-1} se obtiene de las flexiones de dichos enlaces^[58, 60]. En el espectro de la figura 3.8 (b) se observa en la región comprendida entre $400\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ apreciándose una débil señal de estiramiento que identifica al enlace metal-oxígeno (Ti-O) y la flexión Ti-O-Ti ^[1].

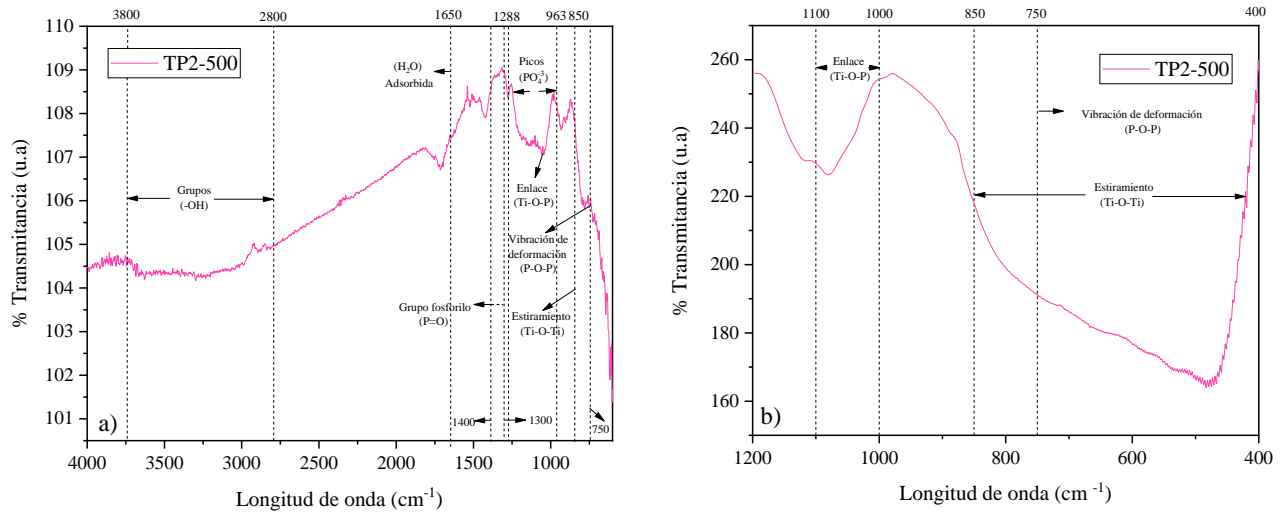


Figura 3.9 Espectro de FTIR del material TP2-500.

La figura 3.9 presenta el espectro del material TP2-500, en la figura (a) la banda alrededor de 3400 cm^{-1} y la señal de 1650 cm^{-1} corresponden al agua adsorbida en la superficie del material y grupos hidroxilo respectivamente. Un pico de absorción fue observado entre $963\text{-}1288\text{ cm}^{-1}$, las señales en infrarrojo en este rango corresponden a frecuencias características del grupo fosfato (PO_4^{-3}). Mientras el pico en la región comprendida entre $1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ indica la presencia del grupo fosforilo ($\text{P}=\text{O}$)^[76]. El pico en 850 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento Ti-O-Ti de los iones Ti en una coordinación octaédrica. La vibración de deformación P-O-P puede producir un pico alrededor de 750 cm^{-1} . En la figura (b) la señal localizada en el material TP2-500 en el rango de $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ corresponde a la formación de enlace Ti-O-P resultado del dopaje con fósforo^[74].

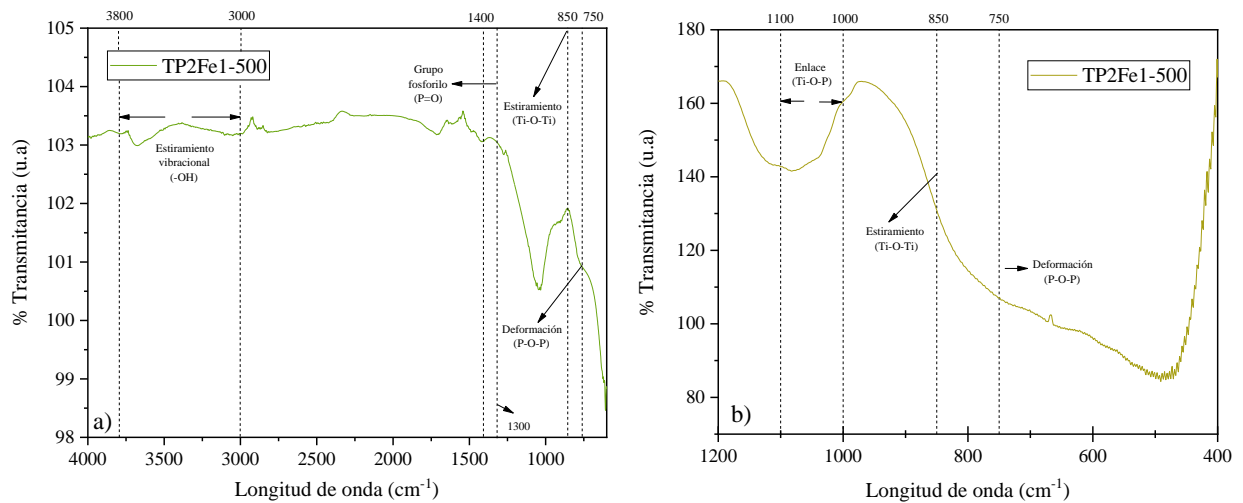


Figura 3.10 Espectro de FTIR de material TP2Fe1-500.

El espectro de infrarrojo del material TP2Fe1-500, la banda ancha que aparece en el rango de $3800-3000\text{ cm}^{-1}$ corresponde al estiramiento vibracional del grupo hidroxilo (-OH) [1]. El pico en la región comprendida de $1300-1400\text{ cm}^{-1}$ indica la presencia del grupo fosforilo (P=O)^[76]. El pico en 850 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento Ti-O-Ti de los iones Ti en una coordinación octaédrica mientras una amplia banda de baja intensidad corresponde a la vibración de deformación P-O-P acentuándose la señal alrededor de 750 cm^{-1} ^[74]. La incorporación de Fe en la estructura de TiO₂ efectúa cambios significativos generando una mayor absorción de más cantidades de grupos hidroxilos^[96]. En la figura (b) la señal localizada en el material TP2Fe1-500 entre el rango de $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la formación de enlace Ti-O-P resultado del dopaje con fósforo^[74].

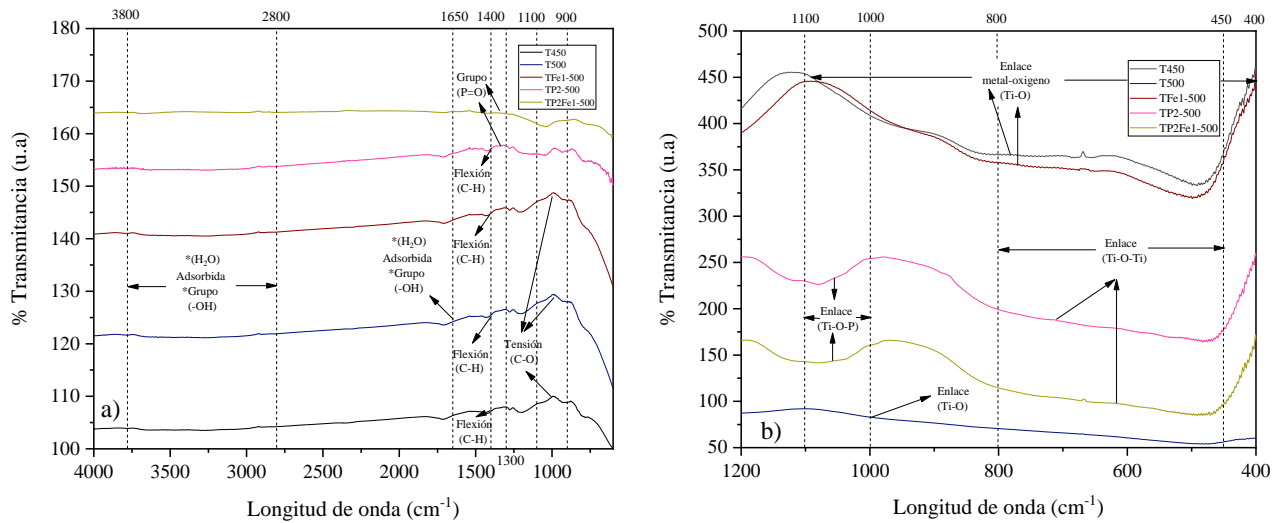


Figura 3.11 Espectros de FTIR de los materiales T450, T500, TFe1-500, TP2-500 y TP2Fe1-500.

El espectro de infrarrojo mostrado en la figura 3.11 muestran que el material TFe1-500, no presentó un cambio significativo con la modificación de Fe en la estructura de TiO_2 con respecto a los materiales T450 y T500 calcinados a 450 y 500 °C respectivamente, los picos en el rango 3400 y 1650 cm^{-1} corresponden al agua adsorbida en la superficie y el grupo hidroxilo en los materiales^[76], se observó que en el material TP2-500 y TP2Fe1-500 existe una disminución significativa del pico 1650 cm^{-1} lo cual indica que el agua adsorbida y el grupo hidroxilo en los materiales es menor por la presencia de fósforo en la estructura de TiO_2 ; alrededor 1400 cm^{-1} se presenta un pico en casi todos los materiales con excepción del material TP2Fe1-500, que corresponde a la flexión C-H que puede haberse originado a partir del solvente o precursor^[1].

Las bandas en el rango de 1100-900 cm^{-1} son debidas a tensión de enlaces (C-O)^[100] presentes en los materiales T450, T500 y TFe1-500 y ausentes en los materiales TP2-500 y TP2Fe1-500; los materiales TP2-500 y TP2Fe1-500 presentan picos en el rango de 1300-1400 cm^{-1} indica la presencia del grupo fosforilo (P=O) en ambos materiales^[76].

En la figura (b) en la región comprendida entre 400-1100 cm^{-1} presenta una mayor intensidad en la señal de estiramiento que identifica al enlace metal-oxígeno para los

materiales T450 y TFe1-500, en cambio para el material T500 en la región comprendida entre 400-1000 cm^{-1} se observa una débil señal de estiramiento que identifica al enlace metal-oxígeno (Ti-O), mientras que en los materiales TP2-500 y TP2Fe1-500 esta señal es de mayor intensidad abarcando desde 450-800 cm^{-1} la cual se han asignado a enlaces del tipo Ti-O-Ti. La señal localizada en los materiales TP2-500 y TP2Fe1-500 entre el rango de 1000-1100 cm^{-1} que corresponde a la formación de enlace Ti-O-P resultado del dopaje con fósforo.

3.3 Difracción de rayos X (DRX)

La figura 3.12 representa el difractograma de rayos X del material T500. Los valores del ángulo de difracción obtenidos para los picos localizados en 2θ son similares a los reportados por Galvis y col. en 2009^[101]: 25.32°, 36.95°, 37.85°, 38.6°, 48.08°, 53.92°, 55.07°, 62.18°, 68.70°, 70.35°, 75.09°, 76.14° corresponden a los planos (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215), (301) que identifica la fase anatasa de TiO_2 identificada con la tarjeta JCPDS 00-021-1272 cristalizó en el sistema tetragonal.

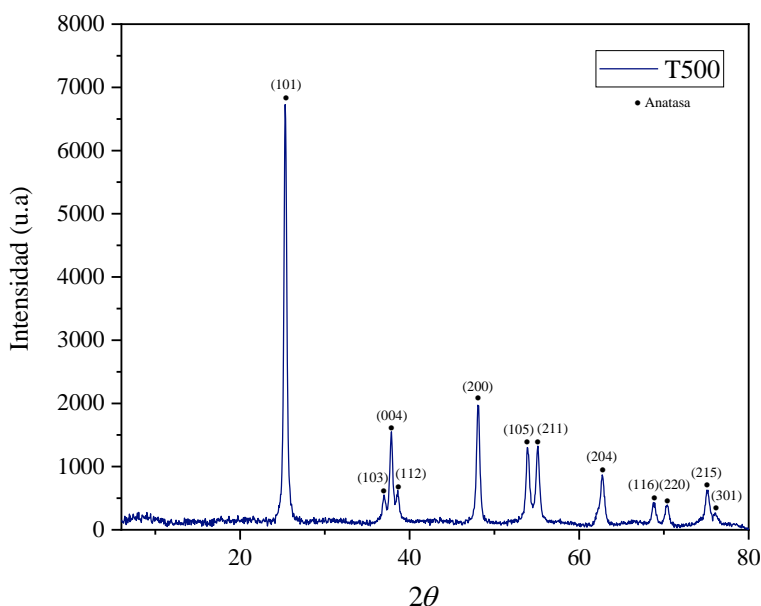


Figura 3.12 Patrón de difracción de rayos X para el material T500.

El tamaño promedio del cristalito de la partícula fue calculado usando la ecuación de Debye Scherrer en el plano (101) y fue de 18 nm:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde d es el tamaño de cristalito, K es una constante adimensional 0.9, λ es la longitud de onda de rayos X (0.15406 nm para una radiación Cu $K\alpha$), β es el ancho del pico máximo de difracción de rayos X a la altura media y θ es el ángulo de Bragg y se obtiene a partir del valor 2θ correspondiente al pico con máxima intensidad en el patrón de DRX^[1]. De acuerdo a Anu K. y John Shiny Palaty que sintetizaron materiales de TiO₂ a pH 1 obtuvieron una mezcla de fases rutilo y brookita en coexistencia con la fase anatasa; el dióxido de titanio preparado por los citados autores tiene un tamaño de partícula de 8.2 nm cuando usan el metanol como solvente. En este trabajo siguiendo la metodología de síntesis de Anu K. y John Shiny Palaty aunque calcinando a 500 °C y agitación constante en la síntesis, se observó que solo se obtuvo la fase anatasa y que el tamaño del cristalito incrementó considerablemente.

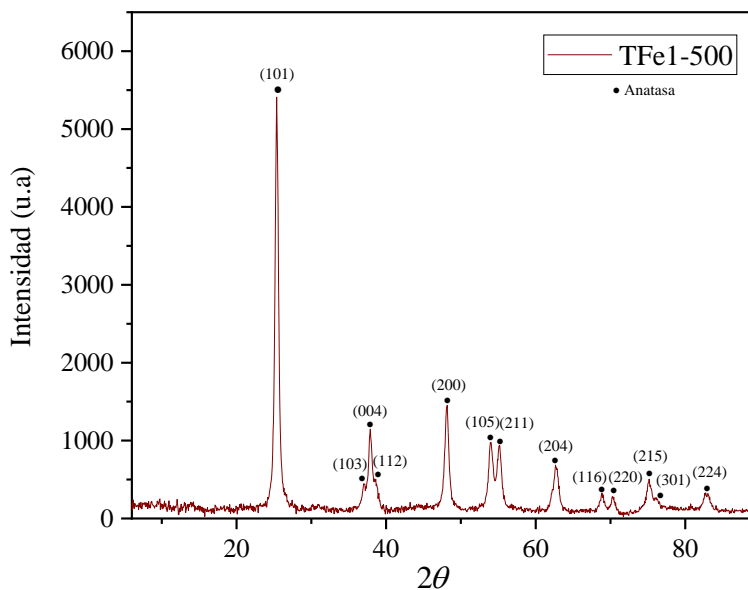


Figura 3.13 Patrón de difracción de rayos X para el TFe1-500.

La figura 3.13 presenta el patrón de difracción de rayos X del material TFe1-500. Los picos de difracción localizados en $2\theta = 25.36^\circ, 37.10^\circ, 37.89^\circ, 48.12^\circ, 53.92^\circ, 55.07^\circ, 62.64^\circ,$

68.99°, 70.45°, 75.11°, 76.13°, 82.70° correspondientes a los planos (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215), (301), (224) observándose los picos característicos del TiO_2 determinada con la tarjeta JCPDS 00-021-1272 en su fase anatasa y no hay evidencia de la presencia de otras especies cristalinas, el material presenta un tamaño de cristalito de 12.8 nm. Se observó un pequeño ensanchamiento de los picos debido a la presencia de hierro en la estructura del TiO_2 ^[100], no se observan señales propias de óxidos de hierro. La disminución de la intensidad de la señal en el patrón de difracción de rayos X es atribuido a la posible incorporación del hierro (sustitución isomórfica) en la red cristalina del dióxido titanio, lo cual genera variaciones en el valor de la energía de red de la estructura anatasa^[60].

La figura 3.14 presenta el patrón de difracción de rayos X del material de TP2-500, al introducir el fósforo en la estructura del TiO_2 se observó que el material TP2-500 es más amorfo cristalizando la fase anatasa, lo que demostró que la introducción del fósforo estabilizo la fase anatasa^[71].

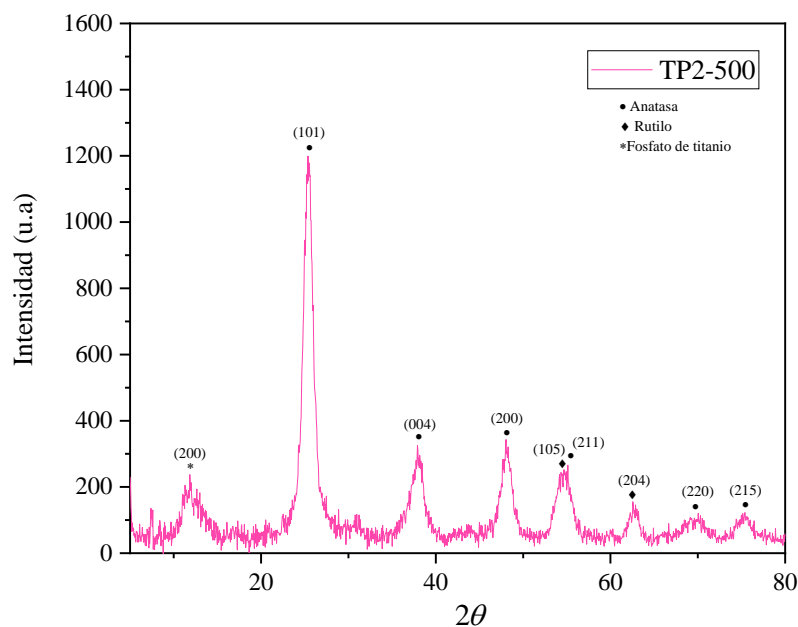


Figura 3.14 Patrón de difracción de rayos X para el TP2-500.

Los picos más representativos para el dióxido de titanio fosfatado identificados en 2θ : 25.37° , 37.90° , 48.03° , 70.05° , 74.99° con sus respectivos planos (101), (004), (200), (211), (220), (215) encontrada con la tarjeta JCPDS 00-021-1272 mostrando la cristalización en un sistema tetragonal. El difractograma presentó la fase anatasa con pequeñas trazas de fase rutilo, la fase rutilo se presentó en los ángulos de difracción en $2\theta = 54.57^\circ$, 68.77° respectivo a los planos (105), (204) y son similares a los reportados por Galvis y col. en 2009^[101]. Se observó un ángulo de difracción en $2\theta = 11.83^\circ$ con su plano correspondiente (200) encontrada en la tarjeta JCPDS 00-052-1470 que indicó la señal de un pico de fosfato de titanio. El tamaño de cristalito del material TP2-500 es de 5 nm menor en comparación con del material T500 que fue de 18 nm, demostrando que la introducción del fósforo retarda o inhibe el crecimiento del cristalito^[75].

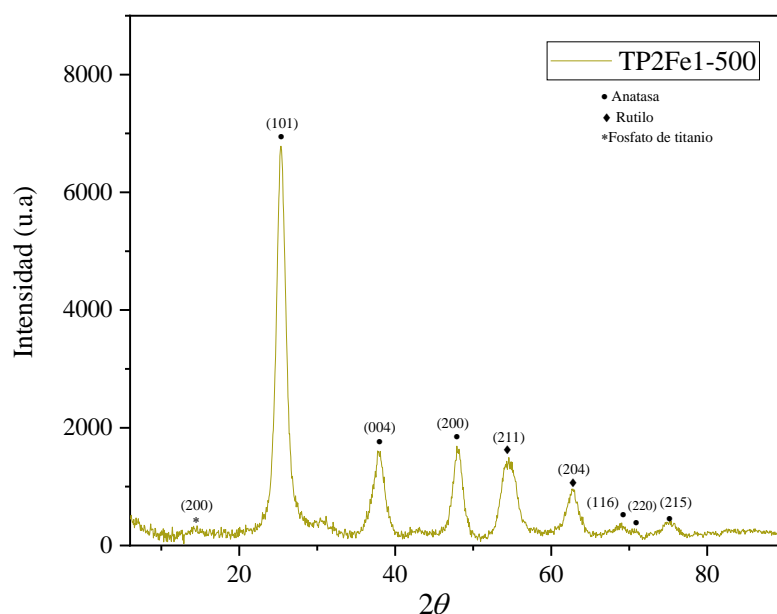


Figura 3.15 Patrón de difracción de rayos X para el material TP2Fe1-500.

La figura 3.15 representa el difractograma de rayos X del material de TP2Fe1-500. Los picos característicos de difracción para la fase anatasa están ubicados en $2\theta = 25.41^\circ$, 37.80° , 48.03° , 62.85° , 70.10° , 75.10° correspondientes a los planos (101), (004), (200), (116), (220),

(215) de acuerdo a la tarjeta JCPDS 00-021-1272, este material contiene fósforo y hierro en 2 y 1 % en peso, respectivamente.

El difractograma presentó la fase anatasa con pequeñas trazas de fase rutilo, la fase rutilo se presentó en los ángulos de difracción en $2\theta = 54.57^\circ$, 68.77° respectivo a los planos (211), (204) similares a los reportados por Galvis y col. en 2009^[101]. Se observó una señal en menor intensidad de un pico de fosfato de titanio en un ángulo de difracción en $2\theta = 11.83^\circ$ con su plano correspondiente (200) encontrada en la tarjeta JCPDS 00-052-1470. El material modificado con fósforo mostró un menor tamaño de cristalito en comparación con el material T500, debido a que el crecimiento de los cristalitos en fase anatasa fue inhibido por la modificación de fósforo.

Por otro lado, el aumento en el contenido de Fe (% en peso) resultó en un aumento en el tamaño medio del cristalito 4.7 nm. Se atribuye a la disminución de ensanchamiento de la anchura a la mitad máxima de los picos de anatasa por el contenido de Fe de 1 %^[48].

Por lo tanto, la disminución de la intensidad de la señal en el difractograma de rayos X de este material TP2Fe1-500 fue menor en comparación al material TP2-500 que fue atribuido a la incorporación de Fe en la estructura de TiO_2 .

Los patrones de difracción de rayos X mostrado de materiales TP2Fe1-500, TP2-500, TFe1-500 y T500 se presentan en la figura 3.16, se identificó que la fase anatasa como la estructura cristalina predominante, no obstante, el material TP2Fe1-500 presentó la presencia de la fase anatasa con trazas de la fase rutilo.

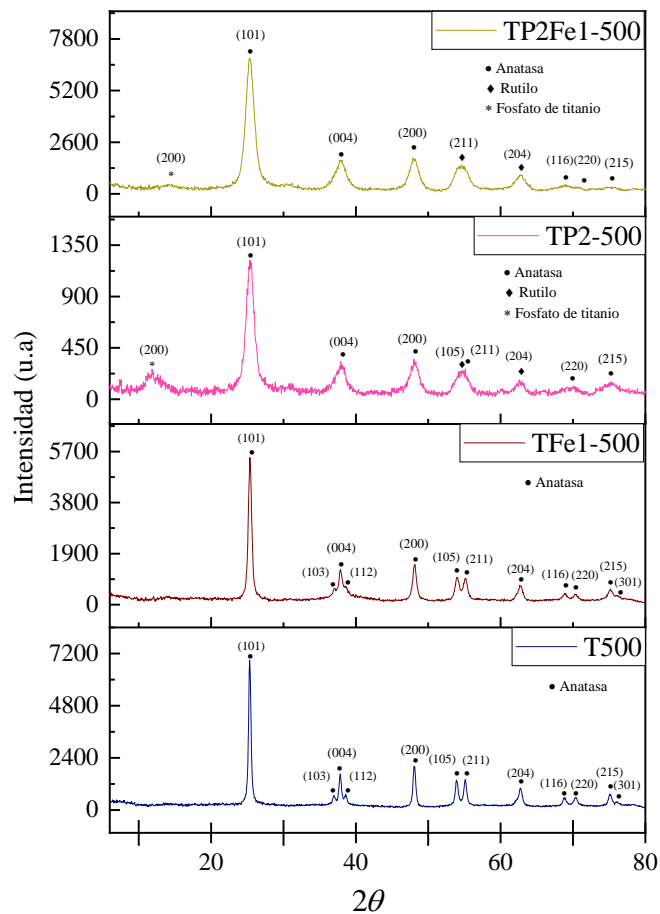


Figura 3.16 Patrones de difracción de rayos X para los materiales T500, TFe1-500, TP2-500 y TP2Fe1-500.

Los materiales T500 y TFe1-500 presentaron cristalinidad definida. La adición del ácido fosfórico promovió la reducción en el tamaño del cristalito, pasando de 18 nm del material T500 a 5 nm en TP2-500, no obstante, en el material TP2Fe1-500 que contiene 1 % de hierro, el efecto fue menor. Los materiales fosfatados TP2-500 y TP2Fe1-500 se presentaron más amorfos con un mayor ensanchamiento en los picos característicos de la fase anatasa esto causado por la modificación con fósforo.

3.4 Titulación potenciométrica con n-butilamina

La determinación de la acidez superficial (fuerza, cantidad de sitios ácidos y acidez total) de los materiales preparados por medio de la titulación potenciométrica con n-butilamina en acetonitrilo se muestran en las figuras 3.17 a 3.21. El criterio adoptado para la interpretación de los resultados establece que la máxima fuerza ácida (MFA) de los sitios se determina por el potencial de electrodo inicial (E) expresado en mV. La distribución de los sitios ácidos o de la fuerza ácida de los sitios se clasifica de acuerdo al valor del potencial de electrodo E en la siguiente escala^[86, 87]: $E > 100$ mV (sitios ácidos muy fuertes); $0 < E < 100$ mV (sitios ácidos fuertes); $-100 < E < 0$ mV (sitios ácidos débiles) y $E < -100$ mV (sitios ácidos muy débiles). El perfil de neutralización mostrado en la figura 3.17 del material T500 presentó una MFA de -25.5 mV, que corresponde a los sitios ácidos muy débiles.

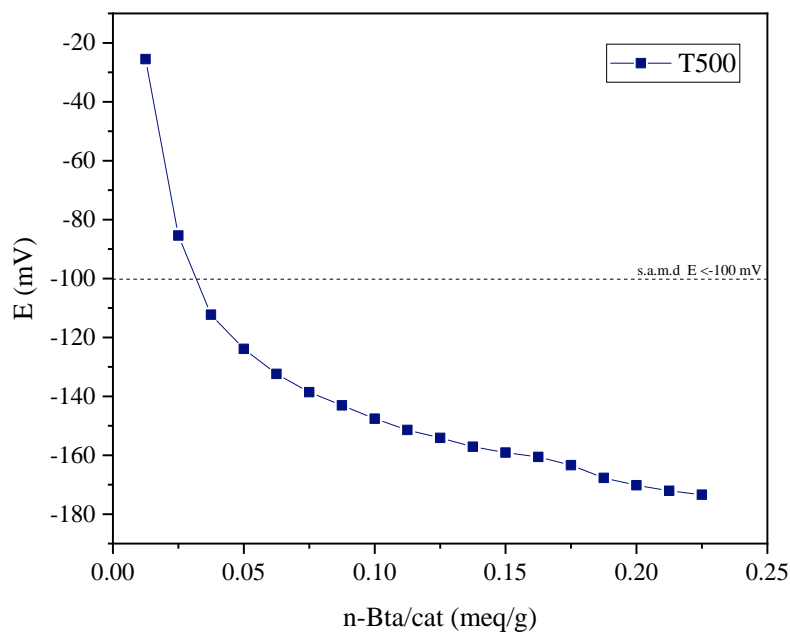


Figura 3.17 Perfil de neutralización del material T500.

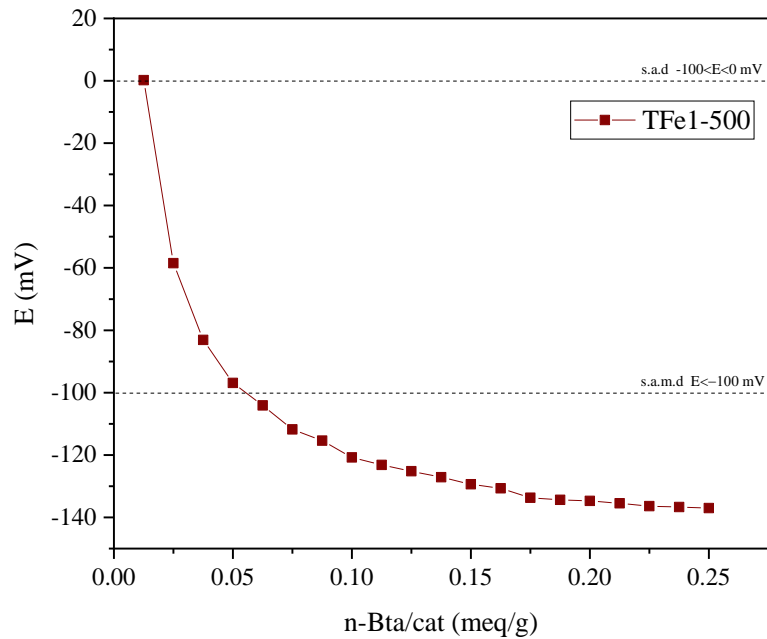


Figura 3.18 Perfil de neutralización del material TFe1-500.

En la figura 3.18 del perfil de neutralización del material TFe1-500 reveló la presencia de sitios ácidos débiles y muy débiles, con una MFA de 0.2 mV. Cabe señalar que la adición de hierro al material TFe1-500 mejoró la acidez del material con respecto al dióxido de titanio no modificado. Los óxidos metálicos como la zirconia y titania mejoran las propiedades ácidas y texturales con la introducción de modificadores metálicos e inorgánicos. Por otra parte, la adición de hierro estabiliza la fase activa anatasa e inhibe o minimiza la formación de las estructuras rutilo y brookita^[88] no obstante, se desconoce si la acidez tiene influencia sobre propiedades fotocatalíticas.

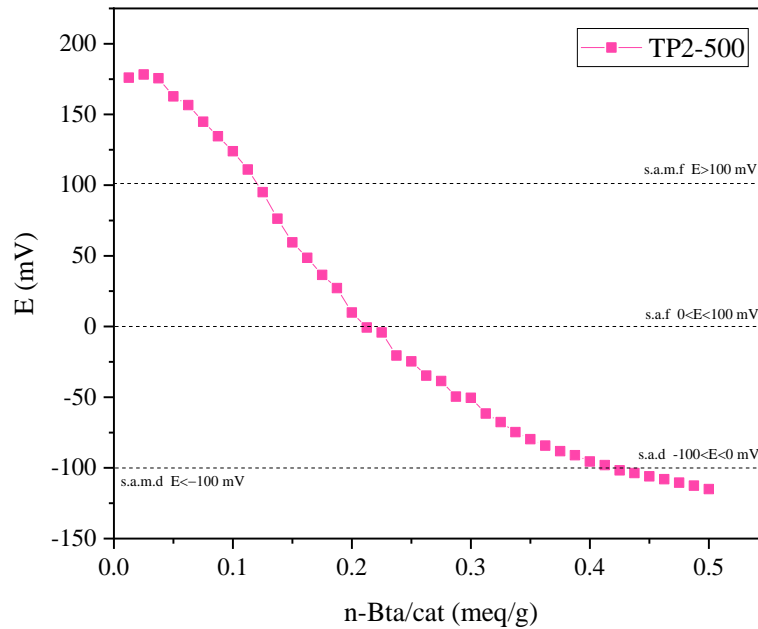


Figura 3.19 Perfil de neutralización del material TP2-500.

El perfil de neutralización de la figura 3.19 muestra como con la adición del dopante de fósforo se incrementó el grado de acidez del TiO_2 generando sitios ácidos en el rango fuerte a muy fuertes, existiendo una notable diferencia entre el óxido de titanio puro y el material que fue modificado tal como lo reporta Hernández Enríquez y col. (2008)^[102]. Esto es debido a que dicho elemento funge como promotor de la acidez. El material acidificado presentó una máxima fuerza ácida (MFA) de 176 mV, mientras que el TiO_2 sin modificar solo alcanza valores por debajo de cero como máxima fuerza ácida^[102-103].

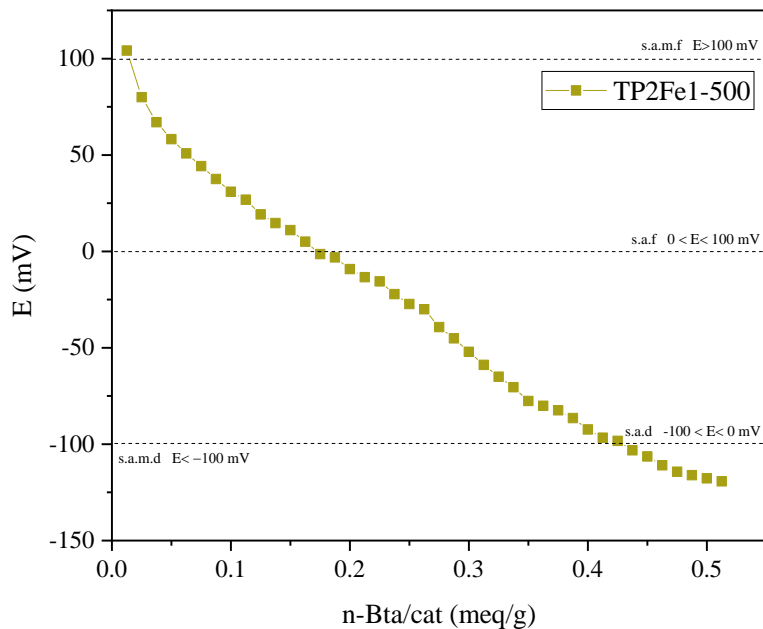


Figura 3.20 Perfil de neutralización del material TP2Fe1-500.

El comportamiento de la distribución de los sitios ácidos presentado en la figura 3.20 confirmó la existencia de una concentración de sitios ácidos muy fuertes, donde predominó una mayor concentración de sitios ácidos fuertes, débiles y muy débiles.

Se atribuye que la modificación con hierro no es tan significativa en la modificación de la acidez del dióxido de titanio como lo es el fósforo, pero si se refleja en este material una mayor máxima fuerza ácida de 104 mV, en comparación con el material TFe1-500 que solamente fue modificado con hierro que presentó una máxima fuerza ácida en 0.2 mV además de presentar solamente sitios ácidos débiles y muy débiles; mientras que el material TP2-500 que se modificó con fósforo solamente presentó una mayor acidez, con una MFA de 176 mV y mostró una mayor concentración de sitios ácidos muy fuertes y menor concentración de sitios ácidos fuertes, débiles y muy débiles.

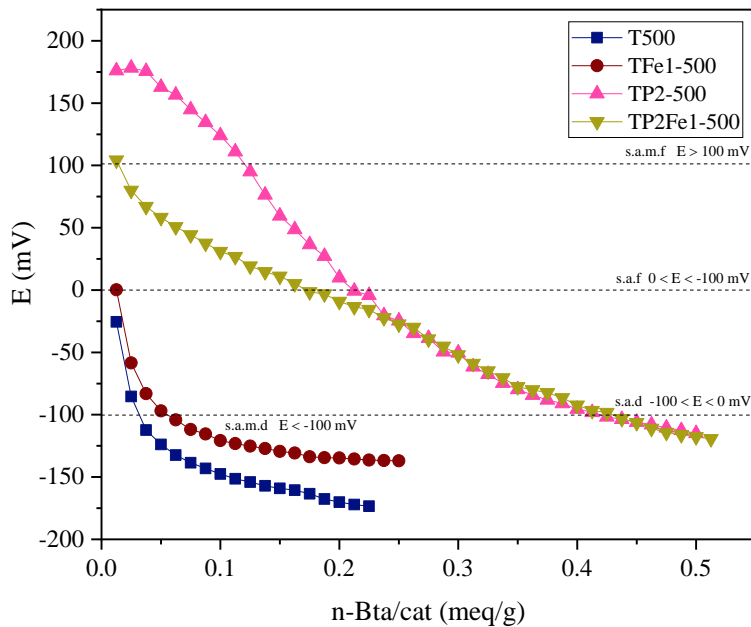


Figura 3.21 Perfiles de neutralización de los materiales sólidos ácidos T500, TFe1-500, TP2-500 y TP2Fe1-500.

En la figura 3.21 se observan los perfiles de neutralización de los sitios ácidos mediante n-butylamina de los 4 materiales estudiados. A forma de resumen se establece que la máxima fuerza ácida (MFA) de los materiales T500, TFe1-500, TP2-500 y TP2Fe1-500 se obtuvieron después de añadir una gota de la solución de n-butylamina con una concentración de 0.025 N en la suspensión de la muestra en acetonitrilo y de agitar durante 3 h, una vez pasadas las 3 h se registró la primera lectura o el potencial de electrodo en mV lo cual representa la máxima fuerza ácida de la muestra (MFA). El número total de sitios ácidos corresponde la cantidad total en volumen de la solución neutralizante expresados como meq de amina/ g de sólido donde ya no son observados cambios en el potencial del electrodo^[86]. De acuerdo a esta técnica se observa que el material que presentó la mayor fuerza ácida (150 mV) fue el TP2-500, seguido del material TP2Fe1-500 con 100 mV, estos resultados indican que la presencia de fósforo promovió la aparición de sitios ácidos fuertes de acuerdo a la escala reportada para esta técnica^[86, 87], así como una distribución de sitios ácidos heterogéneos en dióxido de titanio tal como se observa en la tabla 3.1.

Tabla 3.1

Distribución de sitios ácidos en óxido de titanio puro y modificado.

Catalizador	M.F.A (mV)	Acidez total (meq n-BTA/g cat.)	Concentración de sitios ácidos [meq $\frac{n-BTA}{g\ cat.}$]			
			Muy fuertes	Fuertes	Débiles	Muy débiles
T500	-25.5	0.2250				0.2250
TFe1-500	0.2	0.2500			0.0500	0.2000
TP2-500	176	0.5000	0.1125	0.1000	0.2000	0.0875
TP2Fe1-500	104	0.5125	0.0125	0.1625	0.2500	0.0875

3.5 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-vis (ERD UV-vis)

La figura 3.22 a) muestra el espectro de reflectancia difusa UV-vis del material T500. En esta figura se observó que el material T500 presenta una fuerte absorción de energía radiante alrededor 410-415 nm atribuida a las transiciones de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción pertenecientes al TiO_2 ^[102].

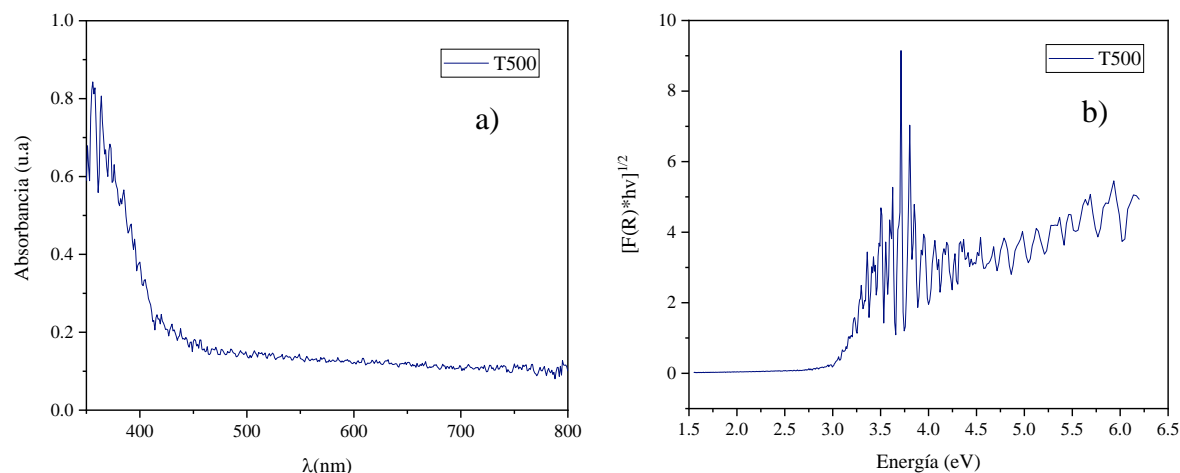


Figura 3.22 a) Espectro de reflectancia difusa UV-vis del material T500 y b) representación de la función de Kubelka-Munk de la energía de luz absorbida.

Diversas publicaciones indican que materiales que muestren absorción de luz alrededor de 400 nm pueden ser usados en reacciones foto-catalíticas empleando luz visible, con base en esta información se puede inferir que el material T500 es adecuado para ser usado en este tipo de reacciones irradiándolo con luz solar. La figura b) muestra la representación gráfica de la función Kubelka-Munk contra E_g y a partir de ella se determinó que el valor de la energía de banda prohibida (E_g) para el material T500, siendo de alrededor de 2.98 eV – 3.02 eV, está bien reportado que la E_g del dióxido de titanio en el cual predomina la fase anatasa es 3.2 eV mientras que la fase rutilo tiene un valor de E_g de 3.0 eV^[1], por lo tanto, el E_g del material T500 sintetizado por la metodología descrita en este trabajo y que está constituido esencialmente de un 100 % de fase anatasa resultó menor que el valor reportado en la literatura para el dióxido de titanio Degussa P25 abriendo esto la posibilidad de su aplicación en reacciones asistidas con luz visible.

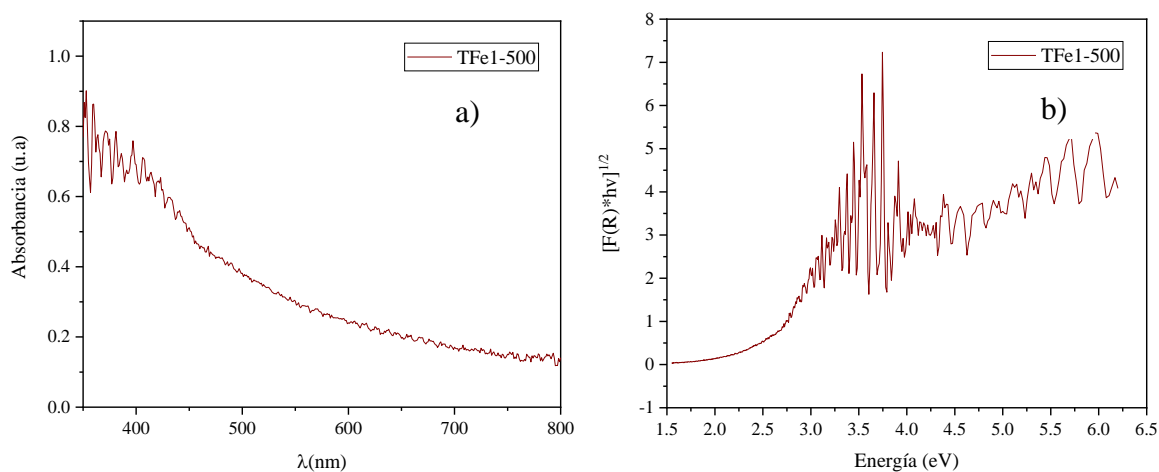


Figura 3.23 a) Espectro de reflectancia difusa UV-vis del material TFe1-500 y b) representación de la función de Kubelka-Munk de la energía de luz absorbida.

La figura 3.23 a) muestra el espectro de reflectancia difusa UV-vis del material TFe1-500, puede observarse una alta absorbancia inicial mostrando una caída alrededor de 463 nm, este corrimiento es debido a la adición del hierro incorporado en la estructura del TiO_2 y orientando la capacidad de activación del TiO_2 hacia la luz visible^[49]. Al oxidarse las especies de Fe, la banda de absorción experimenta una expansión debido a un estado de oxidación mayor^[67]. La figura b) muestra el gráfico de la función Kubelka-Munk de este material

observando que la energía de banda prohibida (E_g) tiene un valor próximo a 2.67 eV, con lo que se confirma lo reportado en la literatura respecto a que el TiO_2 , principalmente en su forma anatasa, aumenta su eficiencia en cuanto a la absorción de energía radiante cuando se le dopa con iones de metales de transición, como el hierro (Fe^{+3}) y esto lleva a mejorar su actividad en procesos fotocatalíticos en presencia de luz visible^[58].

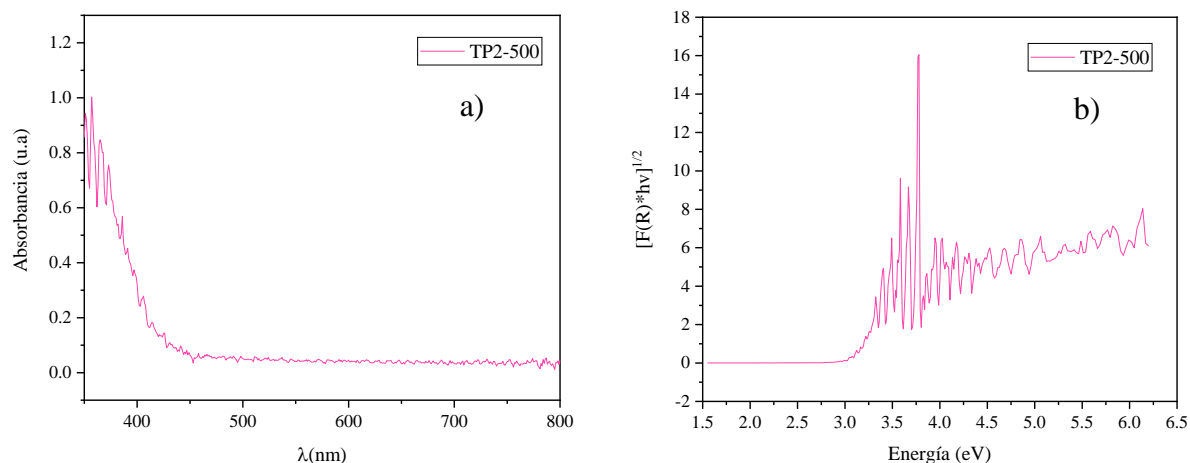


Figura 3.24 a) Espectro de reflectancia difusa UV-vis del material TP2-500 y b) representación de la función de Kubelka-Munk de la energía de luz absorbida.

La figura 3.24 a) se observa el espectro de reflectancia difusa UV-vis del material TP2-500. El material TP2-500 presentó absorción de luz a longitud de onda de 420 nm concluyendo que el dopaje de las nanopartículas de TiO_2 con fósforo permite que el catalizador absorba dentro del espectro visible^[104]. I. Stambolova y col. en 2021 han reportado que la presencia del enlace Ti-O-P es responsable del corrimiento en el borde de absorción del TiO_2 ^[105].

En la figura b) se muestra el gráfico de la función de Kubelka Munk con la cual se determinó el valor de la energía de banda prohibida del material TP2-500, el valor de E_g fue de 2.93 eV lo que demostró que a baja concentración de dopaje de fósforo, la energía de transición es menor que el intervalo de banda intrínseco de la fase anatasa, que podría ser responsable del corrimiento al rojo del borde de absorción óptica^[105].

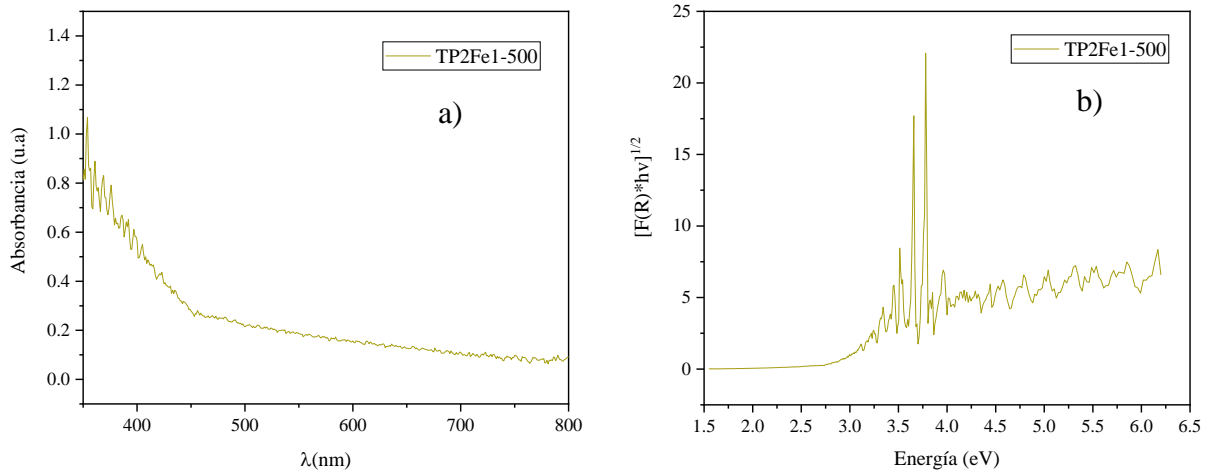


Figura 3.25 a) Espectro de reflectancia difusa UV-vis del material TP2Fe1-500 y b) representación de la función de Kubelka-Munk de la energía de luz absorbida.

La figura 3.25 a) muestra el espectro de reflectancia difusa UV-vis del material TP2Fe1-500 modificado con Fe y P demostró un efecto en su respuesta óptica en el rango de longitud de onda visible. Esto se confirmó por su espectro de absorción de reflectancia difusa UV-vis en una longitud de onda de 450 nm. La sinergia entre la adición de Fe y P afectaron de forma adicional la absorción de luz del TiO₂ en la región UV^[48]. El gráfico de la función de Kubelka Munk en la figura b) la energía de la luz excitante produce una energía de banda prohibida (E_g) de 2.70 eV para este material.

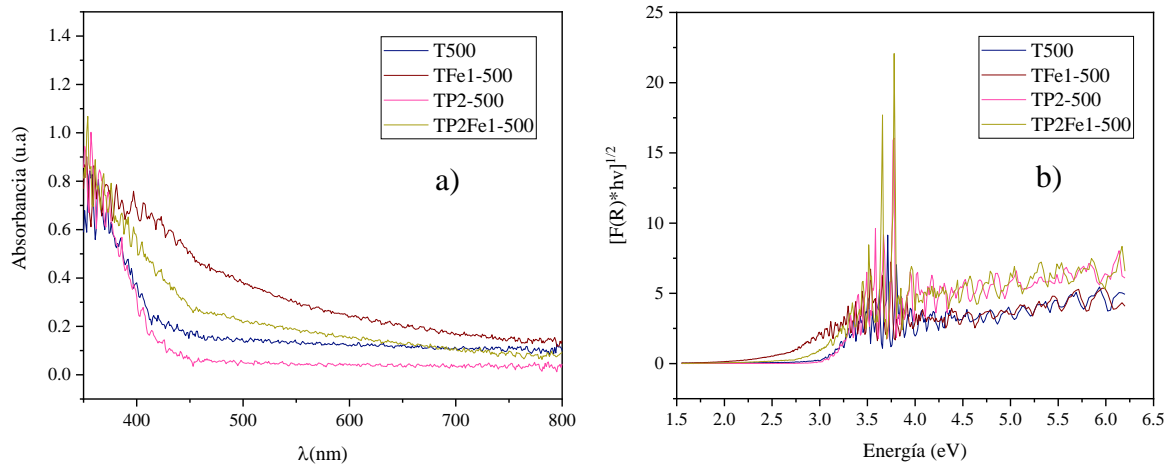


Figura 3.26 a) Espectros de reflectancia difusa UV-vis de los materiales T500, TFe1-500, TP2-500 y TP2Fe1-500 y b) representación de las funciones de Kubelka-Munk de la energía de luz absorbida de los materiales.

En la figura 3.26 a) compara los espectros de reflectancia difusa UV-vis para los materiales T500, TFe1-500, TP2-500 y TP2Fe1-500 y como varían su capacidad de absorción a longitudes de onda de alrededor de 415, 463, 420 y 450 nm respectivamente para cada material. Lo que indica que una fuente que emita luz visible con longitudes de onda entre un rango de 415 a 463 nm bastaría para activarlos y poder promover el proceso fotocatalítico.

El gráfico 3.26 b) compara la función de Kubelka Munk para los materiales T500, TFe1-500, TP2-500 y TP2Fe1-500, los resultados obtenidos sugieren que la modificación de la estructura del TiO_2 con P y Fe permitió la disminución de energía de banda prohibida (E_g) para los materiales TFe1-500, TP2-500 y TP2Fe1-500 con valores en el rango de 2.67, 2.93 y 2.70 eV, respectivamente. No obstante, el material T500 con una fase anatasa obtuvo una energía de banda prohibida de 2.98 eV que es menor a la reportada por la literatura de 3.2 eV para la fase anatasa y la mezcla anatasa-rutilo del dióxido de titanio Degussa P25.

3.6 Decoloración por fotocátalisis

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de cuatro procesos: a) la absorción de luz por el semiconductor; b) la separación del par hueco-electrón; c) la migración de los pares foto-producidos hacia la superficie del catalizador, y, d) la velocidad de recombinación de los pares hueco-electrón que se hayan foto-formado^[106]. Algunas desventajas que presenta la reacción fotocatalítica dependen de diversos factores, la baja eficiencia del semiconductor, especialmente en el espectro con luz visible, es una de las limitaciones más severas de la fotocátalisis heterogénea. Para contrarrestar esta limitación y aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico se ha modificado el semiconductor de TiO₂ con fósforo y fierro en 2 y 1 % en peso respectivamente, para extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda y para incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco.

Para este trabajo, se utilizaron todos los materiales en pruebas de decoloración del colorante de azul de metileno con irradiación de luz UV y de acuerdo a los resultados de los materiales más fotoactivos con luz UV se probaron con solar en la reacción fotocatalítica para observar su fotoactividad en la decoloración de azul de metileno.

3.5.1 Curva de calibración de azul de metileno

Para la elaboración de la curva de calibración de azul de metileno, se preparó una solución madre a 500 ppm (mg/L), de la cual se prepararon soluciones a concentraciones de 5, 10, 15, 20, 25 ppm.

Los datos de absorbancia fueron graficados en función de la concentración y se ajustaron a una línea recta, por medio del cálculo estadístico denominado coeficiente de correlación, por lo que se consideró la curva de calibración para calcular los valores de concentración de los materiales. En la figura 3.27 se presenta la curva de calibración en función de la absorbancia vs concentración (ppm).

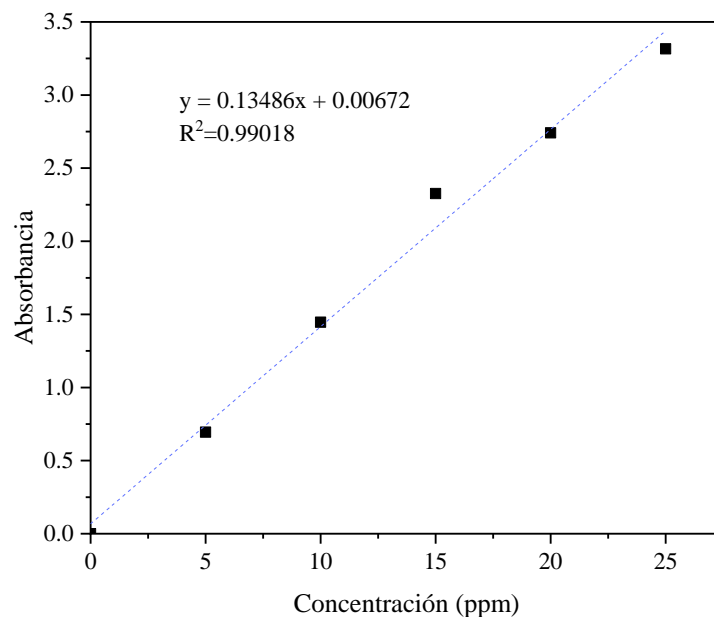


Figura 3.27 Curva de calibración y coeficiente de correlación del azul de metileno.

3.5.2 Fotólisis

La prueba de fotólisis se llevó a cabo en la decoloración de una solución con 15 ppm de azul de metileno (AM). La solución de azul de metileno se introdujo en un reactor batch con alta recirculación y se irradió con luz UV (254 nm) durante 3 h. La luz UV decoloró la solución de AM en un total de 12 % después de 3 h tal y como se observa en la figura 3.28 a).

La figura b) grafica la tasa de disminución de la concentración de AM en función del tiempo de irradiación. La figura c) presenta la tendencia lineal de la descomposición que indica que la reacción es de orden cero^[107, 108].

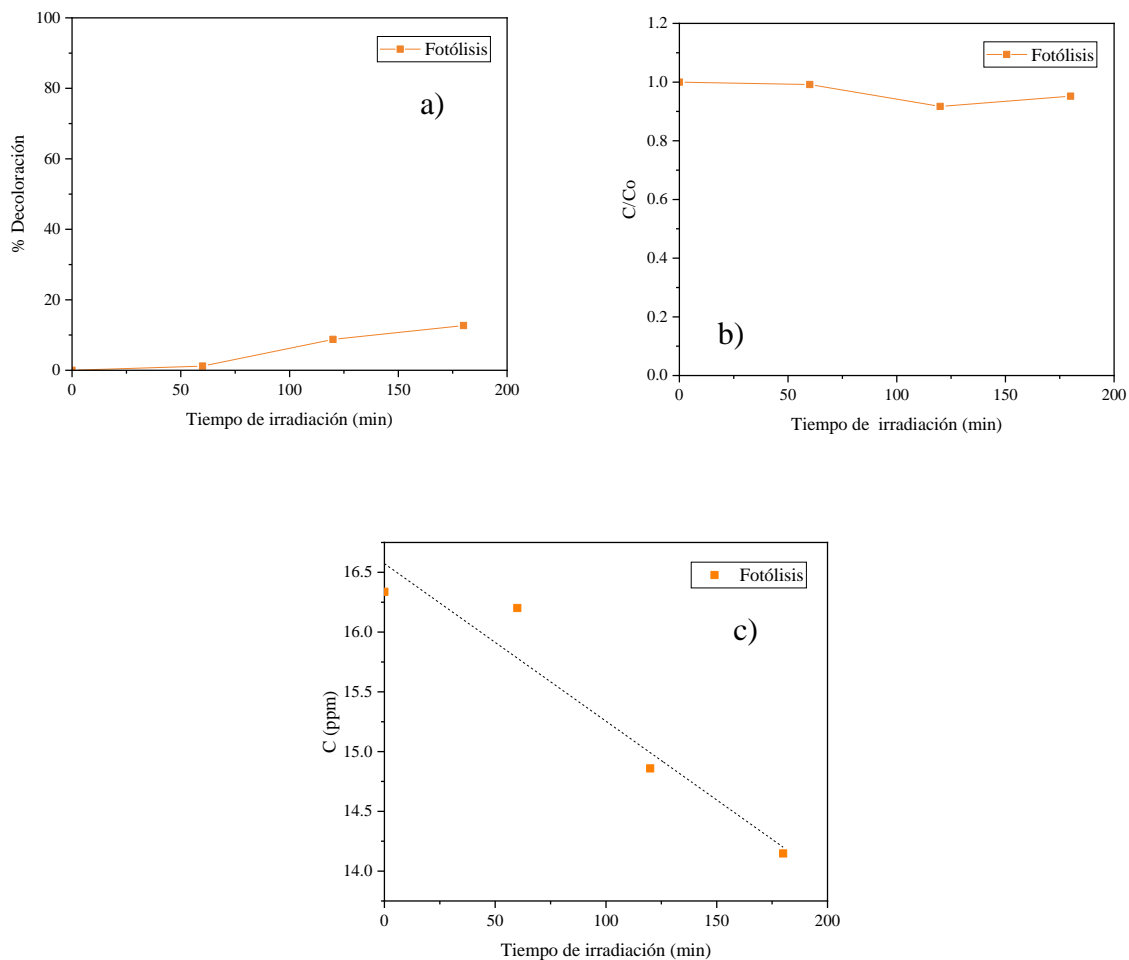


Figura 3.28 Perfil de decoloración del fotólisis del AM en luz UV. a) % de decoloración del AM en función del tiempo. b) Relación C/Co en la decoloración fotocatalítica del AM en función del tiempo de irradiación y c) Linealidad de los datos de la decoloración del AM de acuerdo a reacción de orden cero.

3.5.3 Actividad fotocatalítica con luz ultravioleta

La actividad fotocatalítica del material T500 fue estudiada en presencia de luz ultravioleta en la decoloración de la solución acuosa con 15 ppm de azul de metileno (AM). En la figura 3.29 a) se aprecia que con el material T500 obtuvo un 41 % de decoloración a los 240 min de irradiación en presencia de luz UV (254 nm) mientras que en la figura c) muestra

que la cinética de la reacción se ajusta a reacción de orden cero descrita por Fogler y Herrmann^[107, 108].

La constante de velocidad para la decoloración de AM fue calculada usando las ecuaciones del método integral para reacciones de orden cero y su valor fue 3.06×10^{-2} ppm/min.

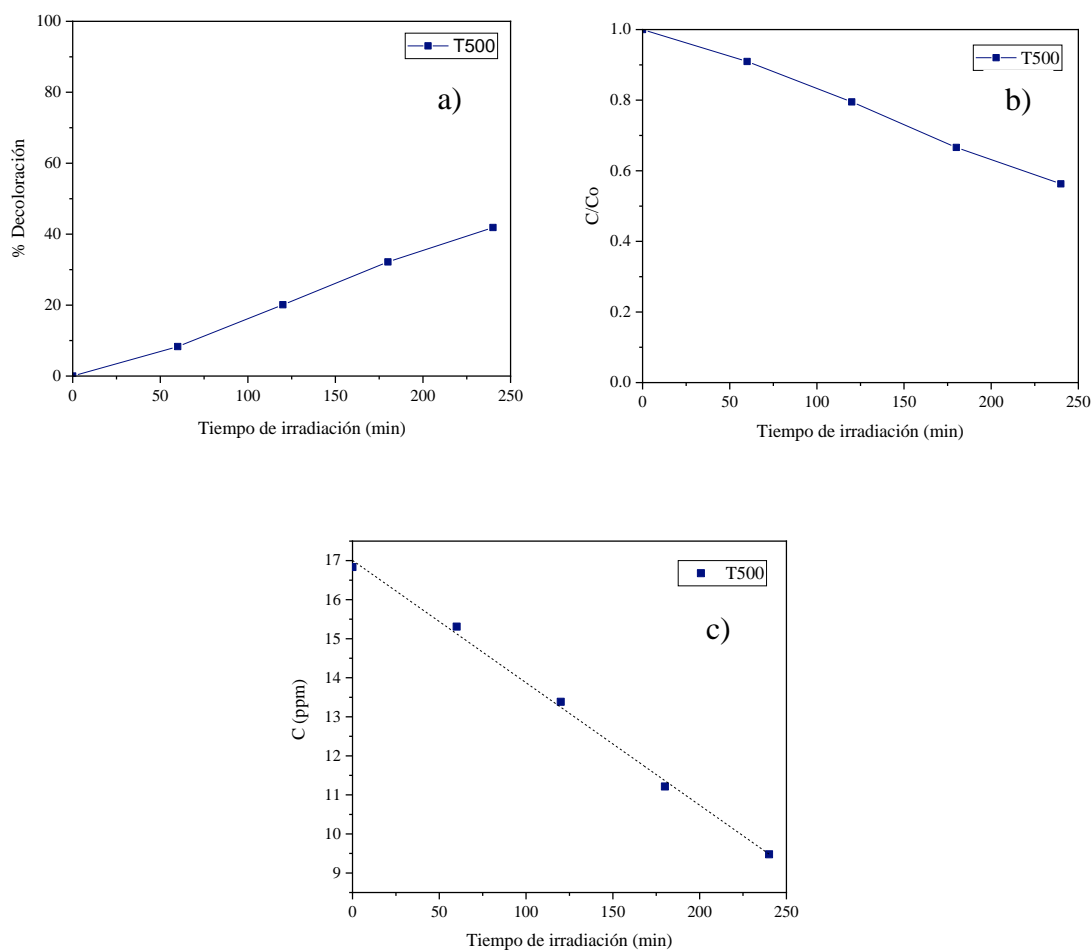


Figura 3.29 Perfil de decoloración de AM con el fotocatalizador T500 en luz UV. a) % de decoloración del AM en función del tiempo. b) Relación C/Co en la decoloración fotocatalítica del AM en función del tiempo de irradiación y c) Linealidad de los datos de la decoloración del AM de acuerdo a reacción de orden cero.

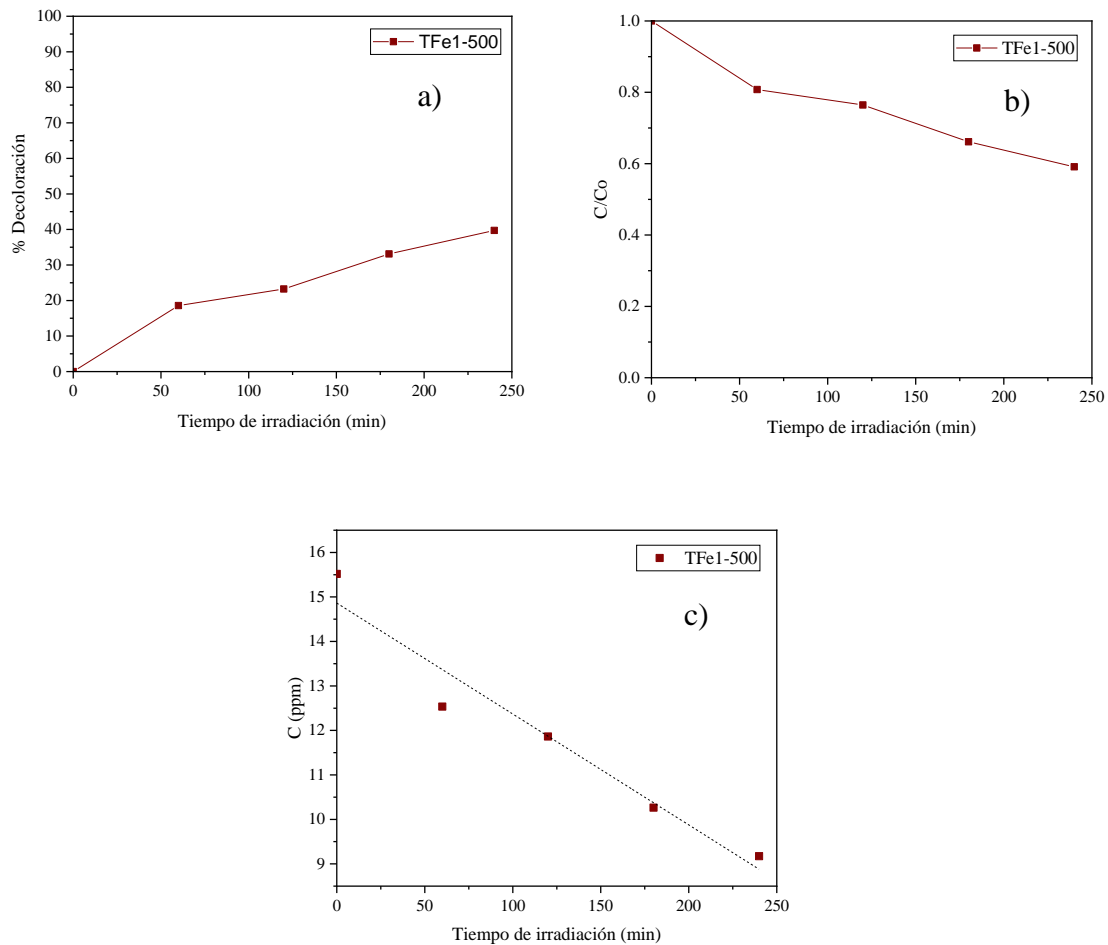


Figura 3.30 Perfil de decoloración de AM con el fotocatalizador TFe1-500 en luz UV. a) % de decoloración del AM en función del tiempo. b) Relación C/Co en la decoloración fotocatalítica del AM en función del tiempo de irradiación y c) Linealidad de los datos de la decoloración del AM de acuerdo a reacción de orden cero.

En las condiciones de operación de este proyecto, la decoloración del colorante textil (AM) a 15 ppm, con el fotocatalizador TFe1-500 alcanza un valor de remoción de 39 % mostrado en la figura a) lo cual indica una posible recombinación de par electrón/hueco^[109] dando como resultado una baja actividad fotocatalítica^[110] fenómeno indeseable en el proceso en este proceso.

Desafortunadamente los electrones y los huecos de carga positiva se recombinan fácilmente, por lo que necesita añadir oxígeno, ozono u algún otro aceptador de electrones para incrementar la producción de radicales HO^{\cdot} ^[91] y así poder incrementar la fotoactividad del material. La figura 3.30 c) indicó que la descomposición del colorante sigue una cinética de orden cero^[107, 108] con una constante de velocidad de decoloración de 2.64×10^{-2} ppm/min.

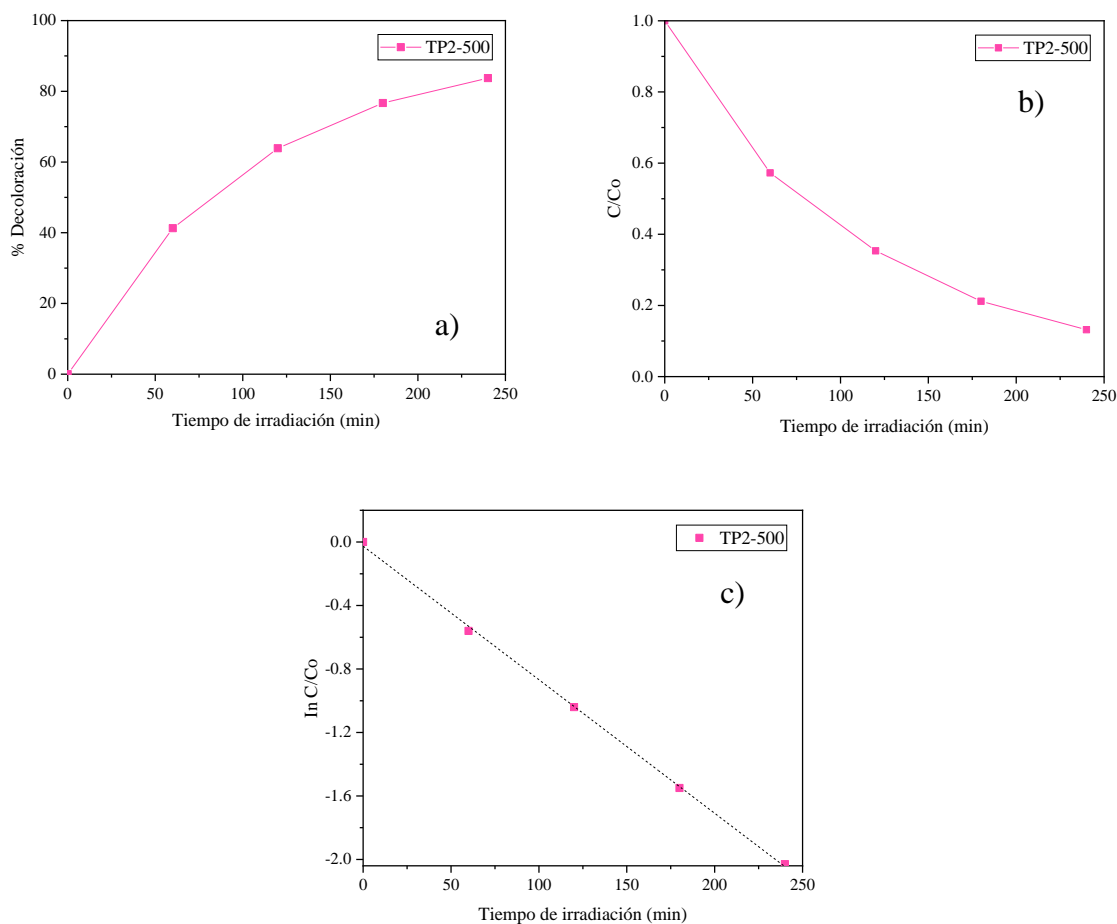


Figura 3.31 Perfil de decoloración de AM con el fotocatalizador TP2-500 en luz UV. a) % de decoloración del AM en función del tiempo. b) Relación C/C_0 en la decoloración fotocatalítica del AM en función del tiempo de irradiación y c) Linealidad de los datos de la decoloración del AM de acuerdo a reacción primer orden.

El perfil de decoloración de la solución acuosa (15 ppm de AM) contra tiempo de irradiación con el fotocatalizador TP2-500 se muestra en la figura 3.31, en a) se observa que se presentó un incremento en el porcentaje de la decoloración del AM de 0 hasta los 240 min de

irradiación con la luz ultravioleta, en este tiempo el material TP2-500 alcanzó a decolorar un 83 % de la solución de azul de metileno, Mahanta y col. en 2022 reportó porcentaje de degradación de 85 % de AM usando nanopartículas $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, estos resultados están en correspondencia con los obtenidos en este trabajo^[111], en este caso la constante de velocidad de la decoloración fue de $8.458 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ siguiendo la tendencia de orden uno como lo muestra la figura c).

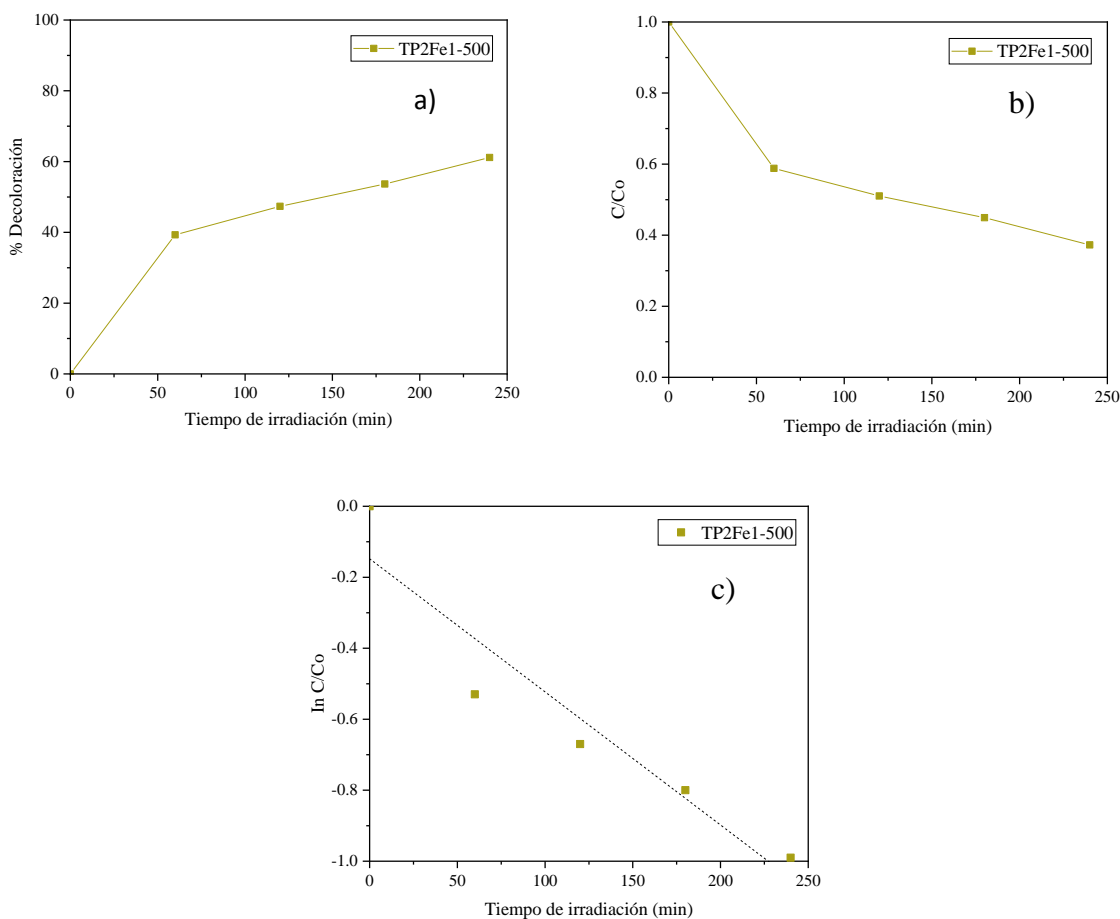


Figura 3.32 Perfil de decoloración de AM con el fotocatalizador TP2Fe1-500 en luz UV. a) % de decoloración del AM en función del tiempo. b) Relación C/Co en la decoloración fotocatalítica del AM en función del tiempo de irradiación y c) Linealidad de los datos de la decoloración del AM de acuerdo a reacción primer orden.

La figura 3.32 a) presenta el perfil de decoloración del AM con todos los materiales preparados en este trabajo revela una menor velocidad de la decoloración de AM en el material TP2Fe1-500 en comparación al material TP2-500 en los 240 min, no obstante, en los primeros 60 min de reacción ambos materiales degradan con la misma intensidad al colorante.

La curva de la figura 3.32 muestra dos secciones que fue causado por la bomba que no estaba funcionando en condiciones óptimas, provocando que el bombeo de oxígeno sea escaso y cuando el oxígeno disuelto en el agua es escaso o desaparece y no existe ninguna otra especie oxidante, el proceso fotocatalítico se detiene^[112] de forma parcial debido a la poca cantidad de oxígeno presente en la solución.

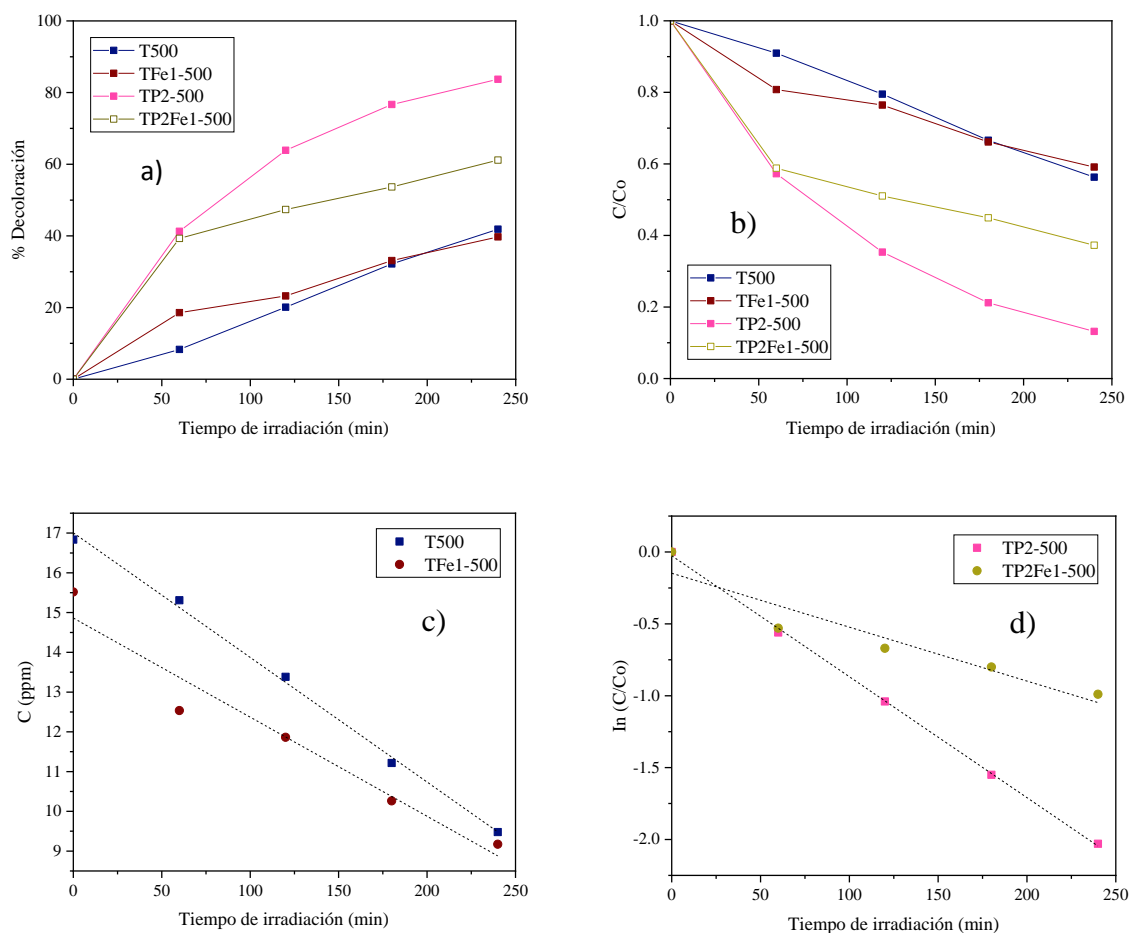


Figura 3.33 Perfiles de decoloración de AM con los fotocatalizadores T500, TFe1-500, TP2-500 y TP2Fe1-500 en luz UV. a) % de decoloración del AM en función del tiempo. b) Relación C/Co en la decoloración fotocatalítica del AM en función del tiempo de irradiación y c) y d) Linealidad de los datos de la decoloración del AM de acuerdo a reacción de orden cero y primer orden.

A condiciones de reacción similares se evaluaron todos los materiales, alcanzando un mayor incremento en la decoloración de AM los materiales TP2-500 y TP2Fe-500 alcanzando a decolorar 83 y 61 % respectivamente. Una característica notable es que al introducir el fósforo en la estructura de TiO₂ se mejoró la acidez lo cual puede incidir positivamente en fotoactividad de estos materiales. Un resumen de resultados se presenta en la tabla 3.2.

Tabla 3.2

Decoloración de azul de metileno en presencia de los materiales T500, TFe1-500, TP2-500 y TP2Fe1-500 en luz UV.

Material	% Decoloración	Orden de reacción	Constante de velocidad de decoloración
T500	41	0	3.06×10^{-2} ppm/min
TFe1-500	39	0	2.64×10^{-2} ppm/min
TP2-500	83	1	8.458×10^{-3} min ⁻¹
TP2Fe1-500	61	1	4.125×10^{-3} min ⁻¹

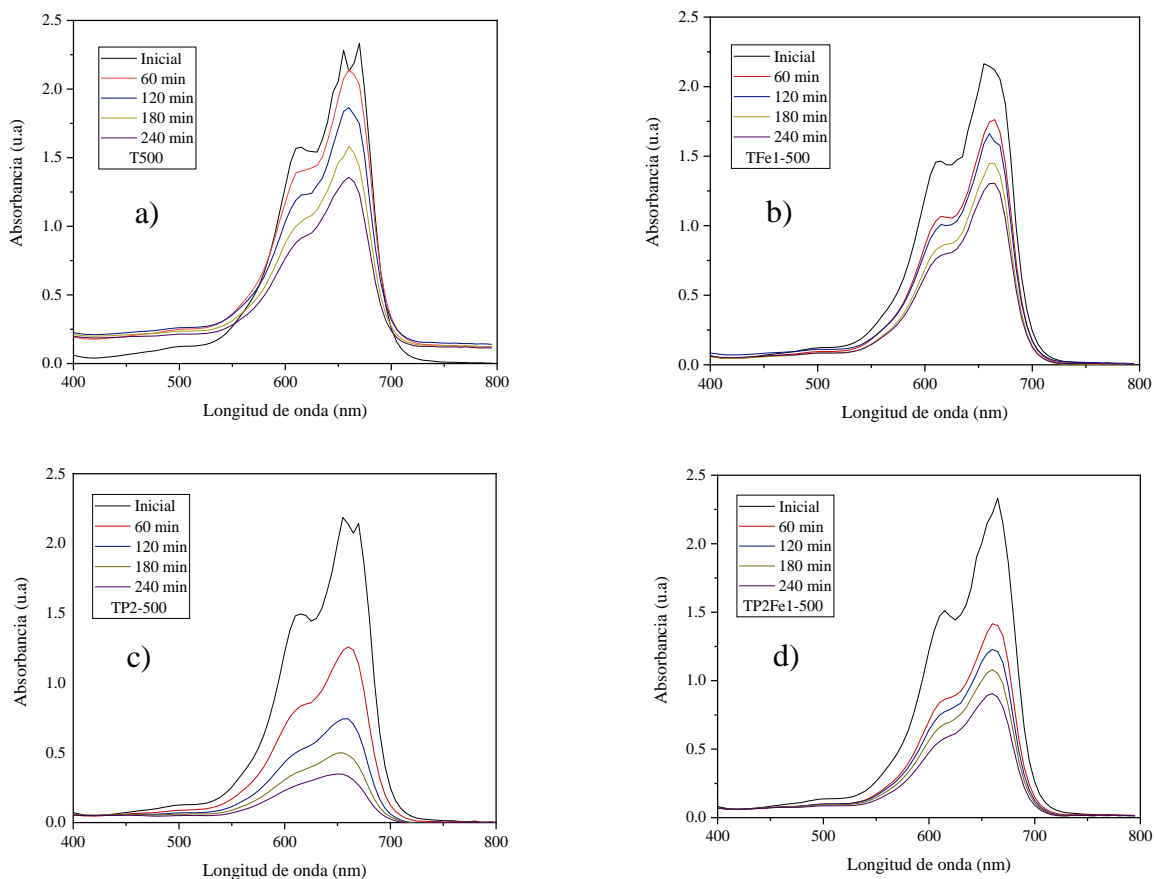


Figura 3.34 Espectros de absorbancia UV-vis de los materiales T500, TFe1-500, TP2-500 y TP2Fe1-500 en luz UV.

La figura 3.34 muestra un perfil de los espectros de la solución de AM en función del tiempo de decoloración con los 4 materiales, indicando notoriamente que existe una mayor reducción de la intensidad de las bandas de absorción en la decoloración de la solución cuando se usa el material TP2-500.

3.5.4 Actividad fotocatalítica con luz solar

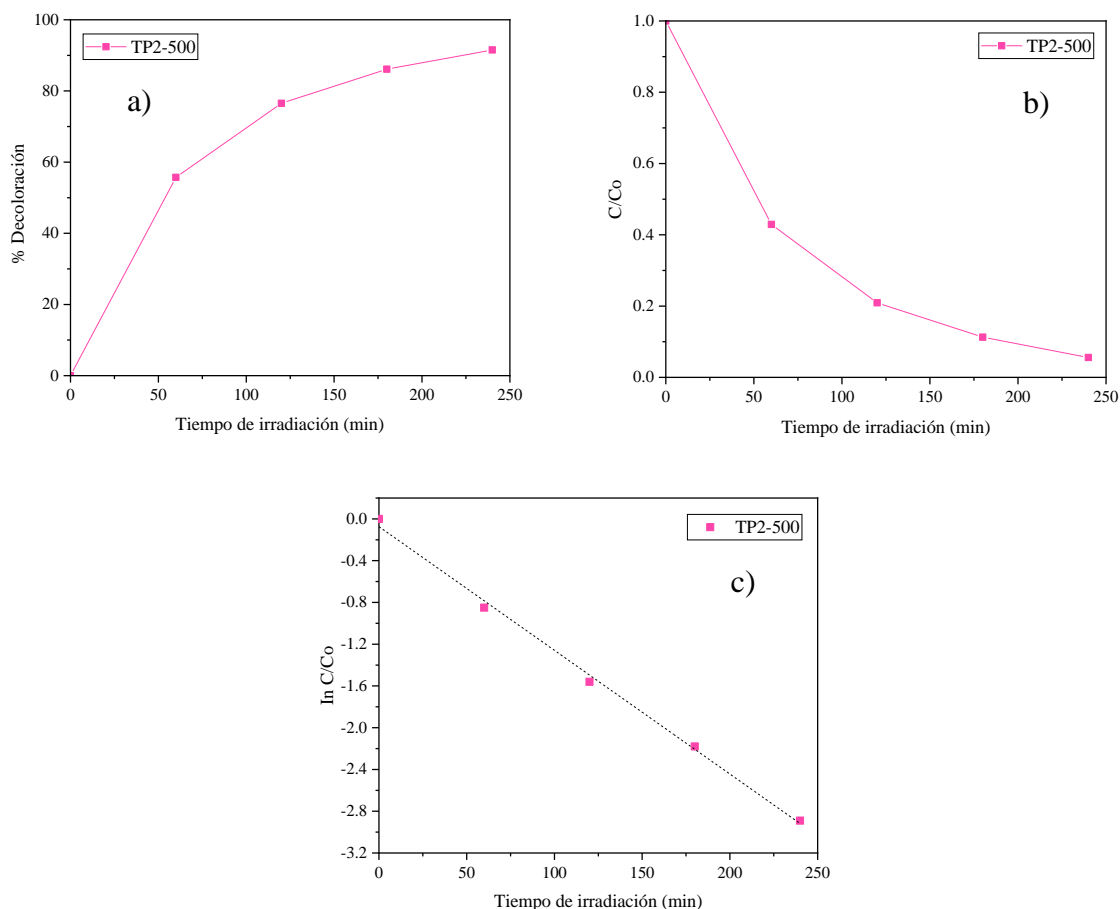


Figura 3.35 Perfil de decoloración de AM con el fotocatalizador TP2-500 en luz solar. a) % de decoloración del AM en función del tiempo. b) Relación C/Co en la decoloración fotocatalítica del AM en función del tiempo de irradiación y c) Linealidad de los datos de la decoloración del AM de acuerdo a reacción primer orden.

En el perfil de la decoloración de AM de la figura 3.35 muestra los resultados de las pruebas fotocatalíticas para el material TP2-500 realizados en presencia de la luz del sol, se observó un aumento constante y significativo de la decoloración en función del tiempo de 0 hasta los 240 min de irradiación, en este periodo de tiempo, el material TP2-500 alcanzó a decolorar en un 91 % de la solución de azul de metileno, Mahanta y col. en 2022 obtuvo un porcentaje de degradación de 90 % de AM empleando un material constituido por $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

empleando condiciones de operación similares^[111]. Es importante recalcar que este material posee el más alto porcentaje de decoloración usando luz solar como UV, sin embargo, usando radiación UV se obtuvo 83 % de decoloración de la solución de AM mostrando que el material TP2-500 es más fotoactivo en luz solar que en luz ultravioleta. Lo cual pone de manifiesto la importancia del fósforo para este tipo de materiales. En la figura c) el material TP2-500 presenta una constante de velocidad de $1.2041 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

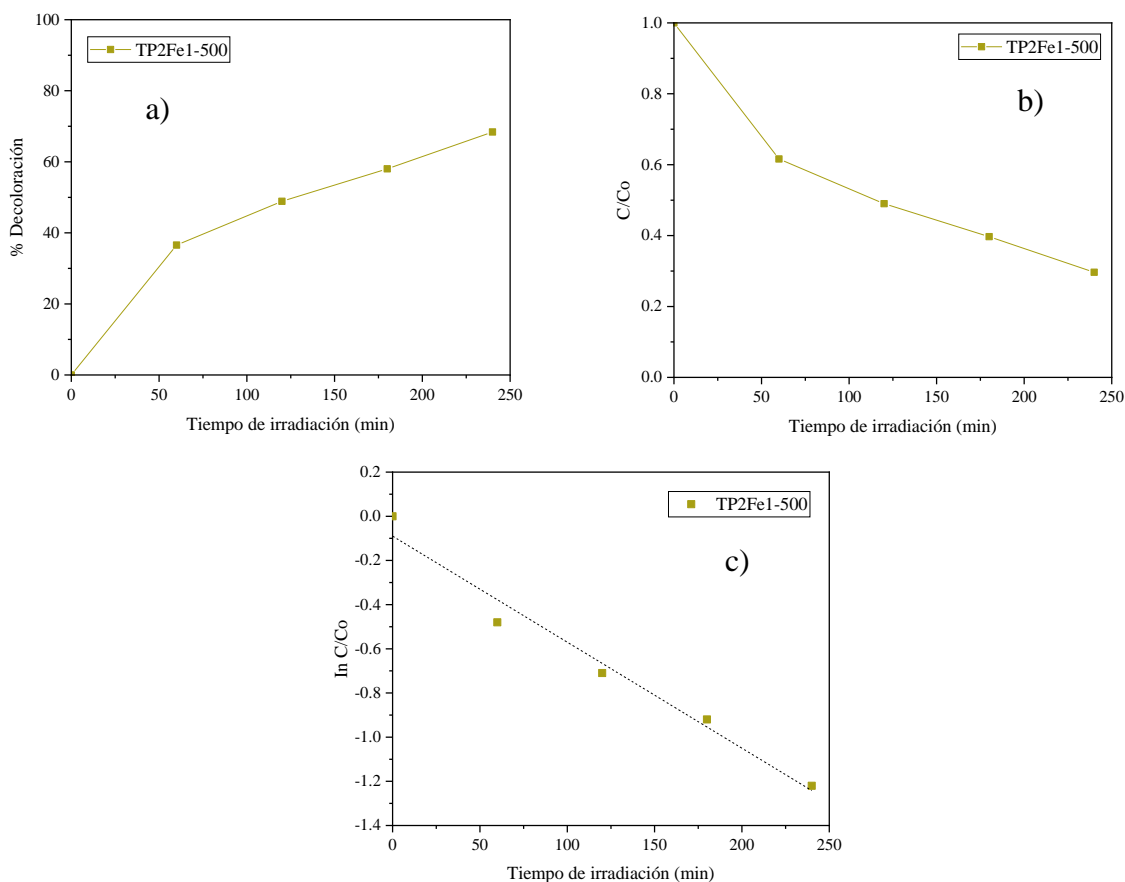


Figura 3.36 Perfil de decoloración de AM con el fotocatalizador TP2Fe1-500 en luz solar. a) % de decoloración del AM en función del tiempo. b) Relación C/Co en la decoloración fotocatalítica del AM en función del tiempo de irradiación y c) Linealidad de los datos de la decoloración del AM de acuerdo a reacción primer orden.

La actividad fotocatalítica del material TP2Fe1-500 se presenta en la figura 3.36 a) mostrando que en 240 min de irradiación en luz solar se observó una disminución considerable en la decoloración de la solución de AM obteniendo un 68 % con respecto al material TP2-500 que alcanzó un 91 %, en comparación, este material TP2Fe1-500 en condiciones similares de

reacción variando únicamente la fuente de radiación con luz ultravioleta logró obtener un 61 % de decoloración de la solución de AM. Presentando un orden de reacción I como se muestra en la figura c) y una constante de velocidad $5.083 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

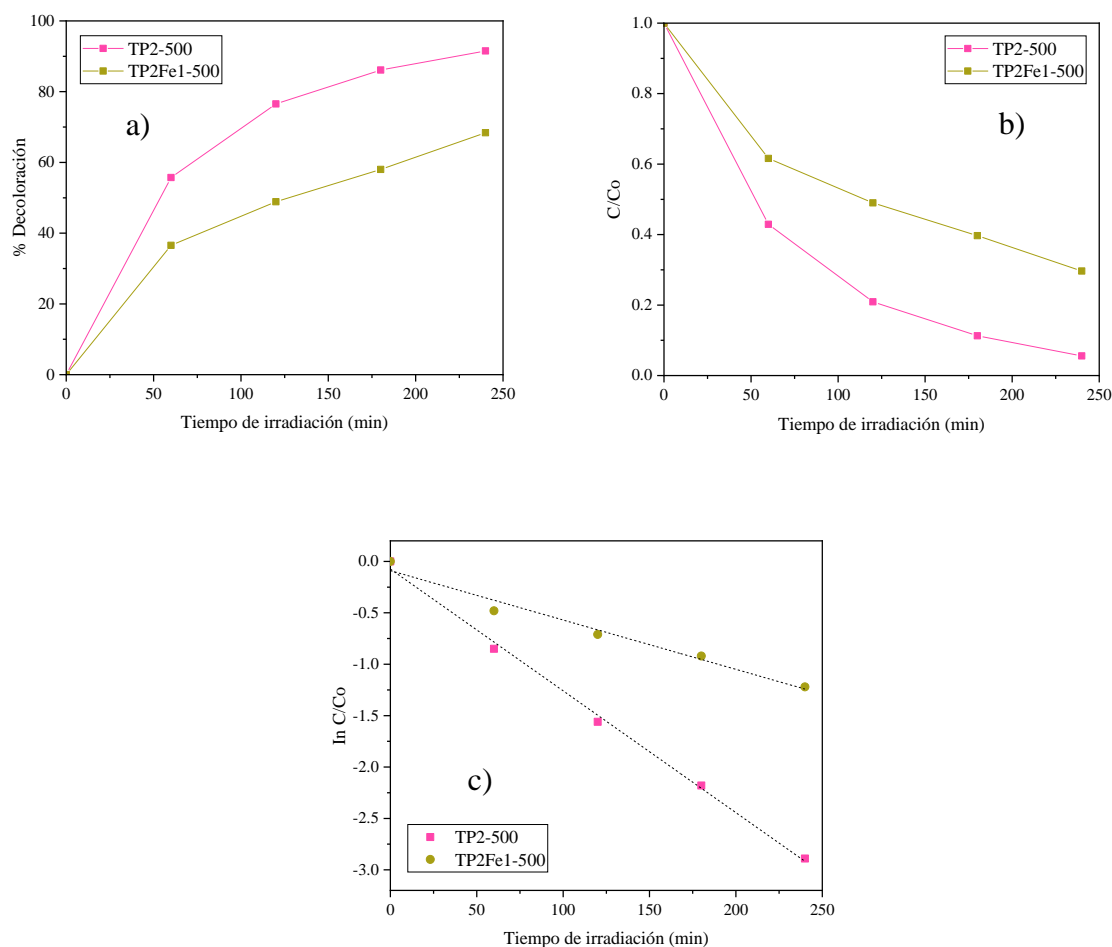


Figura 3.37 Perfiles de decoloración de AM con los fotocatalizadores TP2-500 y TP2Fe1-500 en luz solar. a) % de decoloración del AM en función del tiempo. b) Relación C/Co en la decoloración fotocatalítica del AM en función del tiempo de irradiación y c) Linealidad de los datos de la decoloración del AM de acuerdo a reacción primer orden.

Las pruebas fotocatalíticas para los materiales TP2-500 y TP2Fe1-500 que fueron estudiados en presencia de luz solar en la decoloración de soluciones acuosas de AM con concentraciones de 15 ppm.

En la figura 3.37 a) se puede observar que el material con una significativa actividad fotocatalítica fue TP2-500 con un 91 % de decoloración de la solución de azul de metileno en

comparación con el material TP2Fe1-500 el cual solo obtuvo un 68 %, demostrando que la introducción del fósforo promovió la actividad fotocatalítica de estos materiales, no obstante, sucedió lo mismo con los materiales TP2-500 y TP2Fe1-500 que fueron irradiados con luz ultravioleta presentando una actividad fotocatalítica de 83 y 61 %, respectivamente. Ambos materiales siguen una cinética de orden I como se muestra en la figura c). En la tabla 3.3 se muestra la constante de velocidad de los materiales.

Tabla 3.3

Decoloración de azul de metileno en presencia de los materiales TP2-500 y TP2Fe1-500 en luz solar

Material	% Decoloración	Orden de reacción	Constante de velocidad de decoloración (min^{-1})
TP2-500	91	1	1.2041×10^{-2}
TP2Fe1-500	68	1	5.083×10^{-3}

Los espectros de absorción de las soluciones de azul de metileno (15 ppm) en contacto con el material TP2-500 y TP2Fe1-500 presentan la eficiencia de la actividad fotocatalítica de dichos materiales. En la figura 3.38 a) muestra que el colorante azul de metileno se decolora casi por completo al irradiar con luz solar con el material TP2-500. Se observa que el $\lambda_{\text{máx}}$ de cada curva sufre un ligero desplazamiento hacia longitudes de onda menores, desde 665 hasta 615 nm indicando el ataque que sufre la molécula del colorante bajo la luz.

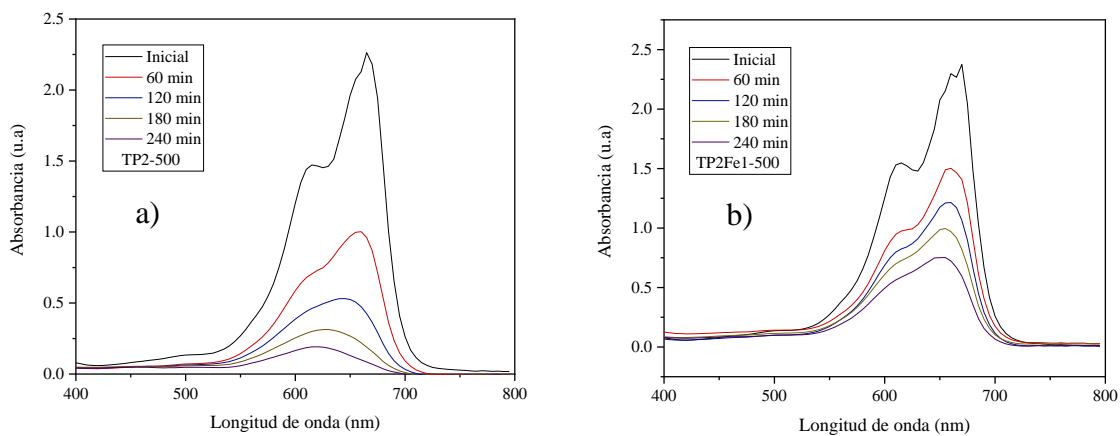


Figura 3.38 Espectros de absorbanca UV-vis de los materiales TP2-500 y TP2Fe1-500 en luz solar.

3.5.5 Actividad fotocatalítica con colector parabólico solar

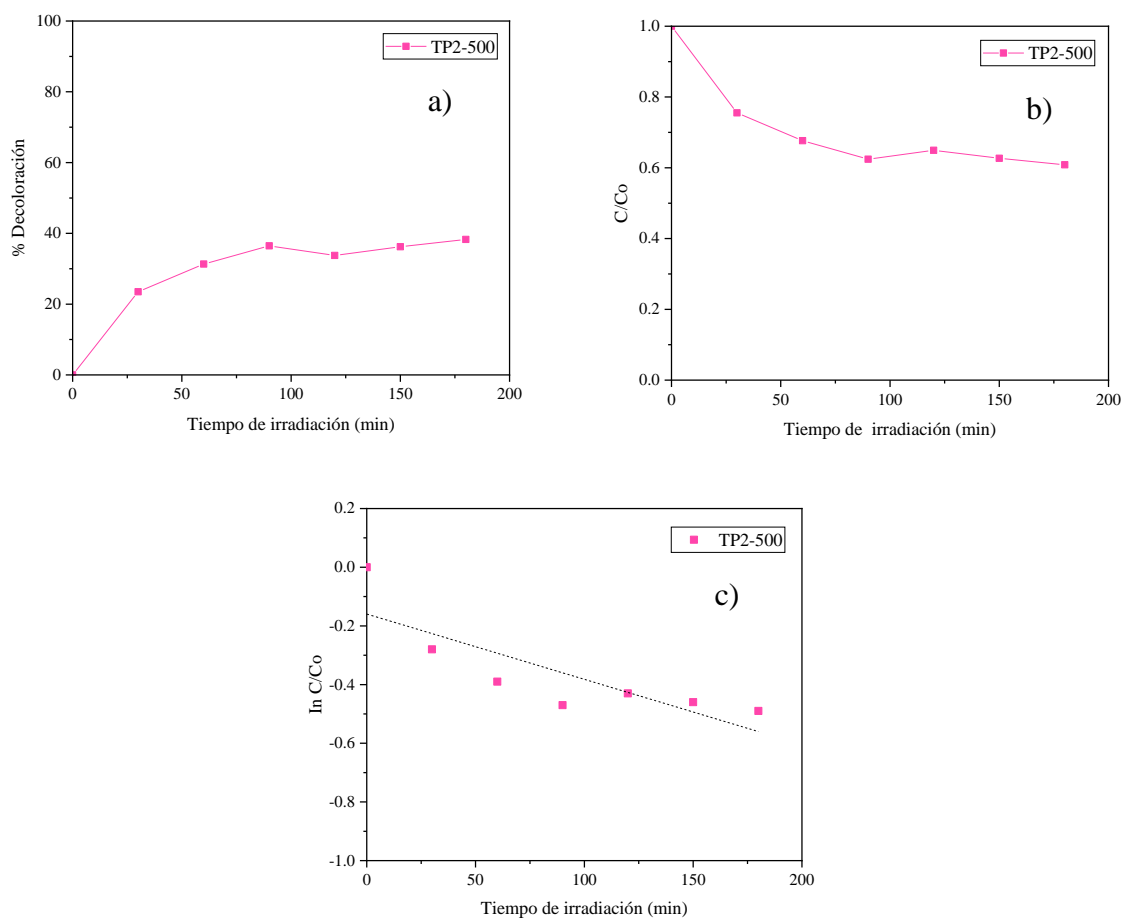


Figura 3.39 Perfil de decoloración de AM con el fotocatalizador TP2-500 en colector parabólico solar. a) % de decoloración del AM en función del tiempo. b) Relación C/Co en la decoloración fotocatalítica del AM en función del tiempo de irradiación y c) Linealidad de los datos de la decoloración del AM de acuerdo a reacción primer orden.

La actividad fotocatalítica del material TP2-500 fue llevada a cabo en un colector solar parabólico decolorando la solución acuosa de 15 ppm de azul de metileno (AM). La curva de la figura 3.39 muestra a los primeros 30 min que el proceso fotocatalítico se detuvo parcialmente, originado por la intensidad de la luz irradiada sobre el colector parabólico solar debido a que esos días se nubló.

El perfil de decoloración de la solución contra tiempo de irradiación se muestra en la figura 3.39 a) muestra un incremento en la decoloración a AM a los 90 min de irradiación en luz solar fue de 36 %; a los 180 min obtuvo un 38 % de decoloración de AM. Lo cual indica que disminuyó considerablemente el rendimiento de la actividad fotocatalítica de este material en comparación a las otras dos pruebas fotocatalíticas con luz ultravioleta y luz solar en reactor batch, esto se debe probablemente a dos factores 1) El tiempo de la irradiación con luz solar en el colector parabólico fue de 180 min contra 240 min de luz ultravioleta o luz solar en reactor batch; 2) la irradiación con luz solar no es uniforme. La constante de velocidad de reacción del material fue $2.722 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

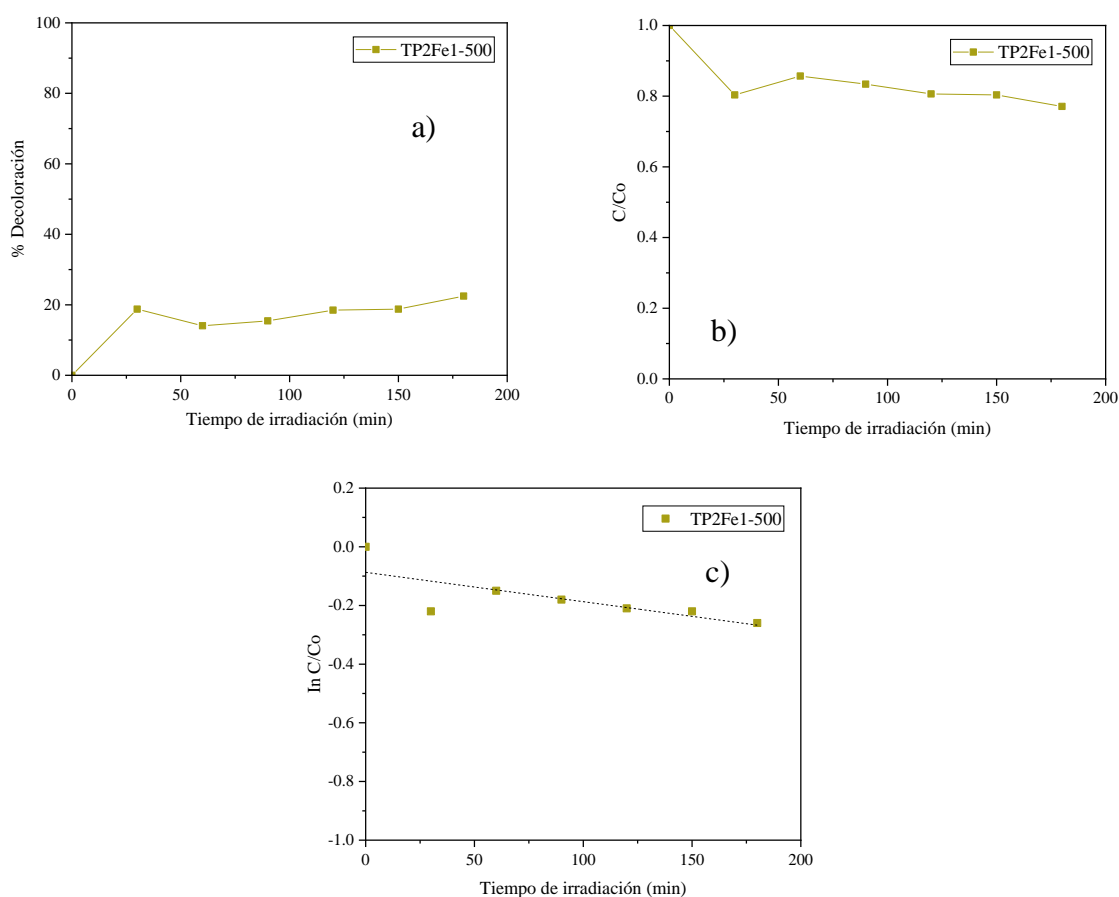


Figura 3.40 Perfil de decoloración de AM con el fotocatalizador TP2Fe1-500 en colector parabólico solar. a) % de decoloración del AM en función del tiempo. b) Relación C/Co en la decoloración fotocatalítica del AM en función del tiempo de irradiación y c) Linealidad de los datos de la decoloración del AM de acuerdo a reacción de primer orden.

La curva de la figura 3.40 a) muestra a los primeros 30 min que el proceso fotocatalítico se detuvo parcialmente, originado por la intensidad de la luz irradiada sobre el colector parabólico solar debido a que esos días se nubló.

La figura 3.40 a) presenta el perfil de decoloración de azul de metileno con respecto al material TP2Fe1-500 mostró un incremento de 18 % de decoloración de la solución acuosa (15 ppm de AM) a los 30 min de irradiación en luz visible, en el transcurso del tiempo se observó una pequeña disminución en el % de decoloración del colorante AM, alcanzando a los 180 min un 22 % de decoloración de la solución de AM. Siendo su rendimiento fotocatalítico más bajo que el material TP2-500 probado en colector solar. Esto probablemente se deba a los factores descritos en el material TP2-500. Los datos de la decoloración siguen tendencia de primer orden con una constante de velocidad de reacción de $1.444 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

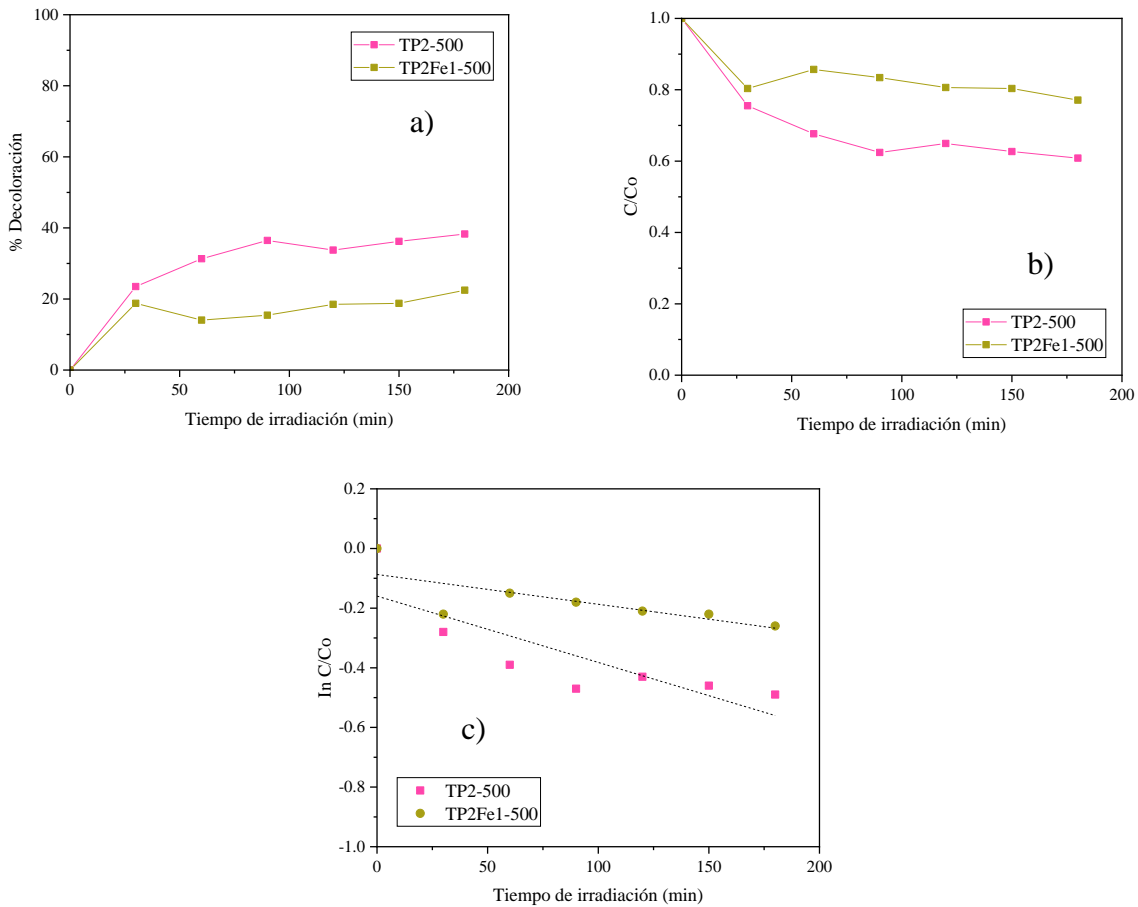


Figura 3.41 Perfiles de decoloración de AM con los fotocatalizadores TP2-500 y TP2Fe1-500 en colector parabólico solar. a) % de decoloración del AM en función del tiempo. b) Relación C/C_0 en la decoloración fotocatalítica del AM en función del tiempo de irradiación y c) Linealidad de los datos de la decoloración del AM de acuerdo a reacción primer orden.

Los perfiles de la decoloración de la solución de azul de metileno para los materiales TP2-500 y TP2Fe1-500 se muestran en la figura 3.41 a) observando el bajo rendimiento fotocatalítico de ambos materiales probados en el colector parabólico respecto a las pruebas realizadas con los mismos materiales probados en presencia de luz UV y solar en el reactor batch.

Esto puede deberse a dos factores: 1) El tiempo de irradiación fue de 1 h menos, 2) La luz en el reactor parabólico no fue totalmente uniforme. Ramón y col. en 2013 indicaron que la eficiencia en la degradación de un colorante en un colector parabólico solar aumenta con el incremento de la concentración del catalizador, que es una característica de la catálisis

heterogénea. Lo que significa que el incremento de la cantidad de catalizador en realidad aumenta el número de sitios activos sobre la superficie del fotocatalizador causando así un incremento en el número de radicales OH⁻ que pueden tomar parte en la decoloración real de la solución del colorante^[113]. Lo que indica probablemente que 0.6 g/L no es la cantidad óptima para la prueba del colector solar. La constante de velocidad de reacción y el orden de reacción de los materiales se presenta en la tabla 3.4.

Tabla 3.4

Decoloración de azul de metileno en presencia de los materiales TP2-500 y TP2Fe1-500 en colector parabólico solar.

Material	% Decoloración	Orden de reacción	Constante de velocidad de decoloración (min⁻¹)
TP2-500	38	1	2.722×10^{-3}
TP2Fe1-500	22	1	1.444×10^{-3}

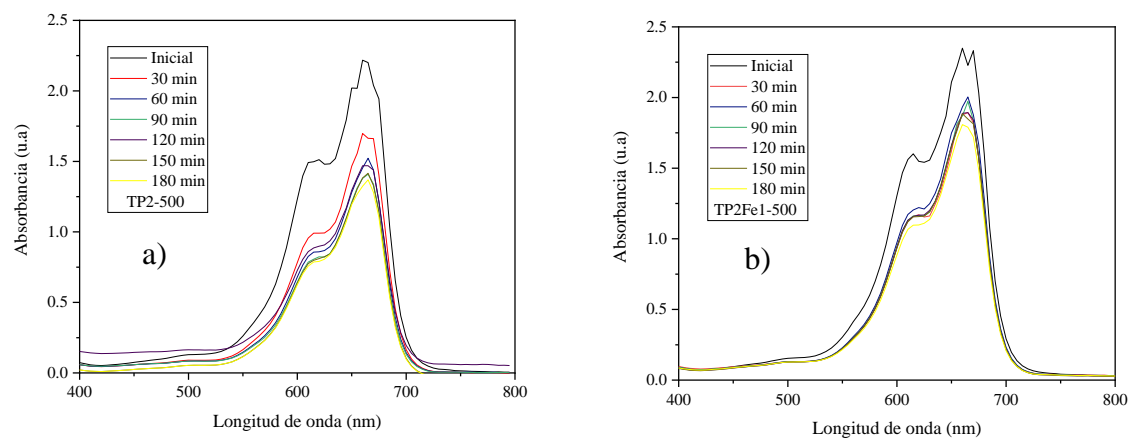


Figura 3.42 Espectros de absorción UV-vis de los materiales TP2-500 y TP2Fe1-500 en colector parabólico solar.

Los espectros de absorción de la solución de AM durante la reacción usando los materiales TP2-500 y TP2Fe1-500 se muestran en la figura 3.42 se observó la baja eficiencia fotocatalítica de ambos materiales ya que la intensidad de la absorción prácticamente no decrece.

4. Conclusiones

Mediante el método sol-gel empleando metanol y controlando pH en 1 se preparan nanopartículas de TiO_2 con predominio de estructura anatasa; además presentó varias ventajas el cambiar algunas condiciones de síntesis descrita en el trabajo Anu K. John- Shiny Palaty en 2018 las cuales fueron mantener la agitación constante durante toda la síntesis, la cual nos llevó a la evaporación total del solvente evitando la etapa de añejamiento y optimizando así el tiempo de la síntesis entre un material a otro y la temperatura de calcinación a $500\text{ }^\circ\text{C}$ permitió la evaporación de la materia orgánica contenida en el material.

Por otro lado, la adición de ácido fosfórico en TiO_2 disminuye las pérdidas en peso de los materiales modificados TP2 y TP2Fe1-500 en comparación al material T500 donde su pérdida en peso fue mayor esto debido a una reacción más completa de los reactantes adicionalmente promueve la reducción en el tamaño de cristalito del dióxido de titanio además de causar la generación de sitios ácidos fuertes en el TiO_2 .

El dopaje con hierro a la estructura del dióxido de titanio disminuyó las pérdidas en peso del material TFe1-500 y TP2Fe1-500 en comparación al material T500 y causó una disminución de la intensidad de los picos característicos del TiO_2 en DRX debido a la incorporación del hierro en la red cristalina del dióxido titanio, lo cual genera variaciones en el valor de la energía de red de la estructura de la fase anatasa retardando el proceso de cristalización.

En los espectros de infrarrojo nos confirmaron que las bandas en el intervalo de $450\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ característicos de la formación de óxidos metálicos, estos se han asignado a enlaces tipo Ti-O-Ti. La señal localizada en los materiales TP2-500 y TP2Fe1-500 entre el rango de $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a la formación de enlace Ti-O-P resultado del dopaje con fósforo.

Los espectros de reflectancia difusa mostraron que la modificación con Fe y P en la estructura del dióxido de titanio permitieron la absorción de luz en un rango de longitud de onda de 431 a 520 nm permitiendo que los fotocatalizadores absorban dentro del espectro visible, lo cual nos indicó que su proceso fotocatalítico fue más eficiente. Por lo tanto, se demostró que la energía de banda prohibida disminuyó para los materiales modificados con P

y Fe (TFe1-500, TP2-500 y TP2Fe1-500) con valores de 2.35, 2.93 y 2.60 eV, respectivamente, siendo el material TFe1-500 con el menor valor de energía de banda prohibida.

El material TP2-500 fue más fotoactivo en la decoloración del azul de metileno en presencia de luz solar y de luz ultravioleta obteniendo 91 y 83 % respectivamente; seguido del material TP2Fe1-500 alcanzando 68 y 61 % respectivamente, mostrando así que la adición de fósforo al fotocatalizador mejoró su rendimiento en la actividad fotocatalítica en comparación a los otros materiales.

Referencias bibliográficas

1. Anu K. J., Shiny P. (2018). Influence of solvent and pH on the synthesis of visible light active titanium dioxide nanoparticles. *Journal Sol-Gel Science and Tecnology* 87, 391-399.
2. Macwan D. P., Dave P.N., Chaturvedi S. (2011). A Review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. *Journal of Materials Science* 46, 3669-3686.
3. Pérez E., Torres M. F., Morales G., Murgía V., Sham E. (2015). Synthesis of N-TiO₂ effect of the concentration of nitrogen in the band gap, *Procedia Materials Science* 8, 649-655.
4. Peláez M., Nolan N. T., Pillai S. C., Seery M. K., Falaras P., Kontos A. G., Dunlop P. S. M., Hamilton J. W. J., Byrne J. A., O'Shea K., Entezari M. H., Dionysiou D. D. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 125, 331-349.
5. Liao Y. L., Que W. X., Jia Q. Y., He Y.C., Zhang J., Zhong P. (2012). Controllable synthesis of brookite/anatase/rutile TiO₂ nanocomposites and single-crystalline rutile nanorods array. *Journal Materials Chemistry* 22(26), 7937-7944.
6. Zarazua Aguilar Y., Paredes Carrera S. P., Sánchez-Ochoa J. C., Avendaño-Gómez J. R., Flores-Valle S. O. (2017). Influencia de la irradiación microondas/ultrasonido en la síntesis sol-gel de nanopartículas de dióxido de titanio para su aplicación en fotocatalisis. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 16 (3), 899-909.
7. Zhang H., J. F. (2000). Banfield Phase transformation of nanocrystalline anatase to rutile via combined interface and surface nucleation. *Journal Materials Reserch* 15, 437-448.
8. Zhang H., J. F. (2002). crystalline banfield kinectics of crystallization and crystal growth of nanocrystalline anatase in nanometer-sized amorphous titania. *Chemistry Materials* 14, 4145-4154.
9. Masahashi N., Mizukoshi Y., Semboshi S., Ohtsu N. (2009). Effect of electrolytes on anodic oxidation of titanium for fabricating titanium dioxide photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 90, 255–261.
10. Ismagilov Z., Tsikoza L., Shikina N., Zarytova V., Zinoviev V., Zagrebelnyi S. (2009). Synthesis and stabilization of nano-sized titanium dioxide. *Russian Chemical Reviews* 78 (9), 873-885.

11. Mosquera E., Rosas N., Debut A., Guerrero V. H. (2015). Síntesis y caracterización de nanopartículas de dióxido de titanio obtenidas por el método de sol-gel; Revista Politécnica 36 (3).
12. Chen X., Mao S. S. (2007). Titanium dioxide nano-materials: synthesis, properties, modifications, and applications. Chemical Reviews 107 (7), 2891–2959.
13. Kavan L. (2012). Voltage enhancement in dye-sensitized solar cell using (001)-oriented anatase TiO₂ nanosheets. Journal of Solid State Electrochemistry 16 (9) : 2993-3001.
14. Travizano M., Romano S., Kamienkowski, J. (2002); Determinación de la banda prohibida (Band Gap) en Si. Laboratorio 5, Departamento de física, UBA, 1-5.
15. Brinker C. J., Scherer G. W. (1991). Hydrolysis and Condensation I: Nonsilicates. in Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing (ch. 2). San Diego: Academic Press, 30-34.
16. Guzmán A., Fernández A., Rodríguez J. E. (2007). Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona. Rev Acad. Colomb. Cienc., Vol. 31, 529-536.
17. Livage J., Henry M., Sánchez C. (1988). Sol - Gel Chemistry of Transition Metal Oxides. Progress in Solid State Chemistry 18 (4), 259-342. doi:10.1016/0079-6786(88)90005-2
18. Mehrotra, R.C. (1988). Synthesis and Reactions of Metal Alkoxides. Journal of Non - Crystalline Solids 100, 1-15.
19. Montalvo L., Rodríguez J. (1994). Aspectos a considerar durante el sinterizado de materiales cristalinos. Cuadernos: Cerámicos & Vitreos No.3, 7-17.
20. Schmidt H. (1988). Chemistry of material preparation by the sol-gel process. Journal 01 Non - Crystalline Solids 100, 51-64.
21. Ulrich D.R. (1988). Prospects of sol - gel processes. Journal 01 Non - Crystalline Solids 100, 174-193.
22. Yamane M. (1978). Preparation of a gel from metal alkoxide and its properties as a precursors of oxide glass. Journal 01 Material Science 13, 865-870.
23. Galindo H. (2000). Estudio de los Procesos Sol - Gel para la obtención de un aglutinante apropiado para el peletizado de alúmina. Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia.

24. Schwarz J. A., Contescu C., Contescu A. Y. (1995). Methods for preparation of catalytic materials. *Chemical Reviews* 95, 477-510.
25. Nassau O. K., Raghavachari K., (1988). Hydrogen bonding considerations in silica gels. *Journal of Non-Crystalline Solids* 104, 181- 189.
26. Pope E. J. A., Mackenzie J. D. (1988). Theoretical modelling of the structural evolution of gels. *Journal of Non-Crystalline Solids* 101, 198 – 212.
27. L. M. Carballo S., H. M. Galindo V. (2001). Estudio de los procesos sol-gel para la obtención de un aglutinante apropiado para el peletizado de alúmina. *Revista Ingeniería e Investigación* No. 48, 57-63.
28. Ramírez Palma M. T., Huirache Acuña R., Espinosa Acosta G., Hernández Padrón G. (2010). Estado del arte del proceso sol-gel en México. *Ciencia Ergo Sum* 17 (2), 183-188; Universidad Autónoma del Estado de México.
29. Fernandez P. (2005). Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collector. *Catalysis Today* 101, 345-352.
30. Guo Q., Zhou C., Ma Z., Ren Z., Fan H., Yang X. (2016). Fundamental Processes in Surface Photocatalysis on TiO₂. J Colmenares, Y Xu (Eds.). *Heterogeneous Photocatalysis. Green Chemistry and Sustainable Technology*. Springer, Berlin, Heidelberg. Berlin, 361-416.
31. Robert D., Keller N., Selli E. (2017). Environmental photocatalysis and photochemistry for a sustainable world: a big challenge. *Environmental Science and Pollution Research International* 24, 12503-12505.
32. Ohtani. B. (2016). Hidden but possibly fatal misconceptions in photocatalysis studies: A Short Critical Review *Catalysts* 6, 192.
33. Orozco S. L., Bandala E. R., Arancibia-Bulnes C. A., Serrano B., Suárez-Parra R., Hernández-Pérez I. (2008). Effect of iron salt on the color removal of water containing the azo-dye reactive blue 69 using photo-assisted Fe(II)/H₂O₂ systems. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 198, 144-149.
34. Vijayan P., Mahendiran C., Suresh C., Shanthi K. (2008). Photocatalytic activity of iron doped nanocrystalline titania for the oxidative degradation of 2,4,6-trichlorophenol; *Catalysts Today* 141, 220-224.
35. Wang M.C, Lin H.J, Yang T.S. (2009). Characteristics and optical properties of iron ion (Fe⁺³) doped titanium oxide thin films prepared by a sol-gel spin coating. *Journal of Alloys and Compounds* 473, 394-400.

36. Daghrir, R., Drogui, P., Robert, D. (2013). Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: A review. *I&EC Research (Industrial and Engineering Research)* 52, 3581-3599.
37. Coz A., Villaseñor J. (2003). Tratamiento de efluentes fenólicos de la industria de la celulosa: procesos de oxidación avanzada. *Ingeniería Química. Madrid* 35 (397), 104-114.
38. Sánchez B., Cardona A., Romero M. (2003). Tratamiento fotocatalítico de compuestos orgánicos volátiles en fase gas. *CIEMAT Departamento de Energías Renovables Avda. Complutense, 22, 28040, Madrid, España.*
39. Guarín C., Avendaño J., Belloso B., Carvajal-Muñoz J., Mera A. C. (2008). Fotocatálisis heterogénea para el tratamiento de desechos líquidos, utilizando 24. dióxido de titanio E-171 y Degussa P-25. *Revista RE TAKVN Facultad de Ingeniería Universidad del Magdalena* 1, 33-43.
40. Torres Martínez L. M., Ruiz Gómez M. A. (2011). Estudio de las propiedades estructurales, texturales y catalíticas de TiO₂ dopado con indio y níquel. *Ingenierías XIV* (53), 23-34.
41. Behnajady M. A., Eskandarloo H., Modirshahla N., Shokri M. (2011). Investigation of the effect of sol-gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles. *Desalination* 278, 10-17.
42. Kalathil S., Khan M. M., Ansari S. A., Lee J., Cho M. H. (2013). Band gap narrowing of titanium dioxide (TiO₂) nanocrystals by electrochemically active biofilms and their visible light activity. *Nanoscale* 5 (14), 6323-6326 28.
43. Sajan C. P., Wageh S., Al-Ghamdi A. A., Yu J., Cao S. (2016). TiO₂ nanosheets with exposed [001] facets for photocatalytic applications. *Nano Research* 9, 3-27.
44. Zhang X., Zhou M., Lei L. (2006). Co-deposition of photocatalytic Fe doped TiO₂ coatings by MOCVD. *Catalysis Communication* 7, 427-431.
45. Teoh W. Y., Amal R., Mädler L., Pratsinis S. E. (2007). Flame sprayed visible light-active Fe-TiO₂ for photomineralisation of oxalic acid. *Catalysis Today* 120, 203-213.
46. Carriazo J. G., Moreno Forero M., Molina R. A., Moreno S. (2010). Incorporation of titanium and titanium-iron species inside a smectite-type mineral for photocatalysis. *Applied Clay Science* 50, 401-408.

47. Devi L., Kavitha R. (2013). A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity, *Applied Catalysts B Environmental* 140, 559–587.
48. Mendiola Álvarez S. Y., Palomino Cabello C., Hernández Ramírez A., Turnes Palomino G., Guzmán Mara J. L., Hinojosa-Reyes L. (2020). Coupled heterogeneous photocatalysis using a P-TiO₂-αFe₂O₃ catalyst and K₂S₂O₈ for the efficient degradation of a sulfonamide mixture. *Journal of Photochemistry and Photobiology a Chemistry* 394 (112485), 1-11.
49. Ahmed M., El Katori E., Gharni Z. (2013). Photocatalytic degradation of methylene blue dye using Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles prepared by sol–gel method, *Journal of Alloys and Compounds* 553, 19–29.
50. Patra A., Dutta A., Bhaumik A. (2012). Highly ordered mesoporous TiO₂-Fe₂O₃ mixed oxide synthesized by sol-gel pathway: an efficient and reusable heterogeneous catalyst for dehalogenation reaction, *ACS Applied Materials and Interfaces* 4, 5022–5028.
51. Palanisamy B., Babu C., Sundaravel B., Anandan S., Murugesan V. (2013). Sol-gel synthesis of mesoporous mixed Fe₂O₃/TiO₂ photocatalyst: application for degradation of 4- chlorophenol, *Journal of Hazardous Materials* 252, 233–242.
52. Zhou W., Tang K., Zeng S., Qi Y. (2008). Room temperature synthesis of rod-like FeC₂O₄· 2H₂O and its transition to maghemite, magnetite and hematite nanorods through controlled thermal decomposition. *Nanotechnology* 19, 1–9.
53. Li F., Jiang Y., Xia M., Sun M., Xue B., Liu D. (2009). Effect of the P/Ti Ratio on the visible light photocatalytic activity of P-doped TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry* 113, 18134–18141.
54. S. Cynthia., Suresh S. (2020). Physicochemical and magnetic properties of pure and Fe doped TiO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method. *Materials Today: Proceedings* article in press, 1-5.
55. C.O. Robichaud (2009). Estimates of upper bounds and trends in nano-TiO₂ production as a basis for exposure assessment. *Environmental Science & Technology* 43, 4227-4233.
56. Tang H., Berger H., Schmid P. E., Lévy F. J. (1994). Optical properties of anatase (TiO₂). *Journal of Applied Physics* 75, 2042.

57. Zhong Y. Y., Bao Lian S.Y. (2004). Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 241, 173–183.
58. Torres Luna J. A., Carriazo J. G. (2017). Degradación fotocatalítica del colorante amarillo reactivo 145 empleando estructuras de Fe(III)-TiO₂ sintetizadas del mineral ilmenita, *Revista de la Facultad de Ciencias Básicas* 13 (1), 42-49.
59. Aboel M., Abdel W., Al-Sayed, Al-Shirbinib, Omima M., Osama N. (2017). Photocatalytic degradation of paracetamol over magnetic flower-like TiO₂/Fe₂O₃ core-shell nanostructures; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 347, 186–198.
60. Torres Luna J. A., Carriazo J. G., Sanabria González N. R. (2014). Efecto de la Temperatura de calcinación en las propiedades texturales y estructurales de Fe(III)-TiO₂. *Revista Facultad de Ciencias Básicas* 10 (2), 186-195.
61. Tong T., Zhang J., Tian B., Chen F., He D. (2008). Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation. *Journal of Hazardous Materials* 155, 572–579.
62. Jamalluddin N. A., Abdullah A. Z. (2011). Reactive dye degradation by combined Fe(III)/ TiO₂ catalyst and ultrasonic irradiation: Effect of Fe(III) loading and calcination temperature. *Ultrasonics Sonochemistry* 18, 669–678.
63. Rauf M. A., Meetani M. A., Hisaindee S. (2011). An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. *Desalination* 276, 13–27.
64. Babić B., Gulicovski J., Dohčević Mitrović Z., Bučevac D., Prekajski M., Zagorac J., Matović B. (2012). Synthesis and characterization of Fe³⁺ doped titanium dioxide nanopowders. *Ceramics International* 38, 635–640.
65. Vargas X., Tauchert E., Marin J. M., Restrepo G., Dillert R., Bahnemann D. (2012). Fe-doped titanium dioxide synthesized: Photocatalytic activity and mineralization study for azo dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 243, 17– 22.
66. Yeh S. W., Ko H. H., Chiang S. M., Chen Y. L., Lee J. H., Wen C. M., Wang M. C. (2014). Characteristics and properties of a novel in situ method of synthesizing mesoporous TiO₂ nanopowders by a simple coprecipitation process without adding surfactant. *Journal of Alloys and Compounds*, 613, 107–116.
67. Barreda Andrade J. M., Orozco Cerros S. L., Valverde Aguilar G., García Macedo J. A., Ríos Enríquez M. A., Durán de Bazúa M. del C. (2011). Evaluación de la

degradación de un colorante textil usando fotocatalizadores Fe/TiO₂/SiO₂ (0.0, 0.5, 0.7, 1.0 % masa Fe) y en presencia de H₂O₂. *Revista Tecnología y Ciencia Ed (IMIQ)* 26 (1), 14-19.

68. Nahar S., Hasegawa K., Kagaya S. (2006). Photocatalytic degradation of phenol by visible light-responsive iron-doped TiO₂ and spontaneous sedimentation of the TiO₂ particles. *Chemosphere*, 65, 1976-1982.
69. Raza N., Raza W., Gul H., Azam M., Lee J., Vikrant K., Kim K. H. (2020). Solar light active silver phosphate/titanium dioxide/silica heterostructures for photocatalytic removal of organic dye. *Journal of Cleaner Production* 254, 120031, 1-9.
70. Lin L., Zheng R., Xie J., Zhu Y., Xie Y. (2007). Synthesis and characterization of phosphor and nitrogen co-doped titania. *Applied Catalysts B: Environmental* 76, 196–202.
71. Guo S., Han S., Haifeng M., Zeng C., Sun Y., Chi B., Pu J., Li J. (2013). Synthesis of phosphorus-doped titania with mesoporous structure and excellent photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin* 48, 3032–3036
72. Lv Y., Yu L., Huang H., Liu H., Feng, Y. (2009) Preparation, Characterization of P-Doped TiO₂ nanoparticles and their excellent photocatalytic properties under the solar light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds* 488, 314-319.
73. Zheng R.Y., Lin L., Xie J. L., Zhu Y. X., Xie, Y. C. (2008). State of doped phosphorus and its influence on the physicochemical and photocatalytic properties of P-doped titania. *The Journal of Physical Chemistry C* 112, 15502-15509.
74. Guo S. Y., Han S., Mao H. F., Wu C. C., Chi B., Pu J., Jian L. (2012). Synthesis and characterization of nitrogen and phosphate codoped titanium dioxide with excellent visible–light photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds* 544, 50–54.
75. Lin L., Lin W., Xie J. L., Zhu Y. X., Zhao B. Y., Xie Y. C. (2007). Photocatalytic properties of phosphor-doped titania nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental* 75, 52–58.
76. Jimmy C. Yu, Lizhi Zhang, Zhi Zheng, and Jincai Zhao (2003). Synthesis and characterization of phosphated mesoporous titanium dioxide with high photocatalytic activity. *Chemistry of Materials* 15 (11), 2280-2286.
77. Pantelis A. P., Nikolaos P. X., Dionissios M. (2006). Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis. *Water Research* 40 (6), 1276-1286.

78. Mansilla H.D., Bravo C., Ferreyra R., Litter M.I., Jardim W.F., Lizama C., Freer J., Fernández J. (2006). Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 181, 188-194.
79. Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of hazardous materials* 177 (1-3), 70-80.
80. Deng, H., Jianjiang L., Lu G., Zhanga G., Wang X. (2011). Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal* 172 (1), 326-334.
81. Moreno A., Figueroa D., Hormaza A. (2012). Adsorción de azul de metileno sobre cascarilla de arroz. *Producción más Limpia* 7 (1), 9-18.
82. Pavan, F. A., Lima C. E., Dias S. L. P., Mazzocato A. C. (2008). Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. *Journal of hazardous materials* 150 (3), 703-712.
83. Shugar J, Dean J. (1990). *The chemist's ready reference handbook*, McGraw-Hill, 8.8, 8.9, 12.16, 21. 5.
84. Mettler Toledo, Calorimetria diferencial de barrido (DSC). Disponible en línea: https://www.mt.com/mx/es/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/DSC.html#overviewpl.
85. Ramachandran V. S., Beaudoin J. J. (2001). *Handbook of analytical techniques in concrete*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA.
86. Cid R., Pecchi G. (1985). Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored Catalysts. *Applied Catalysis* 14, 15-21.
87. Alaya M. N., Rabah M. A. (2012). Some physico-chemical properties and catalytic activity of sulfate ion supported on WO₃/SnO₂ catalyst. *Arabian Journal of Chemistry* 1, 1-11.
88. Baca R. A. (2019). Preparación y determinación de las propiedades ácidas de los catalizadores de óxido de titanio puro y modificado con boro y hierro. [Tesis de maestría, Instituto Tecnológico de Cd. Madero], 37.
89. Adán Delgado Ma. C. (2008). Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO₂ y Fe-TiO₂ para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar. [Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid], 49-50.

90. Gómez Cerezo N. (2013). Síntesis, caracterización y análisis de propiedades fotocatalíticas de compuestos basados en CeO₂/TiO₂. [Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid], 12-13.
91. Moctezuma E., López Barragán M. A., Zermeño Reséndiz B. B. (2016). Rutas de reacción para la degradación fotocatalítica de soluciones de fenol bajo diferentes condiciones experimentales. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 15 (1), 129-137.
92. Marques Z. J. V., Oliveira A. de F., Silveira G. J. A. (2010). Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles by the method Pechini. *Seventh International Latin American Conference on Powder Technology*, 449-455.
93. Pabón G. E., Borja O. S. M., Ordóñez L. J., Ramírez V. A. (2013). Síntesis y caracterización de óxidos mixtos de sílice-titania preparados por método sol-gel y tratamiento hidrotérmico. *Revista EIA* 10 (19), 123-132. Escuela de Ingeniería de Antioquia, Medellín (Colombia).
94. Mahlambi M. M., Mishra A. K., Mishra S. B., Krause R. W., Mamba B. B., Raichur R. W. (2012). Comparison of rhodamine B degradation under UV irradiation by two phases of titania nano-photocatalyst. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry* 110, 847-855.
95. Nieto L., Bonilla C. J., Sánchez V. M., Saldívar G. E. (2009). Funcionalización de nanopartículas de TiO₂ mediante sales de halógeno nitrógeno (Br-TEMPO). Estudios experimentales y por simulación molecular. *SPM (XXII Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México A.C.)*, 605-611.
96. Sood S., Umar A., Mehta S. K., Kansal S. K. (2015). Highly effective Fe-doped TiO₂ nanoparticles photocatalysts for visible-light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds. *Journal of Colloid and Interface Science* 450, 213-223.
97. Tielens F., Gervais C., Deroy G., Jaber M., Stievano L, Diogo C. C., Lambert J. F. (2016). Characterization of phosphate species on hydrated anatase TiO₂ surfaces. *Langmuir* 32, 997-1008.
98. Yodyingyong S., Sae-Kung C., Panijpan B., Triampo W., Triampo D. (2011). Physicochemical properties of nanoparticles titania from alcohol burner calcination. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia* 25(2), 263-272.
99. Ochoa Y., Ortegón Y., Rodríguez P. J. E. (2010). Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema. *Revista de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Antioquia* 52, 29-40.

100. Mejía M. I., Marín J. M., Castro O. M., Jurado E., Ríos L. A., Restrepo G. (2007). Incremento de la sensibilidad espectral del TiO_2 mediante modificación química con Fe^{+3} y Al^{+3} . *Scientia et Technica XIII* (36), 25-30. Universidad Tecnológica de Pereira
101. Galvis J. A., Ramírez H., Montes J., Sánchez L. C., Beltrán J., Barrero C. A., Morales A. L., Gómez J. F., Tirado Mejía L., Osorio J. (2009). Crecimiento y caracterización de películas delgadas de TiO_2 y $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$. *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, S1 (3), 975-983.
102. Hernández Enríquez J. M., García Serrano L. A., Zeifert Soares B. H., García Alamilla R., Zermeño Reséndiz B. B., Del Ángel Sánchez T., Cueto Hernández A. (2008). Síntesis y caracterización de nanopartículas de N-TiO₂-Anatasa. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales* 21 (4), 1-5.
103. Arias Pérez S. (2008). Deshidrogenación oxidativa de propano usando catalizadores de vanadio-titania. [Tesis doctoral, Instituto Tecnológico de Cd. Madero], 84.
104. González Vázquez M. Y., Pinedo Escobar J. A., Escalante García I. L., Serrano Rosales B., Carrillo Martínez C. J. (2020). Aplicación de $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ para la degradación de naranja de metilo bajo la exposición de luz UV y visible. *Investigación Científica* 14(2), 302-309.
105. Stambolova I., Stoyanova D., Shipochka M., Blaskov V., Nihtianova D., Markow P., Eliyas A., Mladenova R., Dimitrov L., Abrashev M., Avdeev G., Zaharieva K. (2021). Enhanced effect of combination of new hybrid TiO_2 phase and phosphorus dopant on the physicochemical properties and UV/visible light photocatalytic activity. *Materials Characterization* 172 (110775), 1-15.
106. Durán Álvarez J. C., Avella E., Zanella R. (2015). Descontaminación de agua utilizando nanomateriales y procesos fotocatalíticos. *Mundo nano* 8 (14), 17-39.
107. Fogler Scott H. (2001). *Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas* tercera edición, Prentice Hall, 5.1.2, 235-238.
108. Herrmann J. M. (2010). Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B: Environmental* 99, 461-468.
109. López Vásquez A., Almanza O., Acosta M. F., Suárez Escobar A. (2016). Degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos presentes en agua residual de la industria Litográfica mediante óxido de Bismuto(III)/óxido de Titanio ($\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$). *Información Tecnológica* 27 (1), 147-158.

- 110.Thambiliyagodage C., Mirihana S., Wijesekera R., Madusanka D. S., Kandanapitiye M., Bakker M. (2021). Fabrication of $\text{Fe}_2\text{TiO}_5/\text{TiO}_2$ binary nanocomposite from natural ilmenite and their photocatalytic activity under solar energy. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* 4 (100156), 1-11.
111. Mahanta U., Khandelwal M., Deshpande A. S. (2022). $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nanoparticles for methylene blue removal and photocatalytic degradation under natural sunlight and low-power UV light. *Applied Surface Science* 576 Part A., Article in press.
- 112.Blanco Gálvez J., Malato Rodríguez S., Estrada Gasca C. A., Bandala E. R., Gelover S., Leal T. (2001). Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: Estado del arte. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el desarrollo CYTED [ISBN: 987-43-3809-1], 51-76.
- 113.Ramón J. A., Amaya J. D., Manrique Losada L. (2013). Degradación fotocatalítica de rojo Congo en un colector parabólico solar y dióxido de titanio en suspensión. *Revista de Investigaciones de la Universidad del Quindío*24 (1), 71-83.

Anexos

Anexo A. Participación de congreso y publicación de extenso del presente trabajo de investigación.



CARACTERIZACIÓN TÉRMICA Y ÁCIDA DE DIÓXIDO DE TITANIO PREPARADO POR SOL-GEL.

Nadia Edith Ramírez Segura, Adriana Isabel Reyes de la Torre, Ricardo García Alamilla, María Isabel Arregoitia Quezada, José Luis Rivera Armenta, Hugo Alberto Velasco Ocejón.

Tecnológico Nacional de México, Tecnológico de Ciudad Madero
ricardo.ga@cdmadero.tecnm.mx

RESUMEN

El dióxido de titanio, TiO_2 , se ha usado ampliamente en catálisis ambiental, específicamente en la remoción de contaminantes orgánicos en medio acuoso, su preparación se puede llevar a cabo por precipitación, hidro-térmicamente, solvo-térmicamente y sol-gel, este último método se destaca por pureza y la facilidad de modificar las propiedades finales del óxido. En este trabajo se preparó el TiO_2 vía sol-gel modificado con fósforo y hierro empleando pH 1 y alcohol metanol, estudiándose sus propiedades térmicas y ácidas. Los espectros infrarrojos mostraron la formación de un óxido metálico asociado a la formación del dióxido de titanio y en los materiales modificados con fósforo se corroboró la existencia de grupos funcionales relacionados con este elemento persistiendo a temperaturas mayores a 500°C , lo cual sugiere un fuerte anclaje entre el fósforo y el óxido. Los cambios en peso en los materiales fueron monitoreados por análisis termogravimétrico observándose que la mayor reducción en la masa de los materiales se presentó entre 25 y 450°C siendo máxima en el material puro (25%). A temperaturas superiores a 500°C no se presentaron pérdidas de peso adicionales lo que establece que estos materiales son térmicamente estables a esta temperatura. Los patrones de difracción de rayos X identificaron la existencia de la fase anatasa con trazas de fase rutilo y la reducción en el tamaño de cristalito con la adición de fósforo (18 nm y 5 nm) aunque la presencia de hierro no parece afectar el tamaño de cristal. Por otra parte, la acidez de los materiales también se modificó con la adición de fósforo incrementándose la máxima fuerza ácida y la concentración de sitios ácidos en los materiales modificados respecto al dióxido de titanio puro (-25.5 mV y 176 mV).

INTRODUCCIÓN

El calentamiento global y los altos índices de contaminación han motivado que en la actualidad las investigaciones científicas busquen alternativas para disminuir el índice de contaminación. La Catálisis Heterogénea ha empleado el dióxido de titanio como un fotocatalizador desde hace varios años para diversas aplicaciones ambientales como son la recolección de energía solar, dispositivos de almacenamiento de energía, tratamiento de aguas residuales, purificación del aire, entre otros. En la actualidad, existe un gran interés en investigar las propiedades fisicoquímicas de materiales semiconductores para su aplicación en el área de la catálisis heterogénea. En dicha área, el dióxido de titanio (TiO_2) es el material más usado e investigado debido a sus propiedades eléctricas y ópticas, estabilidad química, resistencia a la foto-corrosión, poder oxidante, biocompatibilidad, no toxicidad y disponibilidad comercial¹⁻³. El TiO_2 ha encontrado aplicaciones versátiles en las áreas de catálisis, como son la recolección de energía solar, dispositivos de almacenamiento de energía, medicina, metalurgia, como pigmento; es muy eficiente para eliminar sustancias tóxicas presentes en el medio ambiente, razón por la cual el TiO_2 se ha usado para descomponer los gases que causan el efecto invernadero y compuestos tipo NO_x presentes en la atmósfera^{2,3}. El TiO_2 presenta tres estructuras cristalinas: anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal) y brookita (romboédrica); en donde la fase más estable es la fase rutilo, sin embargo, la anatasa es la fase más fotoactiva, debido a que su estructura cristalográfica contiene mayor cantidad de oxígeno superficial susceptible a formar radicales OH^\cdot , además de retardar la recombinación de pares electrón-hueco lo que es esencial en este tipo de reacciones químicas. Estas fases presentan energía de banda prohibida entre 3.0 eV y 3.2 eV, respectivamente, siendo fotoactivas con luz UV⁴. El dióxido de titanio se ha obtenido por diferentes métodos de síntesis, entre estos se encuentran la síntesis química en fase vapor, hidrotermal, solvo-térmicamente, precipitación controlada, precursor polimérico (Pechini) y sol-gel⁵. El método sol-gel se ha investigado durante mucho tiempo debido a varias ventajas entre ellas: (1) es fácil de operar y es barato, (2) en las películas se adhieren

Anexo B. Dilución de concentración

Para determinar la dilución de una concentración consiste en bajar la cantidad de soluto por unidad de volumen de disolución. Se logra adicionando más diluyente a la misma cantidad de soluto, se toma un poco porción de una solución (alícuota) y después esta misma se introduce en más disolvente.

Esto se deduce al pensar que tanto la disolución en un principio como al final contará con la misma cantidad de moles. Por definición mol (m) es:

$$m = C_1 V_1 \quad \text{B-1}$$

Dónde:

m= mol

C_1 = concentración inicial

V_1 = Volumen inicial

Que se despeja desde la concentración molar (M):

$$M = \frac{n}{V} \quad \text{B-2}$$

Dónde:

M= Concentración molar o Molaridad

n= No. de moles de soluto

V= Volumen de disolución

Bajo esta lógica (que la cantidad de moles iniciales será igual a la cantidad de moles finales), se puede deducir que:

$$\begin{aligned} m_1 &= C_1 V_1 \\ m_2 &= C_2 V_2 \end{aligned} \quad \text{B-3}$$

Pero:

$$m_1 = m_2 \quad \text{B-4}$$

Por lo tanto:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad \text{B-5}$$

Dónde:

C_1 = Concentración inicial (ppm)

V_1 = Volumen inicial de la disolución (L)

C_2 = Concentración final (ppm)

V_2 = Volumen final de la disolución (L)

Se preparó una solución madre a 500 ppm de donde se tomaron alícuotas para preparar disoluciones a 15 ppm, utilizando la formula B-5 y se despejó para obtener el V_1 .

$$(500 \text{ ppm}) V_1 = (15 \text{ ppm}) (2 \text{ L})$$

$$V_1 = \frac{(15 \text{ ppm})(2 \text{ L})}{500 \text{ ppm}} = 0.06 \text{ L}$$

$$0.06 \text{ L} \left| \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} \right| = 60 \text{ ml}$$

$$V_1 = 60 \text{ ml}$$

NOTA: Esta fórmula se utilizó para realizar los cálculos de la preparación de disoluciones para la curva de calibración y para las soluciones preparadas para las pruebas en la decoloración del colorante azul de metileno en 15 ppm.

Anexo C. La constante de velocidad de reacción (k)

La constante de velocidad de reacción (k) se obtuvo de la pendiente de la gráfica y la siguiente relación:

Orden cero

$$C = C_o - kt \quad \text{C-1}$$

Dónde:

C= La concentración en el momento t (ppm)

C_o= La concentración inicial (ppm)

k= La constante de velocidad (ppm/min)

t= tiempo (min)

Se despeja la ecuación C-1 y se sustituyen los valores para cada uno de los materiales usados en las pruebas de decoloración del colorante azul de metileno.

Para el material T500

$$\frac{(9.4785 \text{ ppm} - 16.8358 \text{ ppm})}{240 \text{ min}} = -k$$
$$k = 3.06 \times 10^{-2} \frac{\text{ppm}}{\text{min}}$$

NOTA: Este procedimiento se realizó para cada uno de los materiales utilizados con cinética de orden cero.

Orden uno

$$C = C_o e^{-kt} \quad \text{C-2}$$

$$-\ln \frac{C}{C_o} = kt \quad \text{C-3}$$

Dónde:

C= La concentración en el momento t (ppm)

C_0 = La concentración inicial (ppm)

k = La constante de velocidad (min^{-1})

t = tiempo (min)

Se despeja la ecuación C-2 y se sustituyen los valores para cada uno de los materiales usados en las pruebas de decoloración del colorante azul de metileno.

Para el material TP2-500

$$\frac{-(-2.03)}{240 \text{ min}} = k$$

$$k = 8.458 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

NOTA: Este procedimiento se realizó para cada uno de los materiales utilizados con cinética de orden uno.