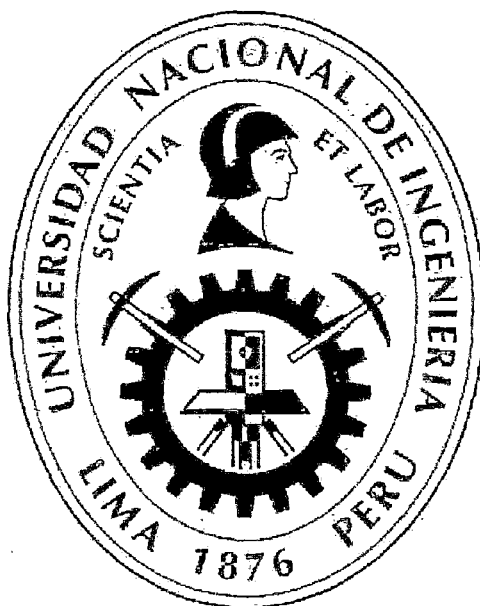


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA



TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:
LICENCIADA EN FÍSICA

TITULADA:

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FÍSICO QUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE
 TiO_2 MODIFICADO CON PALADIO PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS

PRESENTADA POR:
VANESSA CELIA MARTINEZ ROJAS

ASESOR:
DR. JOSÉ LUIS SOLÍS VÉLIZ

LIMA - PERÚ

2014.

Digitalizado por:

**Consortio Digital del
Conocimiento MebLatam,
Hemisferio y Dalse**

Índice

RESUMEN	4
AGRADECIMIENTOS	5
PREFACIO	6
1. INTRODUCCIÓN	7
1.1. Objetivos	8
1.1.1. Objetivos generales	8
1.1.2. Objetivos específicos	8
2. MARCO TEÓRICO	9
2.1. Proceso de Sol-gel	9
2.1.1. Reacciones implicadas: hidrólisis y condensación	9
2.1.2. Etapas del proceso sol-gel	11
2.2. El TiO_2 como semiconductor	11
2.2.1. Formas cristalinas del TiO_2	11
2.2.2. Estructura electrónica de la superficie del TiO_2	13
2.3. Proceso de ultrasonido	14
2.3.1. Cavitación	15
2.3.2. Sonoquímica	16
2.4. Procesos de oxidación avanzada	17
2.4.1. Fotocatálisis heterogénea	17
2.4.2. Mecanismo de fotocatálisis con TiO_2	19
2.4.3. Ventajas que se obtienen al usar TiO_2 como fotocatalizador	20
2.5. Adsorción	20
2.5.1. Fisisorción	21
2.5.2. Quimisorción	21
2.6. Cocatalizadores en el proceso de fotocatálisis	21
2.6.1. Rol general del cocatalizador en el proceso de fotocatálisis	21
2.6.2. Preparación de un compuesto fotocatalítico/cocatalizador	22
2.6.3. Antecedentes de TiO_2 con paladio	23
3. DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	25
3.1. Difracción de Rayos X	25
3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión	27
3.3. Microscopía Electrónica de Barrido	29

3.4.	Fluorescencia de Rayos X	30
3.5.	Análisis de Absorción Atómica	31
3.6.	Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier	32
3.7.	Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X	33
3.8.	Análisis de Área Superficial	35
3.9.	Espectrofotometría Ultravioleta-Visible	37
4.	RESULTADOS EXPERIMENTALES	39
4.1.	Preparación de las nanopartículas	39
4.1.1.	Síntesis de TiO ₂ asistida con ultrasonido	39
4.1.2.	Modificación del TiO ₂ con paladio	41
4.2.	Caracterización de las nanopartículas	42
4.2.1.	Difracción de Rayos X (DRX)	42
4.2.2.	Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	44
4.2.3.	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	46
4.2.4.	Fluorescencia de Rayos X (FRX)	49
4.2.5.	Espectroscopía por Absorción Atómica (AA)	49
4.2.6.	Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	50
4.2.7.	Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)	51
4.2.8.	Análisis de Superficie (BET)	52
4.3.	Degradación fotocatalítica	53
4.3.1.	Sistema utilizado para el proceso de fotocatalisis	53
4.3.1.1.	Información del colorante	55
4.3.1.2.	Reacciones de descomposición del colorante	55
4.3.1.3.	Curva de calibración para el colorante	56
4.3.2.	Proceso de fotocatalisis con las partículas de TiO ₂	58
4.3.3.	Proceso de fotocatalisis con las partículas de TiO ₂ - Pd	59
5.	CONCLUSIONES Y DISCUSIONES	62
6.	SUGERENCIAS PARA FUTUROS TRABAJOS	63
7.	ANEXOS	69
7.1.	ANEXO 1	69
7.2.	ANEXO 2	70
7.3.	ANEXO 3	71
7.4.	ANEXO 4	72

RESUMEN

Esta tesis presenta el trabajo realizado para obtener y caracterizar nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) que fueron modificadas con paladio (Pd). Como aplicación a estas síntesis se estudió las propiedades fotocatalíticas del nuevo material obtenido.

La síntesis de las nanopartículas de TiO_2 se realizó mediante la técnica de sol-gel empleando como precursor una solución alcohólica de isopropóxido de titanio sometida a radiación de ultrasonido de una frecuencia de 42 kHz y con una potencia de 130 W entre 1 y 3 horas. Luego el material se sometió a un tratamiento térmico en atmósfera de aire a 350 °C por 1 hora.

Para obtener el TiO_2 modificado con Pd, en un matraz a las partículas de TiO_2 se agregó etanol y en otro matraz a una cantidad de PdCl_2 se agregó etanol. Ambos materiales se sometieron a ultrasonido simultáneamente durante media hora, luego se colocaron en un solo matraz y nuevamente se sometió a ultrasonido el nuevo material durante 1 hora. Finalmente se secó la muestra obtenida.

La evaluación de las propiedades fotocatalíticas se realizó empleando radiación ultravioleta UV-A de onda larga y como sustancia a degradar se empleó una solución acuosa de anaranjado de metilo. Se monitoreó la remoción del anaranjado de metilo en un medio acuoso con el uso de un espectrofotómetro ultravioleta-visible. Se estudió la relación entre la actividad fotocatalítica de las muestras en función del tiempo de sonicación empleado en su síntesis. Y en el caso del TiO_2 modificado con Pd se encontró que la velocidad de remoción del anaranjado de metilo es mayor en un factor de cinco, con mejor propiedad fotocatalítica incluso que el polvo comercial Degussa P25.

Todos los polvos fueron caracterizados estructuralmente por difracción de rayos X, en todos los casos, con y sin adición de paladio, se obtuvo la fase anatasa del TiO_2 con un tamaño del dominio cristalino entre 10 y 37 nm. Y su morfología fue estudiada por microscopía electrónica de barrido, que mostró conglomerados cristalinos esféricos en el orden de 300 nm. La presencia del Pd en el material compuesto se comprobó por medio de fluorescencia de rayos X. Y con análisis de XPS se obtuvo los estados de oxidación que presentó el paladio.

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer a todas aquellas personas que de alguna manera influenciaron en mí y me apoyaron en la realización de este trabajo.

Mi profundo agradecimiento a mis profesores, el Dr. José Solís y la Dra. Mónica Gómez, por orientarme e instruirme en la realización de este trabajo, por darme su confianza y estar siempre dispuestos a ayudar. Ellos son parte de este logro, ya que lo trabajaron y han estado apoyándome desde su inicio hasta su culminación.

Un sincero agradecimiento al Dr. Alcides López por todo su apoyo, por sus consejos y responder a mis dudas. También por los análisis de DRX brindados.

También agradezco la beca otorgada por el Instituto General de Investigación (IGI) de la UNI para la ejecución de la tesis por el concurso de Planes de Tesis para optar el título Universitario.

Así también un agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (CONCYTEC) por el apoyo brindado por medio de la cooperación bilateral entre la Academia de Ciencias de la República Checa (ASCR, República Checa) y el CONCYTEC con el proyecto: Design of adsorption materials for water treatment for Peruvian rural areas.

A la Dra. Lenka Matejova del Laboratorio del Instituto de Procesos Químicos Fundamentales de la Academia de Ciencias de la República Checa por los análisis de XPS y AA.

Un cordial agradecimiento al profesor Hugo Alarcón, por facilitarme el uso del ambiente de Laboratorio de Investigación en Análisis Instrumental y el Medio Ambiente.

Un inmenso agradecimiento a mi familia y amigos, en especial a mis padres, Celia y Celestino, por brindarme su aliento y por los buenos momentos. Y a mi abuelo Nicolini, por sus consejos y enseñanzas.

Finalmente un especial agradecimiento a mis compañeros del Laboratorio de Energía Solar por su ánimo y apoyo, sobre todo los de mi compañero Fernando Oscco.

PREFACIO

Esta tesis fue realizada en la Facultad de Ciencias; en un inicio se trabajó en el Laboratorio de Películas Delgadas como parte del curso Proyecto de Tesis en el periodo 2011 - I, bajo el asesoramiento del Dr. José Solís y del Mag. Clemente Luyo, posteriormente se acondicionó un nuevo equipo para trabajar en el Laboratorio de Investigación en Análisis Instrumental y el Medio Ambiente, asignado a la Escuela de Química.

Parte del trabajo de esta tesis ha sido presentado y publicado en las siguientes conferencias y revistas científicas:

- I. Vanessa Martinez, Alcides López, Mónica Gómez, José Solís, “Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de nanopartículas de TiO_2 dopado con paladio”, XXVI Congreso Peruano de Química, 17-19 de octubre, 2012, Arequipa, Perú.
- II. Vanessa Martinez, Alcides López, Mónica Gómez, José Solís, “Synthesis, characterization and photocatalytic activity of Pd doped TiO_2 nanoparticles”, I Simposio Peruano de Nanotecnología, 27-29 de Junio, 2012, Lima, Perú.
- III. Vanessa Martinez, Clemente Luyo, José L. Solís, “Degradación fotocatalítica de anaranjado de metilo con dióxido de titanio obtenido por ultrasonido”, XVIII Simposio Peruano de Energía Solar y del Medio Ambiente, 14-19 de noviembre, 2011, Lima, Perú.
- IV. Vanessa Martinez, Alcides López, “Degradación fotocatalítica de anaranjado de metilo con dióxido de titanio obtenido por ultrasonido”, IPEN - Informe Científico Tecnológico 2010.

1. INTRODUCCIÓN

El agua sustenta la vida en la Tierra, sin agua la vida, como la conocemos, no sería posible, los seres humanos dependen de su disponibilidad no sólo para el consumo doméstico, sino también para el funcionamiento y continuidad de la actividad agrícola e industrial. En las últimas décadas y con el objetivo de producir más alimentos, energía y proporcionar servicios a una población cada vez mayor, la demanda por el líquido ha crecido significativamente, lo que agrava el problema de escasez. A pesar de que la Tierra está compuesta principalmente de agua, solo el 3 % del total de agua disponible para nosotros es agua dulce [1].

Y aún más grave el panorama, su contaminación es una de las principales preocupaciones de la sociedad, las aguas de los cuerpos superficiales y subterráneos se contaminan por las descargas sin tratamiento de las aguas municipales e industriales, lo que además de perjudicar los ecosistemas naturales y su biodiversidad, disminuye e impide su uso para consumo humano. Se estima que en los países en vías de desarrollo se vierten a los ríos u otras corrientes superficiales cerca de 90 % de las aguas residuales sin previo tratamiento, lo que acarrea problemas de salud, así como la muerte anual de 2.2 millones de personas [2]. Por estas razones se han venido desarrollando diversas tecnologías, que apunten al manejo adecuado y completo de los residuos, como cloración [3], coagulación y floculación [4], separación por membrana [5], almacenamiento y sedimentación [6], desalinización [7] y procesos de oxidación avanzada [8]. Dentro de estos últimos procesos, se ve la fotocatalisis [9] como una alternativa que comprende versatilidad, economía y buenos resultados frente al manejo de los desechos, principalmente en solución.

De todos los posibles semiconductores óxido metálicos con amplia banda prohibida, el más estudiado es el dióxido de titanio, debido a su estabilidad química en suspensiones de aguas residuales. Además el TiO_2 es considerado como el fotocatalizador más eficiente y ambientalmente benigno, y ha sido ampliamente utilizado para la fotodegradación de diversos contaminantes [10, 11]. Fotocatalizadores de TiO_2 también se pueden usar para matar bacterias, como se ha llevado a cabo con suspensiones de *Escherichia coli* [12]. El fuerte poder oxidante del TiO_2 con un sistema de iluminación se puede utilizar para matar células tumorales en el tratamiento de cáncer [13].

Además entre las propiedades más importantes del TiO_2 están su no toxicidad, su compatibilidad con las mucosas y la piel, y su buena dispersabilidad en soluciones orgánicas, por estas razones se usa en protectores solares [14], pastas dentífricas [15], polvos cosméticos [16], pigmentos [17], etc.

En este trabajo además de sintetizar el TiO_2 se lo modifica con paladio buscando mejorar sus propiedades fotocatalíticas, ya que la adición de un metal a un semiconductor puede cambiar el proceso fotocatalítico mediante el cambio de las propiedades de la superficie del semiconductor.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivos generales

- Síntesis de nanopartículas de TiO_2 , por el método de sol-gel con asistencia de ultrasonido.
- Modificación de las nanopartículas de TiO_2 con paladio (Pd).
- Detección de la actividad fotodegradante de las nanopartículas de TiO_2 y de las nanopartículas de TiO_2 modificadas con Pd, mediante espectroscopía UV-vis.

1.1.2. Objetivos específicos

- Estudio estructural del material por la técnica de difracción de rayos X (DRX).
- Caracterización morfológica de las nanopartículas mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión (MET) y de barrido (MEB).
- Diseño de un reactor fotoquímico, para realizar un proceso de oxidación y degradar una solución acuosa de anaranjado de metilo hasta obtener su decoloración.
- Análisis del área superficial de las muestras.
- Estudio de los estados de oxidación en que se encuentra el paladio.

2. MARCO TEÓRICO

En esta sección se describirá el marco teórico para la explicación de los fenómenos físico-químicos involucrados en la síntesis de las partículas; así también algunos estudios realizados al TiO_2 como su estructura y propiedades; el uso de cocatalizadores para mejorar la fotoactividad del TiO_2 , y finalmente el proceso de fotocatalisis heterogénea con el TiO_2 , que es la aplicación de las partículas en este trabajo.

2.1. Proceso de Sol-gel

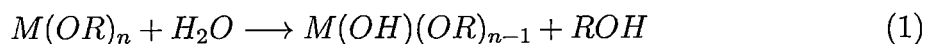
A continuación se describirá el proceso de síntesis empleado en el trabajo, así como las reacciones y etapas presentes en este proceso.

Se define sol-gel como la preparación de materiales por la preparación de un gel, gelación del sol, y remoción del solvente [18].

Un típico proceso de sol-gel para fabricar materiales empieza con una solución que consiste de metal alcóxidos disueltos en el alcohol del que fueron sintetizados, agua como agente de hidrólisis, y un ácido o base como catalizador. Los compuestos metálicos experimentan hidrólisis y policondensación cerca a la temperatura ambiente, dando lugar al sol, en el cual polímeros o partículas finas están dispersados. La reacción adicional conecta a las partículas, solidificando el sol en un gel húmedo, que todavía contiene agua y disolventes. Por lo general, varias formas son producidas durante la transformación del sol al gel. La evaporación de agua y disolventes producen un dry gel, uno de los productos finales. El calentamiento del gel a varios cientos de grados y temperaturas más altas produce óxidos densos como productos finales [19]. En la figura 1 se muestran los pasos del proceso sol-gel y ejemplos de la microestructura de productos finales.

2.1.1. Reacciones implicadas: hidrólisis y condensación

Los metales alcóxidos son precursores populares porque reaccionan inmediatamente con el agua. La reacción es llamada **hidrólisis**, porque un ion hidroxilo se ancla al átomo metal, como en la siguiente reacción:



La R representa un protón u otro ligando y ROH es un alcohol. Dependiendo de la cantidad de agua y del catalizador presente, la hidrólisis puede completarse o detenerse hasta que el metal esté hidrolizado parcialmente [18].

Productos en el proceso

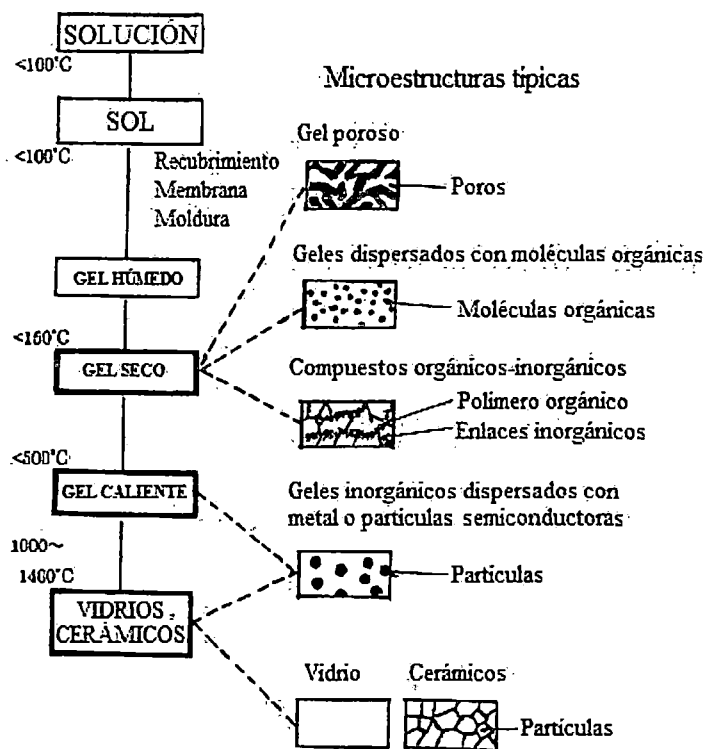
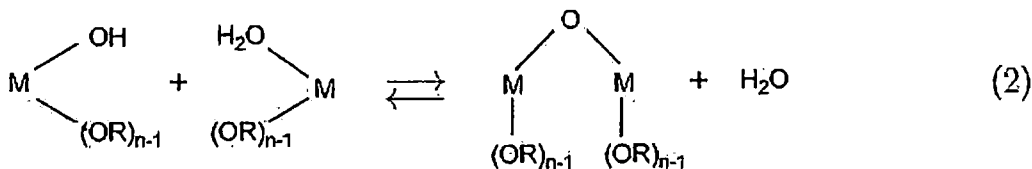


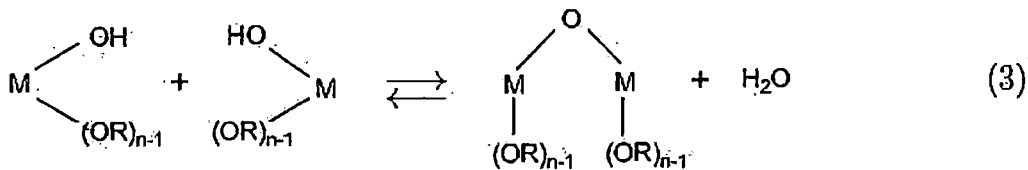
Figura 1: Pasos del proceso sol-gel y microestructuras de productos finales. Los rectángulos remarcados muestran los posibles productos finales del método sol-gel [19].

Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden enlazarse juntas en una reacción de **condensación**, que conduce a la eliminación de moléculas de agua o de alcohol, mediante procesos de **olación** (formación de puentes OH) u **oxolación** (formación de puentes oxígeno):

a) Olación



b) Oxolación



2.1.2. Etapas del proceso sol-gel

En las reacciones de condensación se libera una molécula pequeña, como agua o alcohol, y se forman puentes de oxígeno o puentes OH dando lugar a polímeros lineales más o menos entrecruzados y a moléculas cada vez mayores, en función del tipo de alcóxido de partida.

La adición de agua inicia el proceso de hidrólisis y polimerización conduciendo a la formación de un sol. Por posterior adición de agua se puede conseguir la desestabilización del sol, que se transformará en un gel, es decir, una red porosa tridimensional formada por interconexión de partículas sólidas en un medio líquido. La formación de enlaces no se detiene en el punto de gelificación. El término envejecimiento se aplica al proceso de cambio en la estructura y propiedades del gel que ocurre al transcurrir el tiempo después de la gelificación, como son nuevas reacciones adicionales de hidrólisis y reesterificación.

La **sinéresis** es el encogimiento del esqueleto del gel, debido a la formación de enlaces o la atracción entre las partículas. Una vez envejecido el gel, debe someterse al proceso de **secado**, y posteriormente al **tratamiento térmico** adecuado para conseguir el óxido buscado [20].

2.2. El TiO_2 como semiconductor

El dióxido de titanio (TiO_2) se encuentra en la naturaleza en forma de tres estructuras cristalinas: rutilo, anatasa y broquita. La anatasa y el rutilo son los más comunes y ambos son de estructuras tetragonales con similares densidades. No tienen absorción en la región visible ni en el infrarrojo (IR) cercano, y tienen energías de banda prohibida de 3.0 eV (rutilo) y 3.2 eV (anatasa) [21].

Actualmente, el TiO_2 es un material semiconductor de gran importancia en aplicaciones fotocatalíticas [22], esto incluye destrucción fotocatalítica de contaminantes orgánicos en aguas usadas [23], bastante usado en temas de remediación ambiental [24] y foto generación de electricidad usando celdas solares sensibilizadas con pigmentos [25].

2.2.1. Formas cristalinas del TiO_2

Las fases cristalinas del TiO_2 son rutilo, anatasa y broquita.

- ◇ Rutilo, simetría tetragonal, (figura 2a).
- ◇ Anatasa, simetría tetragonal, (figura 2b).
- ◇ Broquita, ortorrómbica, (figura 2c).

Las figuras 2a y 2b muestran las estructuras del rutilo y la anatasa en un arreglo de octaedros; en el caso de la anatasa cada octaedro está en contacto con 8 vecinos (4 comparten un borde, 4 comparten una esquina), siendo su número de coordinación $\nu = 8$ mientras que en la estructura del rutilo $\nu = 10$ (2 comparten un borde, 8 comparten una esquina). Además el octaedro central de la anatasa presenta distorsión disminuyendo la simetría; el octaedro en el rutilo no es precisamente regular, muestra una ligera distorsión ortorrómbica; el octaedro de la anatasa se distorsiona significativamente de modo que su simetría es inferior a la ortorrómbica. Esta baja simetría de los sitios catiónicos del titanio levantan degeneraciones y crean acoplamientos de bandas, resultando en una banda angosta de conducción, asimismo las grandes celdas unitarias de la anatasa ($4\text{TiO}_2/\text{celda}$ comparado a $2\text{TiO}_2/\text{celda}$ en el rutilo) contribuyen a bandas estrechas que favorecen la localización [21].

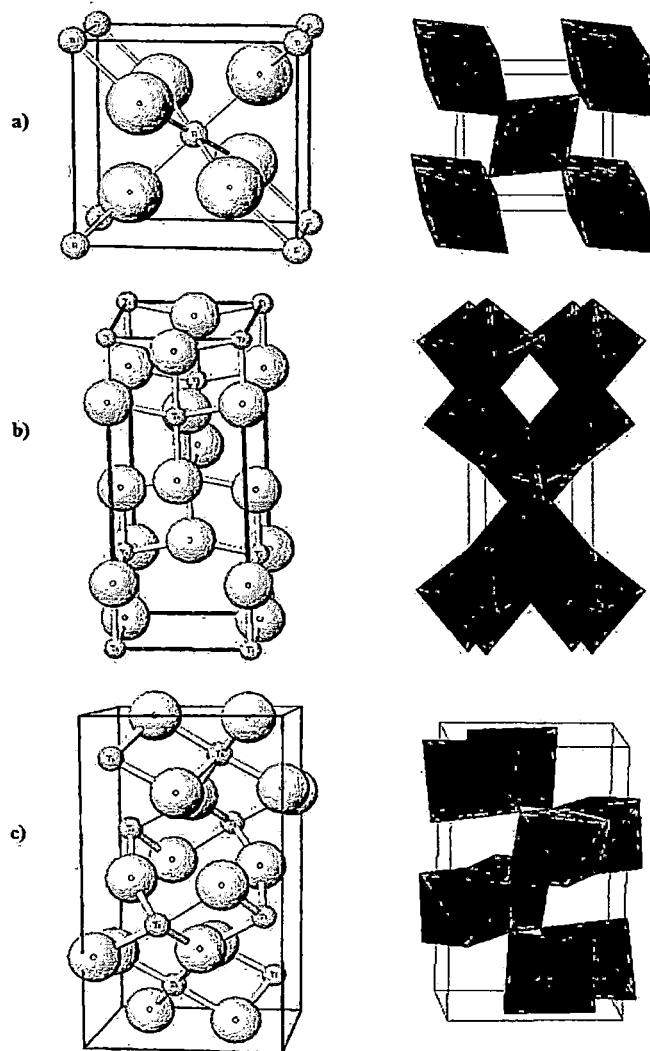


Figura 2: Celda elemental y estructura de las fases del TiO_2 , a) Rutilo, b) Anatasa y c) Broquita [26]

En la tabla 1 se muestran los parámetros cristalográficos del TiO_2 .

Tabla 1: Parámetros cristalográficos y físicos de las fases del dióxido de titanio [27].

	Rutilo	Anatasa	Broquita
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrómico
Simetría	D_{4h} $4mmm$	D_{4h} $4mmm$	D_{2h} mmm
Parámetros de red (nm)	$a = 0,4594$ $b = 0,4594$ $c = 0,2958$	$a = 0,3785$ $b = 0,3785$ $c = 0,9514$	$a = 0,9184$ $b = 0,5447$ $c = 0,5245$
Volumen molar (cm^3/mol)	18,693	20,156	19,377
Dureza	6,5 – 7,0	5,5 – 6,0	5,5 – 6,0
Densidad (g/cm^3)	4,2 – 4,3	3,8 – 3,9	3,9 – 4,1
Punto de fusión ($^{\circ}C$)	1830 – 1850	Se transforma a rutilo	Se transforma a rutilo

Adicionalmente las distancias interiónicas Ti - Ti son más grandes en la anatasa (3,79 Å y 3,04 Å) que en el rutilo (3,57 Å y 2,96 Å), (tabla 2). Siendo por tanto más pequeña la transferencia de energía intersticial (J) en la anatasa que en el rutilo [21]. En la tabla 2 se muestran las distancias interiónicas de la anatasa y el rutilo.

Tabla 2: Distancias interiónicas en el TiO_2 anatasa y rutilo, en Å [21].

	Anatasa	Rutilo
Ti - Ti	3,04	2,96
Ti - Ti	3,79	3,57
Ti - O	1,91	1,94
Ti - O	1,95	1,99
O - O	2,45	2,52
O - O	2,80	2,78
O - O	3,04	2,96

2.2.2. Estructura electrónica de la superficie del TiO_2

El diagrama de bandas para el TiO_2 , como material masivo, se muestra en la figura 3, la banda de valencia llena (alrededor de 6 eV) es producido por los orbitales 2p del

oxígeno y la banda de conducción vacía es compuesta por los orbitales 3d, 4s y 4p del Ti. Los orbitales 3d del Ti dominan la porción baja de la banda de conducción [28].

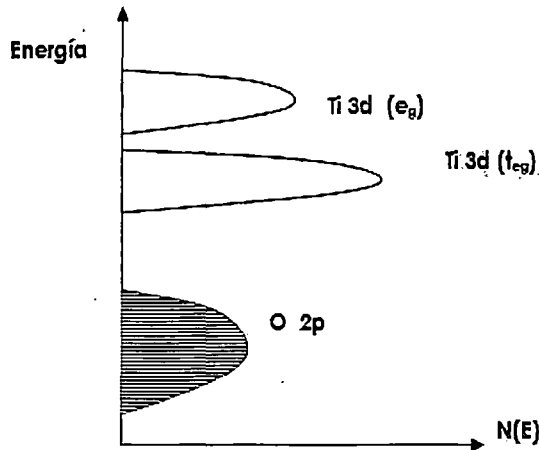


Figura 3: Diagrama de bandas para el TiO_2 . La banda 2p del O está llena y la 3d(e_g) está vacía, los niveles de energía 3d están deslocalizados, así que la banda inferior 3d forma la banda de conducción [28].

2.3. Proceso de ultrasonido

El ultrasonido ha sido muy útil en la síntesis de una amplia gama de materiales nanoestructurados [29, 30], incluidos metales de transición de alta área superficial, aleaciones, carburos, óxidos, y coloides.

La base para la generación de hoy en día del ultrasonido fue establecida ya en 1880 con el descubrimiento del efecto piezoeléctrico por los Curie. La mayoría de los dispositivos modernos se basan en transductores, los cuales son compuestos de materiales piezoeléctricos [31]. Tales materiales responden a la aplicación de un potencial eléctrico a través de las caras opuestas con un pequeño cambio de dimensión. Esto es lo inverso del efecto piezoeléctrico. Si el potencial alterna a frecuencias altas el cristal convierte la energía eléctrica a energía vibracional (de sonido), como un parlante. A potenciales alternos suficientemente altos, sonidos de alta potencia serán generados.

El uso del ultrasonido con su amplio rango de frecuencias puede ser dividido en dos grandes áreas. La primera área envuelve bajas amplitudes de sonido (altas frecuencias) y se ocupa de los efectos físicos del medio de la onda y es comúnmente referida como “baja potencia”, o “ultrasonido de alta frecuencia”. La segunda área envuelve ondas de alta energía (baja frecuencia), conocida como “poder del ultrasonido”, y está entre 20 y 100 kHz. Es usado para limpieza, soldadura de plástico y más recientemente para

sonoquímica. De hecho el rango disponible para sonoquímica ha sido extendido a 2 MHz con el desarrollo de equipos de alta potencia capaces de generar cavitación en sistemas líquidos a estas altas frecuencias [32].

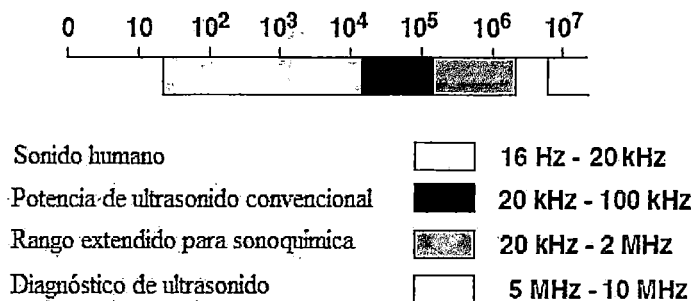


Figura 4: Rango de frecuencias de sonido [32].

2.3.1. Cavitación

El sonido, incluyendo el ultrasonido, se transmite a través de algún medio físico por ondas que comprimen y estiran el arreglo molecular del medio a través del cual viajan. Mientras el ultrasonido cruza el medio, la distancia media entre las moléculas variará en tanto ellas oscilen alrededor de su posición media. Cuando la presión negativa sea lo suficientemente grande, la distancia entre las moléculas del líquido excederá la distancia molecular mínima requerida para mantener intacto el líquido, por tanto el líquido se quebrará y se crearán vacíos. Estos vacíos son las llamadas burbujas de cavitación.

Mientras el líquido se comprima y estire, las burbujas de cavitación pueden comportarse de dos maneras. En la primera, llamada cavitación estable, burbujas formadas a intensidades bastante bajas ($1 - 3 Wcm^{-2}$) oscilan alrededor de un tamaño equilibrio para muchos ciclos acústicos. En la segunda, llamada cavitación transitoria, las burbujas se forman con altas intensidades de $10 Wcm^{-2}$. Las burbujas transitorias se expanden a través de unos pocos ciclos acústicos a un radio de por lo menos dos veces su tamaño inicial, antes que colapsen violentamente en la compresión.

El colapso de las burbujas transitorias es considerado la principal fuente de los efectos químicos y físicos de energía ultrasónica. Cada burbuja que colapsa puede ser considerada como un microreactor en el cual temperatura de varios miles de grados y presiones mayores de miles de atmósferas son creadas instantáneamente [33].

De la figura 5 se puede observar que la burbuja crece en ciclos sucesivos, alcanza un tamaño inestable hasta que implosiona la burbuja, todo esto en un tiempo de aproxi-

madamente 500 microsegundos.

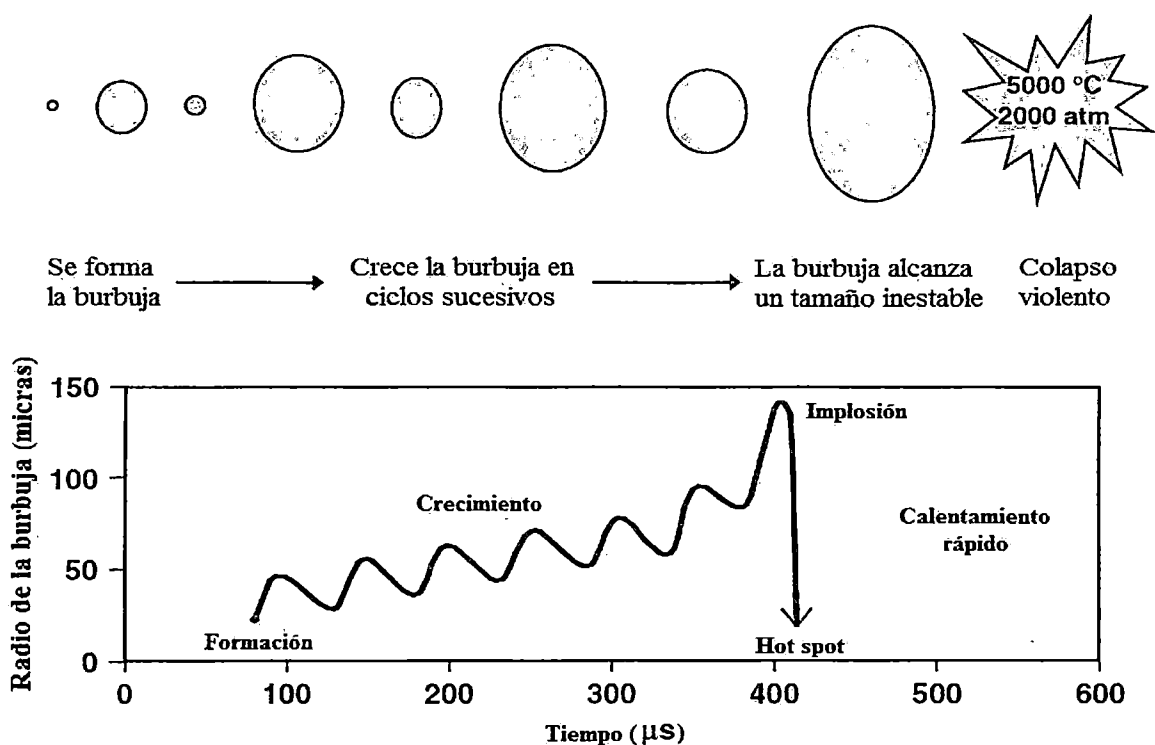


Figura 5: Dos maneras de representar el desarrollo y colapso de la burbuja de cavitación, a) Por bosquejo y b) Por gráfica del radio vs. tiempo [34].

2.3.2. Sonoquímica

La sonoquímica es una interesante área de investigación de acuerdo con los procesos que se producen durante la aplicación de ultrasonidos de gran amplitud (20 KHz - 2 MHz). La sonoquímica surge de la cavitación acústica, el crecimiento de la burbuja se produce a través de la difusión del vapor libre en la burbuja. Una burbuja puede estar contenida en moléculas de agua evaporada y en moléculas de gas disuelto. Cuando el tamaño de la burbuja llega a un radio de pocos μm , el colapso de burbujas proporciona condiciones extremas de temperaturas transitorias altas de hasta 5000 K y presiones altas de $\sim 2000 \text{ atm}$ dentro de las burbujas que colapsan, con generación de ondas de choque, y formación de radicales. Las burbujas que colapsan proporcionan sitios de reacción, llamados hot spot [35]. En estos sitios ocurre sonólisis de moléculas de agua a radicales de hidrógeno ($\text{H}\cdot$) y radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), que es responsable de la reacción sonoquímica. Además, las moléculas orgánicas en solución pueden formar radicales orgánicos con una capacidad reductora. El tamaño de una burbuja depende de la frecuencia y la intensidad del ultrasonido. El colapso de las burbujas se produce en un tiempo muy corto (microsegundos) y se obtienen velocidades de enfriamiento de

1,011 K/s. La rápida cinética de dicho proceso puede dificultar el crecimiento de núcleos producidos durante el colapso de las burbujas. Esta puede ser la razón de la formación de materiales nanoestructurados.

La síntesis sonoquímica de diferentes tipos de materiales nanoestructurados que consiste de metales y sus óxidos, aleación, semiconductores, materiales poliméricos y carbónicos y sus nanocompuestos han recibido mucha atención en los últimos años.

Un número de factores puede influir sobre la eficiencia de la cavitación y las propiedades de los productos. El gas disuelto, la energía ultrasónica y la frecuencia, la temperatura de la solución, y el tipo de disolvente son todos factores importantes que controlan el rendimiento y las propiedades de los materiales sintetizados [36].

La importancia de la cavitación para la sonoquímica no es tanto sobre cómo se forman las burbujas, sino más bien lo que ocurre cuando colapsan. En algún punto, una burbuja ya no puede absorber la energía de manera eficiente desde el ultrasonido por lo que implosiona. Una compresión adiabática rápida de gases y vapores dentro de las burbujas produce las temperaturas y presiones extremadamente altas [34].

2.4. Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (AOPs “Advanced Oxidation Processes”) son procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes [37, 38].

Se definen los procesos de oxidación avanzada como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, fundamentalmente el radical hidroxilo $OH\cdot$, especie de gran poder oxidante debido a su elevado potencial redox (2.80 V) [8]. Estos radicales son producidos a partir de diferentes combinaciones de ozono, peróxido de hidrógeno, radiación UV y dióxido de titanio. Los radicales $OH\cdot$ generados en solución son los responsables de la oxidación de compuestos orgánicos principalmente por captura de hidrógeno formando radicales orgánicos libres, que pueden reaccionar con el oxígeno atmosférico formando peroxirradicales que dan lugar a una serie de reacciones de degradación oxidativa, alcanzando en algunos casos la mineralización completa de la materia orgánica [39].

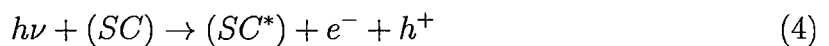
2.4.1. Fotocatálisis heterogénea

El término fotocatálisis define un proceso basado en la absorción de radiación por parte de una especie fotosensible, que, en el caso de la fotocatálisis, es el catalizador.

El concepto de fotocatalisis heterogénea se basa en el uso de un sólido semiconductor (TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , etc.) en suspensión bajo irradiación para generar una reacción en la interfase sólido/líquido o sólido/gas. Por definición, el catalizador debe de poder ser reutilizado después de actuar en el sistema de oxidación-reducción sin sufrir cambios significativos [9].

El semiconductor (SC) al ser iluminado con fotones cuya energía es igual o mayor que la energía de la banda prohibida (*bandgap* en inglés) E_G ($E \geq E_G$), absorbe estos fotones y genera pares electrón-hueco, que se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción y fotohuecos en la banda de valencia (SC^*).

Simultáneamente, en presencia de una fase de fluido, una adsorción espontánea se produce y de acuerdo al potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, ocurre una transferencia de electrones hacia las moléculas aceptoras, mientras que un fotohueco positivo se transfiere a un molécula donadora.



Cada ion formado posteriormente reacciona para formar los productos intermedios y finales. Como consecuencia de las reacciones 4 a 6, la excitación fotónica del catalizador aparece como la etapa inicial de la activación de todo el sistema catalítico. Por tanto, el fotón eficiente tiene que ser considerado como un reactante y el flujo de fotones como una fase de fluido especial, la “fase electromagnética”. La energía de los fotones se adapta a la absorción por el catalizador, no por los reactantes. La activación del proceso es a través de la excitación del sólido, mas no de los reactantes: no hay un proceso fotoquímico en la fase adsorbida sino un verdadero proceso fotocatalítico heterogéneo [9].

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores y, particularmente, el TiO_2 , que presenta una elevada estabilidad química y es apto para trabajar en un amplio rango de pH. Las aplicaciones de procesos fotocatalíticos con rendimientos cuánticos máximos se han registrado siempre con TiO_2 . Además, el catalizador Degussa P-25 es la forma más activa de entre todas las disponibles y generalmente proporciona mejores eficiencias de degradación [41].

2.4.2. Mecanismo de fotocátalisis con TiO_2

El proceso de fotocátalisis mediante TiO_2 se muestra en la figura 6. La luz de longitud de onda cuya energía sea superior al ancho de banda del semiconductor TiO_2 ($\lambda \leq 400$ nm; $E \geq E_G = 3.2$ eV), produce simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del TiO_2 ; los huecos fotogenerados dan lugar a las reacciones de foto-oxidación, mientras que los electrones a las reacciones de foto-reducción.

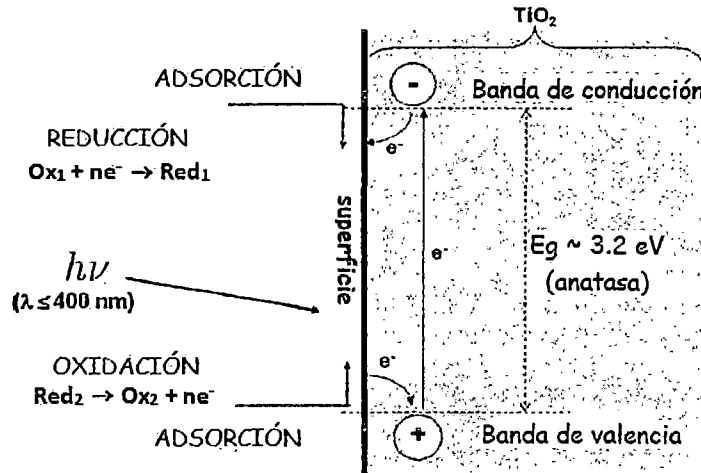
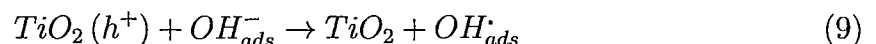
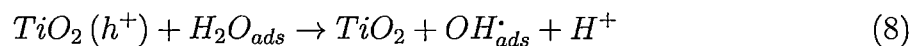
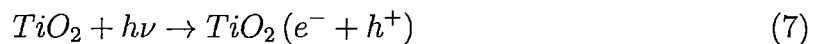
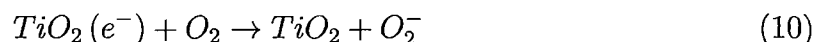


Figura 6: Diagrama de energía del TiO_2 y esquema de los procesos redox [42].

Los huecos, después de migrar a la superficie, reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con agua (ecuación 8) o con iones OH^- (ecuación 9), generando radicales $\text{OH}\cdot$.



En aplicaciones ambientales, los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo normalmente en ambientes aeróbicos, con lo cual el oxígeno adsorbido es la principal especie aceptora de electrones (ecuación 10).



La adición de peróxido de hidrógeno aumenta considerablemente la velocidad de fotodegradación, posiblemente debido a la generación de radicales $\text{OH}\cdot$ extra. Los contaminantes orgánicos adsorbidos en la superficie de las partículas de dióxido de titanio, son oxidados por estos radicales, generados durante el proceso [39].

2.4.3. Ventajas que se obtienen al usar TiO_2 como fotocatalizador

Determinados semiconductores, los cuales son mostrados en la figura 7 son adecuados para la oxidación de grupos funcionales orgánicos, pero para reacciones desarrolladas en una solución acuosa se requiere además, que éstos posean una buena estabilidad química.

Se ha observado que mientras más ancha es la banda de energía prohibida del semiconductor es más estable y en términos del poder de oxidación, resulta proporcional al valor positivo de la banda de valencia; por otro lado, el gran ancho de la banda prohibida de estos materiales los hacen imprácticos, debido a que requieren de una alta energía de la radiación que incide para promover la aparición de algún par electrón/hueco. Uno de los semiconductores con más estabilidad química es el TiO_2 , el cual tiene su banda de valencia (BV) y su banda de conducción (BC) adecuados para poder aplicarlos en procesos de reacciones fotocatalíticas.

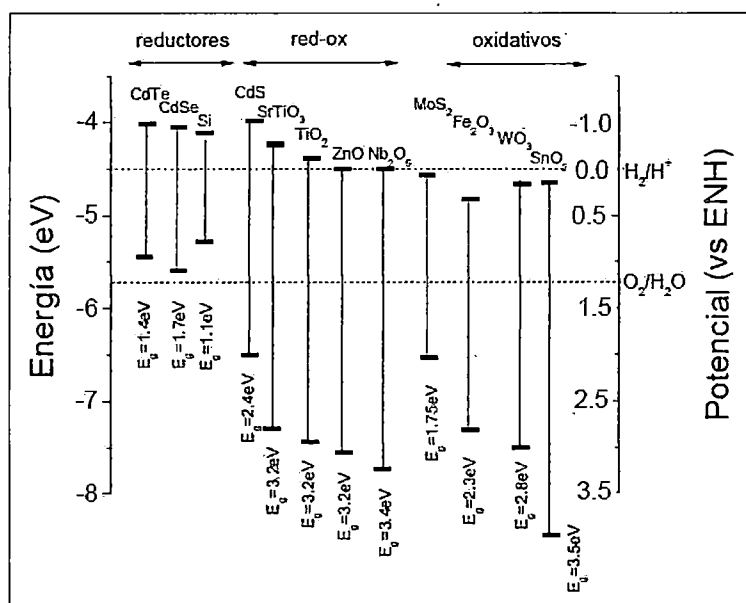


Figura 7: Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores [43].

2.5. Adsorción

Es la adhesión de moléculas a una superficie. La sustancia que adsorbe es el adsorbato y el material subyacente es el adsorbente o sustrato [44].

Moléculas y átomos pueden adherirse a la superficie de dos maneras, sin embargo no hay una frontera clara entre los dos tipos de adsorción. Las energías que interactúan son muy diferentes.

2.5.1. Fisorción

En la **fisorción** (abreviatura de adsorción física), hay una interacción van der Waals entre el adsorbato y el sustrato (por ejemplo, una dispersión). La energía liberada cuando una molécula es fisiorcida es del mismo orden de magnitud que la entalpía de condensación. Los valores típicos están en la región de -20 kJ mol^{-1} . Tales pequeñas energías pueden ser adsorbidas como vibraciones de red y disipadas como movimiento térmico y una molécula que rebota en la superficie perderá gradualmente su energía y finalmente la adsorbe en el proceso llamado acomodación. Este pequeño cambio de entalpía es insuficiente para producir una ruptura de enlaces, por lo que una molécula fisiorcida conserva su identidad, pero podría estar distorsionada [44].

2.5.2. Quimisorción

En la **quimisorción** (abreviatura de adsorción química), las moléculas (o átomos) se adsorben en la superficie mediante la formación de un enlace químico (generalmente covalente) y tienden a encontrar sitios que maximicen su número de coordinación con el sustrato. La entalpía de quimisorción es mucho más negativa que la de fisorción, y los valores típicos se encuentran en la región de -200 kJ mol^{-1} . La distancia entre la superficie y el átomo de adsorbato más cercano es también típicamente más corto para quimisorción que para fisorción. Una molécula quimisorcida puede ser destrozada en la demanda de las valencias no satisfechas de los átomos superficiales y la existencia de fragmentos moleculares en la superficie como resultado de la quimisorción es una razón por la cual superficies sólidas catalizan reacciones [44].

2.6. Cocatalizadores en el proceso de fotocatalisis

Un catalizador es una sustancia que está presente en una reacción química en contacto físico con los reactivos, y acelera, induce o propicia dicha reacción sin actuar en la misma. Y un cocatalizador es típicamente un metal noble (p. ej. Pt, Rh) o un óxido metálico de transición (p. ej. NiOx, RuO₂) que se carga en la superficie del fotocatalizador como una dispersión de nanopartículas para producir sitios activos y reducir la energía de activación para evolución de gas.

2.6.1. Rol general del cocatalizador en el proceso de fotocatalisis

En la figura 8 se muestra una ilustración esquemática de un fotocatalizador modificado superficialmente con un cocatalizador, donde el proceso de reacción de la evolución del H₂ es asumido. Se cree que los cocatalizadores cargados desempeñan las funciones de extracción de electrones fotogenerados del fotocatalizador (proceso 1) y de alojamiento de sitios activos para la evolución de gas (proceso 2). Por tanto, la eficiencia global

de un sistema fotocatalítico dado depende del cocatalizador cargado. En particular, de las características estructurales y la propiedad catalítica intrínseca para evolución de hidrógeno (u oxígeno) son factores importantes. Por ejemplo, el platino (Pt) es bien conocido como un excelente catalizador para la reducción de protones para dar moléculas de hidrógeno. Sin embargo, un fotocatalizador modificado superficialmente con el cocatalizador Pt no siempre presenta la mayor actividad entre los análogos modificados superficialmente con otros metales (por ejemplo, Ru y Rh). Esta es la evidencia de que la contribución del proceso (1) a la eficiencia global es más importante que el del proceso (2). Aunque se ha informado de que varios factores (por ejemplo, la función trabajo y el borde de banda potencial del fotocatalizador de las especies modificadas superficialmente) afectan a la eficiencia del proceso (1), ninguno ha dado una comprensión sistemática. De todos modos, hay que tener en cuenta tanto el proceso (1) y (2) en el diseño de un sistema fotocatalítico más eficiente [45].

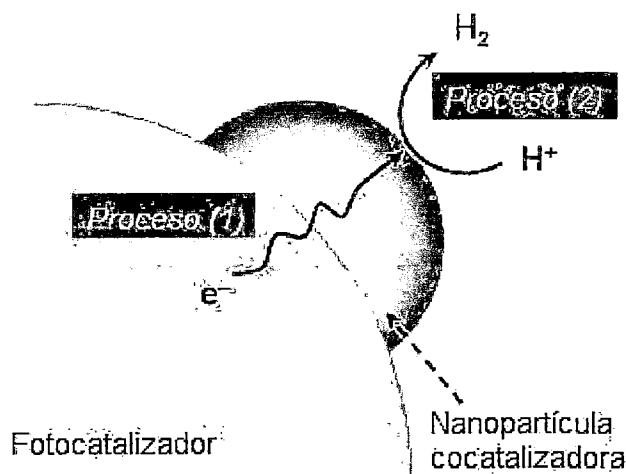


Figura 8: Esquema ilustrativo de la transferencia electrónica en un sistema de catalizador y cocatalizador cargado, con el electrolito que lo rodea [45].

2.6.2. Preparación de un compuesto fotocatalítico/cocatalizador

Hay dos métodos representativos para introducir cocatalizadores sobre un semiconductor fotocatalítico. Uno es el método de impregnación donde especies precursoras adecuadas son impregnadas al fotocatalizador, seguido por un tratamiento térmico a condiciones dadas para producir una forma deseada de cocatalizador. En este método, hay muchas opciones de precursores y disolventes para el procedimiento de impregnación, así como condiciones de tratamiento final. Este tipo de método de carga es bien conocido en el campo de la catálisis heterogénea. El otro es un método de crecimiento fotoquímico in situ, que demuestra que las nanopartículas de metales (por ejemplo, Pt, Pd) se pueden preparar por irradiación de una solución acuosa que contiene polvo de

semiconductores (por ejemplo, TiO_2 , WO_3), iones metálicos, y un donador de electrones. Cationes de metales con potenciales redox apropiados pueden ser reducidos por los electrones generados a través de la fotoexcitación de un polvo de semiconductor. Ambos métodos se ilustran en la figura 9.

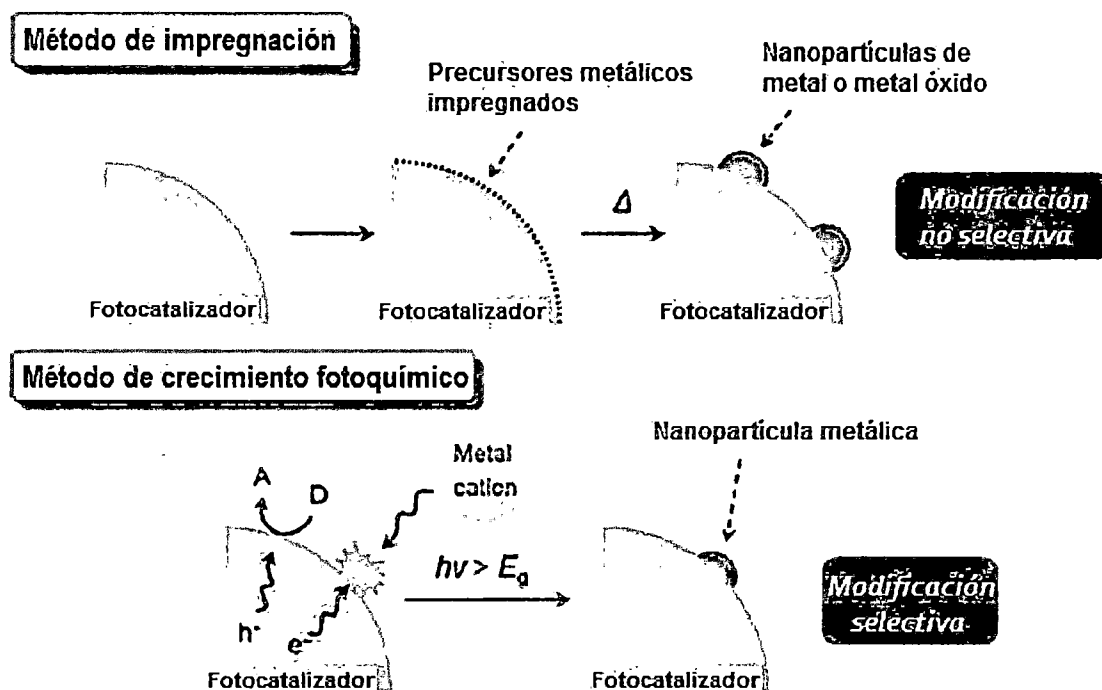


Figura 9: Esquema de un método de impregnación y de un método de crecimiento fotoquímico [45].

2.6.3. Antecedentes de TiO_2 con paladio

Debido al cambio climático experimentado en los últimos años, es de gran interés ecológico la captura o transformación del CO_2 , por ello la reducción fotocatalítica de CO_2 a CH_4 inducida por luz UV utilizando diversas partículas metálicas (Pd, Rh, Pt, Au, Cu y Ru) depositadas en el TiO_2 , en dispersión acuosa ha sido investigada.

El TiO_2 modificado con Pd (Pd-TiO_2) fue el fotocatalizador más eficiente de todos los sistemas investigados por el grupo de Adachi (tabla 3). Los contaminantes orgánicos en la fotocatalisis se eliminaron completamente antes de las reacciones fotocatalíticas. Las reacciones fotoquímicas realizadas por el CO_2 utilizando Pd-TiO_2 dieron CH_4 como producto. Por lo tanto se concluyó que el CO_2 es la fuente de carbono. El TiO_2 sin algún metal añadido no podría producir CH_4 , y por lo tanto se deduce que el Pd actúa como un cocatalizador para la reducción de múltiples electrones del CO_2 . El agua es, probablemente, el agente de reducción en este sistema (figura 10), porque después de

las reacciones fotocatalíticas de 4 h de duración, no se detectaron productos oxidados de Pd [45].

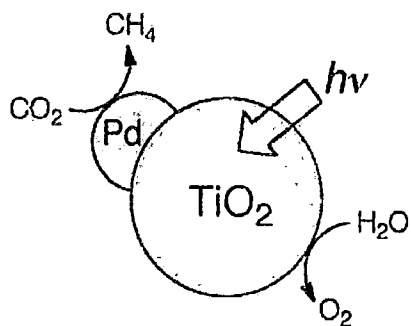


Figura 10: Mecanismo de reducción fotocatalítica de CO_2 usando Pd/ TiO_2 [45].

Tabla 3: Reducción fotocatalítica de CO_2 usando TiO_2 con un metal adicionado [45].

M- TiO_2	Cantidad de los siguientes productos (10^{-8} mol)				
	CH_4	C_2H_6	CH_3OH	HCO_2H	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
TiO_2	0.7	0.1	< 1.0	< 0.5	< 1.0
Pd- TiO_2	24.7	1.4	< 1.0	< 0.5	< 1.0
Rh- TiO_2	10.0	0.9	< 1.0	< 0.5	5.0
Pt- TiO_2	5.0	< 0.1	< 1.0	< 0.5	< 1.0
Au- TiO_2	3.3	0.6	< 1.0	< 0.5	< 2.8
Cu- TiO_2	1.9	0.2	< 1.0	0.6	4.1
Ru- TiO_2	0.6	< 0.1	< 1.0	< 0.5	2.0

^a Una suspensión de TiO_2 modificado con un metal (150 mg) en agua (1.5 mL) fue irradiada por > 300 nm para 5 h bajo atmósfera de CO_2 .

3. DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En esta parte se describirán las diferentes técnicas relacionadas con el proceso de caracterización, así como los fundamentos físicos de las mismas.

3.1. Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X proporciona un medio adecuado y práctico para la caracterización de compuestos cristalinos. El arreglo periódico de los átomos en las estructuras cristalinas hacen que se comporten como rejillas de difracción, en este sentido, su interacción con los rayos X da lugar a una difracción con su correspondiente patrón de interferencias (constructiva y destructiva) los rayos dispersados, involucran la información de la estructura del cristal, el parámetro de red y tensiones residuales, entre otras.

Cuando un haz de rayos X incide sobre un átomo éste dispersa la radiación de forma coherente de tal manera que la radiación dispersa puede interferir de forma destructiva o constructiva con la radiación proveniente de los átomos circundantes. Este método implica el estudio espacial de la onda dispersa total. Si se considera un cristal perfecto y un haz incidente perfectamente monocromático, bajo ciertas condiciones se originará una dispersión de línea intensa. La condición de máxima difracción está descrita por la ley de Bragg [45].

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (11)$$

Esta ecuación, establece la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados, la longitud de onda (λ) de la radiación de rayos X incidente y las distancias interplanares (d) de los planos cristalinos. En la figura 11 se muestra un esquema de la difracción de rayos X.

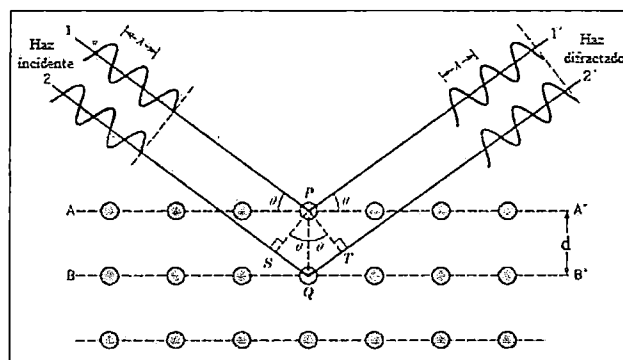


Figura 11: Esquema de difracción de rayos X [46]

Con la obtención de los ángulos de Bragg es posible determinar el tamaño del dominio cristalino y algunas características de la red cristalina como tipo de celda, parámetro de red, orientación preferencial de crecimiento, etc. De la forma y ensanchamiento de los picos es posible determinar el tamaño promedio del dominio cristalino utilizando el método de Scherrer [46].

$$t = \frac{K\lambda}{B \cos(\theta)} \quad (12)$$

Donde:

t : diámetro de la partícula cristalina

K : factor de forma del cristal, un valor típico es 0.9

B : ancho de la línea de difracción medida a la mitad de intensidad máxima (radianes)

θ : ángulo entre el haz incidente y el plano de cristal

λ : longitud de onda del haz de rayos X

En este trabajo la caracterización por DRX de las muestras de óxido de titanio fue analizada por el difractómetro RIGAKU Miniflex II Desktop X Ray con ánodo de Cu, operado con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15045$ nm), en un montaje experimental convencional θ - 2θ . A partir del difractograma de Rayos X obtenido y aplicando el método de Rietveld se obtuvo el tamaño aproximado del dominio cristalino de la muestra.

Método de Rietveld

Este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos-x utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, etc), microestructurales (concentración, tamaño de cristal, microdeformaciones, etc), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos-X en la muestra, etc.)

Los parámetros iniciales van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza la convergencia entre los valores experimentales y el modelo teórico.

El desarrollo de técnicas de computación junto a la libre disponibilidad de programas como GSAS, DBWS, TOPAS o FullProf [47, 48], entre otros, ha convertido al método de Rietveld en una técnica accesible y cada vez más extendida.

La base del método de Rietveld [49] consiste en utilizar los datos del perfil de intensidad de cada reflexión, en su área integrada, para el proceso de refinamiento, lo que permite extraer la máxima cantidad de información contenida en el diagrama de polvo. Durante el proceso de iteración se busca la minimización de las diferencias entre el modelo cristalográfico y los datos experimentales por medio de un refinamiento por mínimos cuadrados.

La función minimizada en el refinamiento del patrón de difracción es el residuo, S_y , el cual se define como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2 \quad (13)$$

donde $w_i = 1/y_i$, y_i es la intensidad observada experimentalmente en el paso i -ésimo del difractograma, y_{cal} , es la intensidad calculada en el paso del i -ésimo del difractograma y las intensidades y perfiles calculados, y_{cal} son determinadas a partir de los $|F_K|^2$, donde F_K son los factores de estructura cuyos valores son calculados a partir del modelo y se adiciona la señal de fondo y_{bi} ,

$$y_{cal} = s \sum L_K |F_K|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_k) O_k A + y_{bi} \quad (14)$$

Donde s es un factor de escala que depende de la cantidad de muestra irradiada, la intensidad de la radiación, la eficiencia del detector así como de la óptica utilizada en Bragg, L_k , contiene los factores de Lorentz, polarización y factores de multiplicidad, φ es una función del perfil para la reflexión, además contendrá el factor de asimetría. $2\theta_i$ es el ángulo de difracción alrededor de una posición de Bragg teórica $2\theta_k$, O_K es un término de orientación preferencial, A es un factor de absorción, el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría de la difracción.

Los parámetros que pueden ser refinados para cada fase cristalina en este programa incluyen posiciones atómicas, ocupación, fondo, aberraciones debidas a la muestra, presencia de componentes amorfos y factores que puedan producir un ensanchamiento de las reflexiones, como por ejemplo efectos debidos al tamaño del dominio cristalino y las microtensiones de la red [50].

3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión

El microscopio electrónico de transmisión es un instrumento que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto, dando la posibilidad de lograr grandes ampliificaciones en las imágenes de la muestra.

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales permiten hacer la caracterización estructural y química de ésta. Estas señales son electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X característicos. La figura 12 muestra esquemáticamente la interacción muestra y las señales que se originan. Los electrones retrodispersados y secundarios dan información sobre la superficie de la muestra, permitiendo de este modo obtener una imagen topográfica de ella. Estos electrones son la fuente de información para la microscopía electrónica de barrido. Los electrones absorbidos con el detector adecuado, dan información sobre la resistividad de la muestra. Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiendo hacer un análisis químico de ella. Los electrones que atraviesan la muestra se pueden clasificar en dos tipos: transmitidos, es decir, aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente; y difractados, que son aquellos que sí son desviados. Los haces transmitidos y difractados son los que usan la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión. Como ellos pasan a través de la muestra, portan información sobre las características estructurales de ésta. Si en lugar de enfocar el plano-imagen de la lente objetiva para observar la imagen de la muestra, se enfoca el plano focal de ésta, lo que se observa es un arreglo de puntos luminosos que no son más que el arreglo de los haces difractados y transmitidos. Este arreglo recibe el nombre de patrón de difracción y permitirá hacer el estudio de la estructuración atómica de la muestra [51].

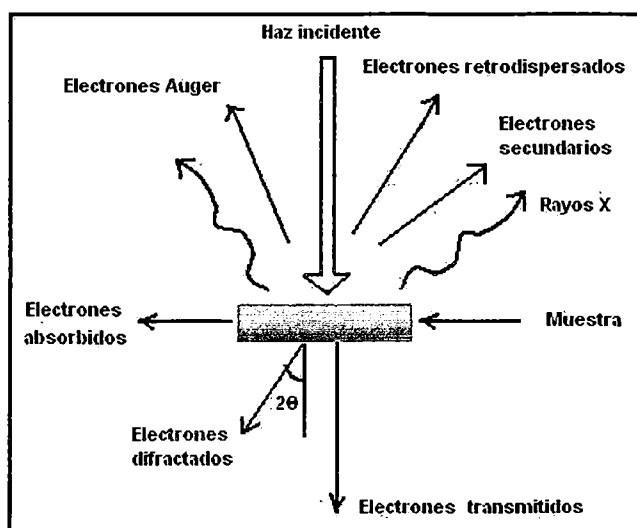


Figura 12: Señales que se producen durante la interacción de un haz electrónico con una muestra.

La figura 13 muestra la trayectoria seguida por los electrones para formar una imagen

en el microscopio electrónico de barrido.

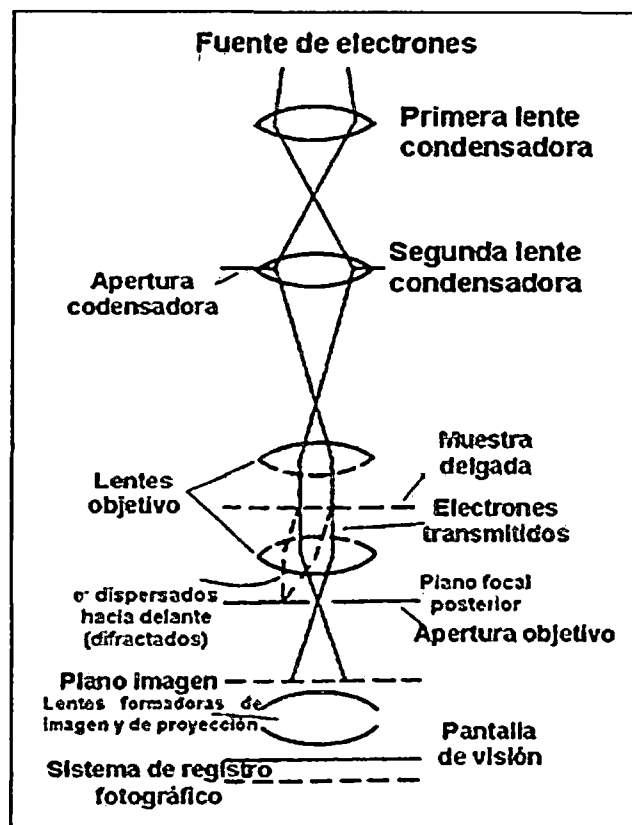


Figura 13: Trayectoria de los electrones para formar una imagen en el MET [52].

El microscopio usado para obtener la micrografía del TiO_2 sintetizado en este trabajo fue el EFTEM LEO 912 Omega.

3.3. Microscopía Electrónica de Barrido

En el microscopio electrónico de barrido (MEB), se focaliza un haz de electrones de alta energía por medio de lentes electromagnéticas, este haz hace un barrido sobre la superficie de la muestra. Debido a las interacciones de los electrones incidentes con los átomos de la muestra es posible obtener varios tipos de información con los cuales se pueden formar en una pantalla imágenes de la superficie. Los análisis más comunes son realizados con electrones secundarios que son reemitidos por la muestra ante el impacto de los electrones incidentes, los cuales muestran de manera muy fidedigna la estructura morfológica de la superficie, dando un aspecto completamente tridimensional debido a su gran profundidad de foco. En nuestro caso los materiales son semiconductores, por lo cual se hace necesario hacerle un fino recubrimiento de oro, esto se logra mediante la técnica de evaporación o migración iónica. El poder resolvente práctico está limitado por el diámetro del haz electrónico que incide sobre la muestra, el cual puede ser alrededor

de los 10 nm.

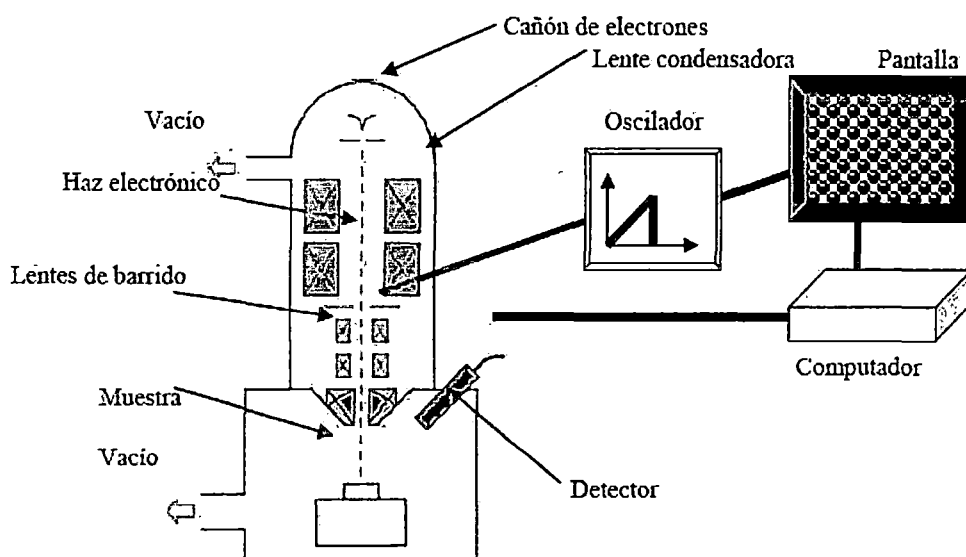


Figura 14: Esquema del microscopio electrónico de barrido mostrando sus principales componentes [adaptada de 51].

Para este trabajo se usaron dos microscopios electrónicos de barrido, en la primera parte, que se caracterizaron las muestras de TiO_2 se usó un microscopio Tescan Vega3, y en la segunda parte (caracterización del TiO_2 modificado con paladio) se usó un microscopio de barrido con campo de emisión Zeiss Sigma FESEM.

3.4. Fluorescencia de Rayos X

La fluorescencia de rayos-X (FRX) es una técnica espectroscópica, que utiliza la emisión secundaria o fluorescente generada en una muestra cuando ésta se excita con una fuente de radiación X. Esta radiación incidente, denominada primaria, expulsa electrones de las capas internas del átomo. Los estados excitados son inestables, y el átomo tiende a volver a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones de los niveles más externos para cubrir el hueco producido. En este proceso hay un desprendimiento de energía en forma de radiación cuya longitud de onda dependerá de la diferencia de energía entre los dos niveles involucrados en la transición [53]. Un esquema de algunas transiciones electrónicas se puede apreciar en la figura 15.

La medida de la radiación emitida es la base de la técnica de fluorescencia de rayos-X. Además, la intensidad de dicha radiación está directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra problema.

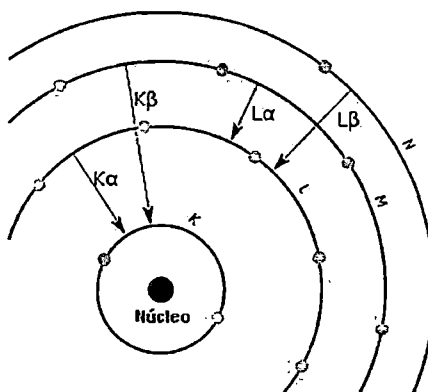


Figura 15: Transiciones electrónicas de la capa K y L.

Las muestras se irradiaron con Cd-109 y el sistema de espectrometría de Rayos X que se utilizó para tomar los espectros está constituido por un detector semiconductor de Si(Li) Marca CANBERRA, Modelo SL 30165, y el analizador multicanal marca The Nucleus.

3.5. Análisis de Absorción Atómica

La espectroscopía de absorción atómica (AA) se basa en la absorción de radiación por átomos libres en estado fundamental. La longitud de onda de la radiación absorbida es específica para cada elemento, lo que permite su identificación. Mientras que la intensidad de la radiación a esa longitud de onda específica es proporcional a la cantidad del elemento presente en la muestra. El material a analizar previamente es sometido a una serie de procesos consecutivos de disolución, nebulización, ruptura de enlaces para obtener átomos en estado fundamental y excitación de estos átomos, lo que se consigue efectuando un aporte energético mediante una llama, un horno de grafito, un arco eléctrico, una chispa, un plasma, etc. Los dos métodos más utilizados para lograr esta atomización son la absorción atómica con flama, que es el método que se empleó en este análisis, y el uso de energía electrotérmica en un horno de grafito.

Absorción Atómica con Flama

O en inglés Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS). Los instrumentos principales de un equipo FAAS, se muestran en la figura 16, donde un haz de luz de una lámpara, cuyo cátodo está hecho del elemento a determinar, pasa a través de la flama, ésta atomiza y excita los componentes de la muestras, los cuales emiten radiación electromagnética de diferentes longitudes de onda que son separadas en el monocromador y la línea de interés llega al detector, al amplificador y finalmente al sistema de lectura [50].

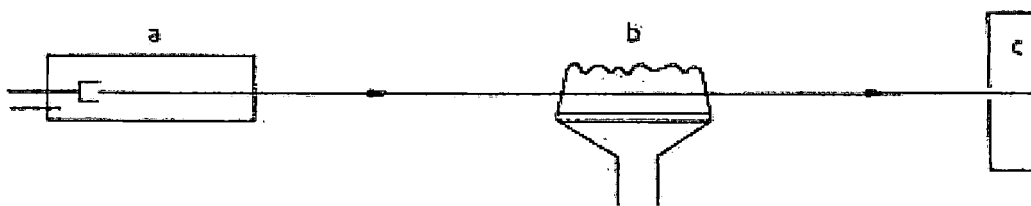


Figura 16: Esquema de un espectrofotómetro de absorción atómica por flama, (a) lámpara de cátodo hueco, (b) flama, (c) monocromador [54].

El análisis de absorción atómica fue realizado por el espectrofotómetro Avanta Sigma de GBC Scientific Equipment.

3.6. Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier

La espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula, es decir, fragmentos estructurales con propiedades químicas comunes. La característica principal de la espectroscopía IR es que permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia (número de ondas) a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR [50].

Un espectrómetro FTIR consta de dos elementos básicos, un interferómetro de Michelson y un detector. El funcionamiento del interferómetro es el siguiente, un haz generado de radiación IR incide sobre un divisor de haz. La figura 17 muestra el esquema del sistema del Interferómetro de Michelson donde se observa que el haz incidente se divide en dos haces perpendiculares entre sí de igual energía, uno de los cuales llega sobre un espejo móvil a una distancia OM y el otro sobre el espejo fijo a una distancia OS. Los haces son reflejados por ambos espejos de regreso hacia el divisor de haz donde se lleva a cabo interferencias después de haber recorrido caminos ópticos de diferentes longitudes. Después de la interferencia, el haz modulado con ayuda del espejo móvil llega al detector, el cual registra el patrón de interferencia en cada barrido del mismo.

Inicialmente el espejo móvil se encuentra a la misma distancia del divisor de haz que el espejo fijo y la interferencia de los haces es constructiva para todas las longitudes de onda. En esa posición, la diferencia en el paso óptico de los dos haces es cero, manifestándose como un máximo en la señal. La diferencia de los recorridos por las dos ondas en el interferómetro de la figura 17 es igual a $2(OM - OS)$. Esta diferencia δ se llama retardo o desfase. Se da una interferencia constructiva cuando δ es igual a un múltiplo entero de la longitud de onda (λ) de la luz. Se da un mínimo cuando δ es

igual a un múltiplo impar de la semilongitud de onda ($\lambda/2$) de la luz. Si el espejo M se aleja del divisor de haz a una velocidad constante y el haz es monocromático, la luz que llega al detector pasa por una serie de máximos y mínimo a medida que se alternan las interferencias constructivas y destructivas, obteniéndose una señal armónica [55].

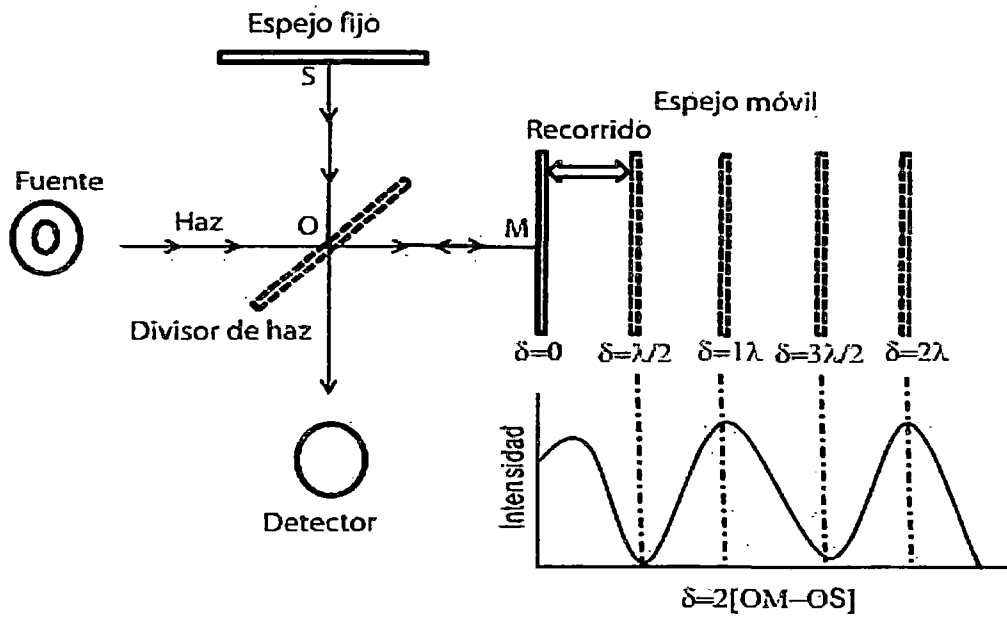


Figura 17: Esquema del interferómetro de Michelson. Se muestra la respuesta del detector en función del retardo (δ) para una radiación monocromática de longitud de onda λ de interferómetro y esquema óptica de un FTIR [55].

En el presente trabajo de investigación se hizo uso del espectrofotómetro infrarrojo Shimadzu, modelo FTIR-8300, para los análisis de las muestras de TiO_2 y TiO_2 modificado con paladio ($\text{TiO}_2\text{-Pd}$).

3.7. Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) está relacionada con una forma especial de fotoemisión, es decir, la expulsión de un electrón desde un nivel base por un fotón de rayos X de energía $h\nu$, donde h es la constante de Plank y ν es la frecuencia de la radiación luminosa. La energía de los fotoelectrones emitidos es analizada por el espectrómetro de electrones y los datos presentados como una gráfica de la intensidad (usualmente presentada por cuentas o cuentas/s) versus la energía del electrón - el espectro fotoelectrónico inducido por rayos X.

La energía cinética (E_K) del electrón es la cantidad experimental medida por el espectrómetro, pero ésta depende de la energía de los fotones de los rayos-X empleados, por lo tanto no es una propiedad intrínseca del material. La energía de enlace de los electrones es el parámetro que identifica el electrón específicamente, tanto en términos del elemento origen y el nivel de energía atómica. La relación entre estos parámetros involucrados es:

$$E_B = h\nu - E_K - W \quad (15)$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón, E_K la energía cinética del electrón, y W es la función de trabajo del espectrómetro. Todas las cantidades del lado derecho de la ecuación son conocidas o medibles, entonces es simple calcular la energía de enlace del electrón.

El proceso de fotoemisión se muestra esquemáticamente en la figura 18, donde un electrón de la capa K es eyectado del átomo (un fotoelectrón del orbital $1s$). El espectro de fotoelectrones reproducirá la estructura electrónica de un elemento con bastante precisión ya que todos los electrones con una energía de enlace inferior a la energía del fotón serán característicos del espectro [56].

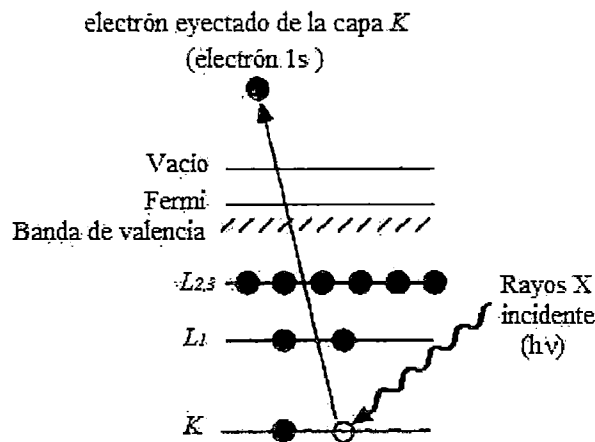


Figura 18: Diagrama esquemático del proceso de XPS, mostrando la fotoionización de un átomo por la eyección de un electrón $1s$. [56]

En la figura 19 se ilustra un espectro XPS de plomo se superpone en una representación de los orbitales electrónicos. Aquellos electrones que son excitados y escapan sin pérdida de energía contribuyen a los picos característicos en el espectro; aquellas que se someten a dispersión inelástica y sufren pérdida de energía contribuyen al background del espectro.

El espectro de XPS se registró en un espectrómetro de fotoelectrones Prevac equipado con un analizador semiesférico VG Scienta R3000. Para medir el espectro se utilizó como

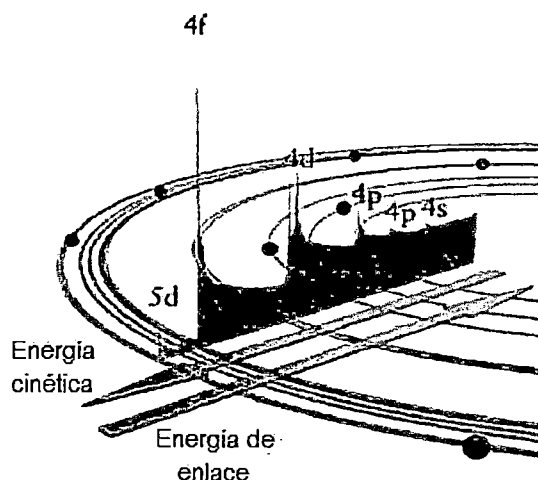


Figura 19: Espectro fotoelectrónico de plomo mostrando el modo en que los electrones que escapan del sólido y pueden contribuir a un pico discreto o sufren pérdida de energía y contribuyen al background. [56]

fuelle aluminio monocromatizado Al K ($E = 1486,6$ eV). La presión base en la cámara de análisis durante las mediciones fue de 9 mbar. Las energías de enlace tienen como referencia al nivel base del C 1s ($E_B = 284,6$ eV). La superficie de la muestra se analizó en función de las áreas y energías de enlace de los picos de Ti 2p, Pd 3d, O 1s, Cl 2p y C 1s. La adecuada resolución de espectros fue proporcionada por el software CasaXPS [57].

3.8. Análisis de Área Superficial

Partiendo de que si se puede determinar la cantidad de material en una monocapa de adsorbato, previo proceso de fisorción, entonces el área superficial puede calcularse a partir de ésta. El procedimiento de cálculo más empleado para la determinación del área específica se fundamenta en el modelo BET (Brunauer-Emmett-Teller). Este modelo se basa en la adsorción física de una molécula de sección transversal conocida (por ejemplo el N_2 que tiene una sección transversal de $16.2 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$) sobre la superficie de un material hasta la formación de una monocapa, con lo que, tomando a la molécula de adsorbato como instrumento de medición, se puede conocer la extensión del área cubierta. La información obtenida por esta técnica se relaciona con la capacidad de adsorción del material (área específica en m^2/g) [58].

Un esquema del sistema BET utilizado se muestra en la figura 20, los dos depósitos de gas (A) se llenan con volúmenes iguales del adsorbente deseado, generalmente de nitrógeno. De los reservorios, el gas se introduce a la muestra y a los tubos de equilibrio por medio de una válvula servo (C y E) que reacciona a la tasa de adsorción. Un

transductor monitorea la presión (B) dentro del tubo de muestra, causando la rápida respuesta de la válvula servo, para aumentar o restringir el flujo de gas al tubo de la muestra según sea necesario para mantener una presión constante de equilibrio dentro del tubo de muestra mientras se produce la adsorción. El transductor (D) situado entre los tubos de muestra y de equilibrio detecta cualquier diferencia de presión entre los dos tubos y hace que otra válvula servo ajuste la presión dentro del tubo de equilibrio para evitar cualquier diferencia de presión. Un tercer transductor de presión (F) supervisa la presión entre los dos depósitos para determinar la cantidad diferencial de gas, siendo la diferencia la cantidad que es adsorbida en la muestra.

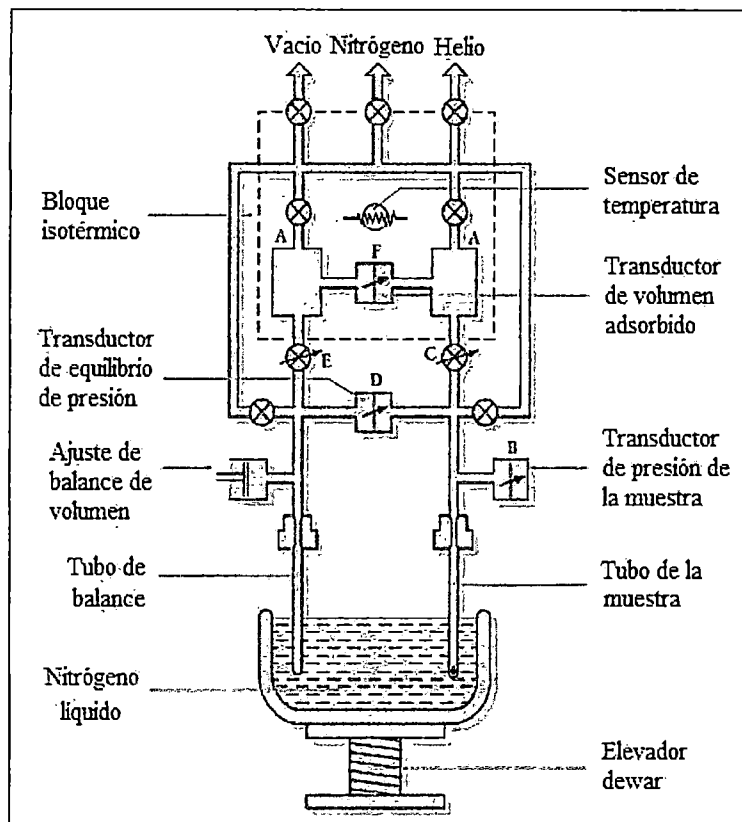


Figura 20: Esquema de un equipo BET [59].

Para este análisis se usó el equipo Micromeritics Gemini VII serie T, que permite el registro de la isoterma de adsorción en todo el rango de presiones parciales P/P_0 . Se utilizó N_2 como gas de análisis ($> 99\%$, Aga) y nitrógeno líquido (Praxair). El área BET se calculó en el rango de presiones P/P_0 entre $<0,05$ a $0,33$ correspondiente a la adsorción de una monocapa. Los puntos de equilibrio se midieron con el programa Gas Micromeritics. Pevio a la adsorción, las muestras fueron desgasificadas al vacío durante 2 horas a $250\text{ }^\circ\text{C}$ con el propósito de eliminar el agua y las impurezas superficiales. A partir del valor de la superficie BET se determinó el tamaño de poro.

3.9. Espectrofotometría Ultravioleta-Visible

La espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis) se refiere a la espectroscopía de absorción en la región espectral ultravioleta-visible. Esto significa que utiliza la luz en el espectro visible y rangos adyacentes (UV cercano, de 200 a 400 nm, e infrarrojo cercano, de 780 a 3000 nm). La absorción en el rango visible afecta directamente el color percibido de los productos químicos implicados. En esta región del espectro electromagnético, moléculas experimentan transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas [61]. También se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas, y además, para determinar el contenido de una sustancia.

El principio de la espectroscopía ultravioleta visible involucra la absorción de radiación ultravioleta-visible por una molécula, promoviendo un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia, estos son promovidos a estados excitados; al absorber la radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición del electrón de uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales.

Esta técnica se basa en la absorción de un haz de luz monocromático de intensidad I_0 que incide sobre un medio homogéneo isótropo de espesor b . A causa de la interacción con los fotones y las partículas absorbentes de la solución analizada, la intensidad I_0 se debilita a I .

La relación I_0/I se denomina transmitancia, T . Y el logaritmo decimal inverso de T se denomina **absorbancia**, A .

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I} \quad (16)$$

Las leyes fundamentales de la absorciometría fueron establecidas por Bouger, Lambert y Beer, conocidas actualmente como Ley de Lambert Beer [62], la cual establece que la absorbancia presentada por una sustancia es función directa de su espesor (espesor de la celda, b , expresada en cm) y de su concentración (c) en g/mol.

$$A = \epsilon bc \quad (17)$$

Donde ϵ es el coeficiente de absorción molar del sistema absorbente, en mol/g.cm.

Si se determina la absorción para todas las longitudes de onda (λ) se obtiene una curva de absorción y con ella el espectro UV-visible. Debido al ancho del nivel electróni-

co (en términos de energía), se trata de un espectro de bandas [61].

Las fuentes de radiación usadas son una lámpara de deuterio la cual provee un espectro en la región ultravioleta (UV) y abarca gran parte de la región visible; esto es entre 200 y 400 nm, como complemento se utiliza una lámpara halógena de tungsteno, la cual emite una radiación dentro del rango entre 390 y 1100 nm.

En este trabajo se empleó el espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 25 para las medidas de concentración del azocolorante, cuyo sistema óptico se presenta en la figura 21.

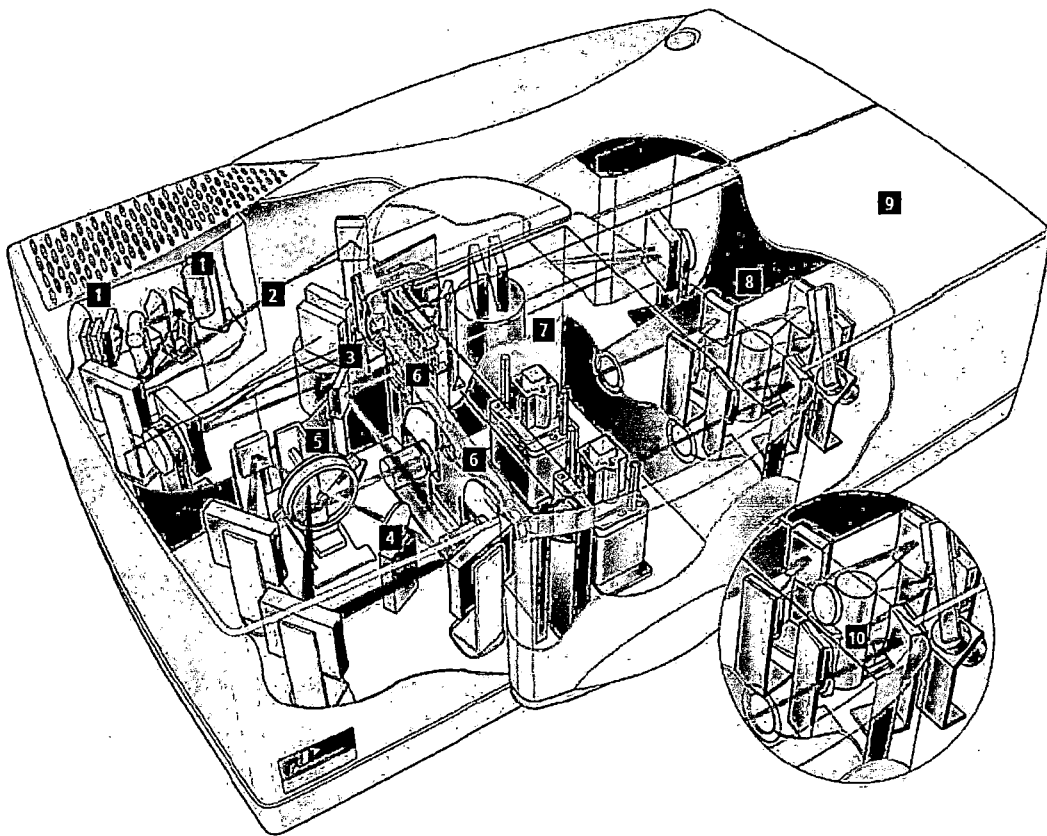


Figura 21: Esquema del sistema óptico del espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 25 [63], con sus componentes, (1) Lámparas halógenas de deuterio y tungsteno, (2) Monocromadores dobles con rejilla holográfica, (3) Máscara de haz común, (4) Despolarizador de haz común, (5) Chopper, (6) Muestra y atenuadores de haces de referencia, (7) Compartimiento de muestra, (8) Detectores PbS y fotomultiplicador ultra sensible y (9) Segunda área de muestra.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Esta parte se divide en tres puntos principales, la preparación de las partículas, la caracterización de las partículas y la degradación fotocatalítica de las mismas.

4.1. Preparación de las nanopartículas

Aquí se presenta la preparación de las partículas de TiO_2 solo y luego el procedimiento seguido para la obtención de las partículas de TiO_2 modificadas con paladio ($\text{TiO}_2\text{-Pd}$).

4.1.1. Síntesis de TiO_2 asistida con ultrasonido

En un matraz Erlenmeyer se prepara una solución de 10 ml de isopropóxido de titanio IV ($> 98\%$, Merck) y 40 ml de etanol ($> 99.9\%$, Merck) a temperatura ambiente, se verifica que el pH de la solución esté entre 6 y 6.5. Se coloca la solución dentro del baño ultrasónico, se desgasifica durante 5 min y se irradia con ultrasonido a la temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$. En este proceso se empleó el limpiador ultrasónico Cole-Parmer modelo 8891 (42 kHz, 130 W).

Se preparan 4 grupos de muestras, en los cuales varía el tiempo de aplicación de ultrasonido:

- ◇ Grupo 1: 1 hora
- ◇ Grupo 2: 1.5 horas
- ◇ Grupo 3: 2 horas
- ◇ Grupo 4: 3 horas

En la figura 22 se ilustra el proceso, en el matraz se encuentra la solución alcohólica de isopropóxido de titanio irradiándose en el baño ultrasónico, teniendo cuidado de ubicar el matraz a la altura adecuada, de modo que se observe la mayor cantidad de burbujas. Además debe estar tapado el matraz.

La muestra obtenida se lava agregando 30 ml de agua destilada, se centrifuga y se seca a $80\text{ }^\circ\text{C}$. Se verificó por DRX que el polvo obtenido resultó ser un material amorfo, entonces fue sometido a tratamiento térmico de $350\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora, luego por DRX se verificó que se formó la fase anatasa del dióxido de titanio. Finalmente se descartó el secado a $80\text{ }^\circ\text{C}$ y después del lavado solo se realiza el tratamiento térmico a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por una hora.

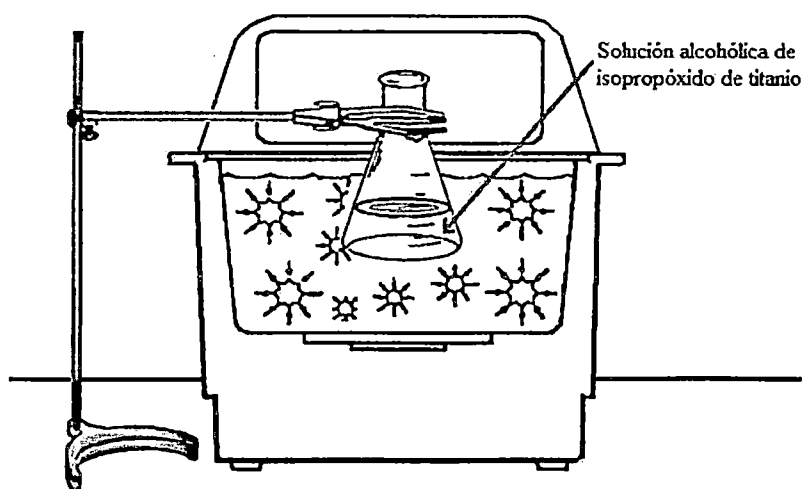
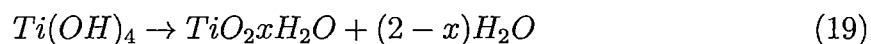
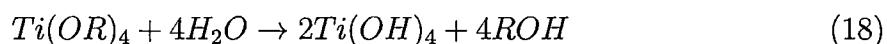


Figura 22: Montaje de la síntesis de TiO_2 asistida con ultrasonido.

Las reacciones presentes en la síntesis por el proceso sol-gel son:



donde R es el grupo etil [29].

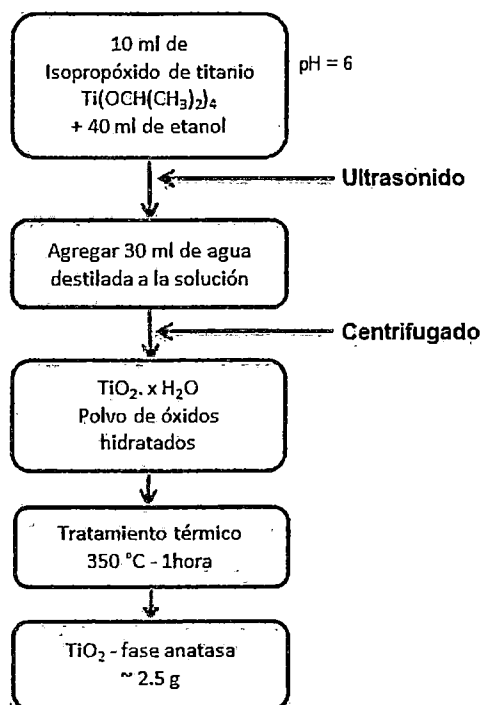


Figura 23: Diagrama del procedimiento para realizar la síntesis de TiO_2 .

4.1.2. Modificación del TiO_2 con paladio

Este proceso consiste en agregar paladio en diferentes porcentajes de peso (tabla 4) a las muestras de TiO_2 sintetizadas previamente. El TiO_2 empleado fue el que recibió 3 horas de ultrasonido, perteneciente al grupo 4, y el compuesto para obtener el paladio fue PdCl_2 (99 %, Sigma-Aldrich).

En un matraz, se disuelve 0.2 g de dióxido de titanio en 8 ml de etanol y en otro matraz una cantidad de PdCl_2 (correspondiente al peso deseado de paladio por 100 g de TiO_2) en 2 ml de etanol. Se someten ambos matraces a ultrasonido simultáneamente durante media hora para que se disuelvan las muestras en el etanol, luego se los mezcla en un matraz, agregando la solución alcohólica de dióxido de titanio a la suspensión de paladio con etanol, siempre en ese orden y se somete nuevamente esta solución a ultrasonido durante 1 hora y tapado el matraz. Finalmente se lava, se centrifuga y se seca a 80 °C el polvo obtenido, que presenta tonalidades de marrón.

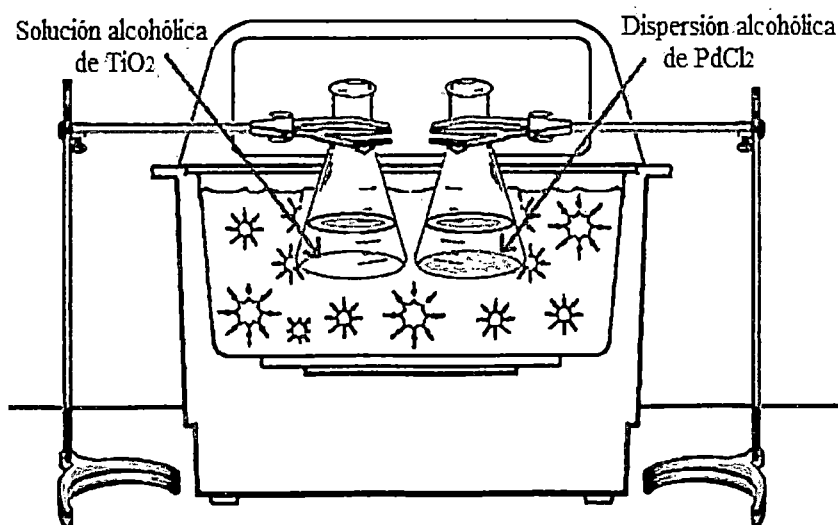
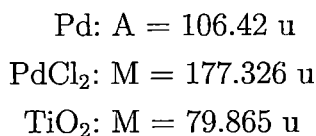


Figura 24: Montaje de la modificación de TiO_2 con paladio

En los cálculos de la cantidad deseada de Pd respecto al TiO_2 se consideró el peso de Pd (g) por 100 g de TiO_2 , y además se tuvo las siguientes consideraciones:



Las cantidades de masa usadas se encuentran en la tabla 4.

Tabla 4: Cantidades de TiO_2 y Pd para la modificación de TiO_2 con Pd.

Pd (g) $\times 100 \text{ g TiO}_2$	TiO_2 (g)	PdCl_2 (g)
1	0.2	0.0033
3	0.2	0.0099
5	0.2	0.0166
7	0.2	0.0231
8	0.2	0.0266
10	0.2	0.0333
15	0.2	0.0500

4.2. Caracterización de las nanopartículas

A continuación se presentan las caracterizaciones realizadas a las muestras.

4.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Las muestras obtenidas luego de la sonicación tienen un difractograma correspondiente a un material amorfo, mientras que luego del tratamiento térmico se obtiene la cristalización del material y está compuesto solamente por la fase anatasa del dióxido de titanio. La figura 25 muestra los difractogramas de rayos X realizados a las muestras.

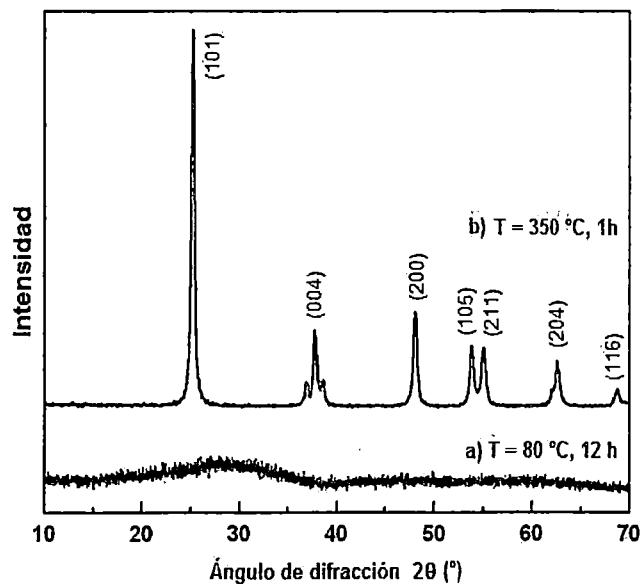


Figura 25: Difractogramas de rayos X de a) muestras sonicadas y a 80 °C durante 12 horas y b) muestras sonicadas y a 350 °C durante 1 hora.

Para hallar el tamaño promedio del dominio cristalino se refinó el difractograma empleando el método de Rietveld, para lo cual se usó un programa comercial llamado TOPAS donde se ingresa información de la muestra, como su fase cristalina y las condiciones experimentales, la muestra obtenida se presenta en fase anatasa, con un sistema cristalino tetragonal y los parámetros de red de la anatasa son, $a = b = 3,7845 \text{ \AA}$, $c = 9,5143 \text{ \AA}$. Con esta información, el radio del goniómetro y otros datos se logra el refinamiento del difractograma como se observa en la figura 26.

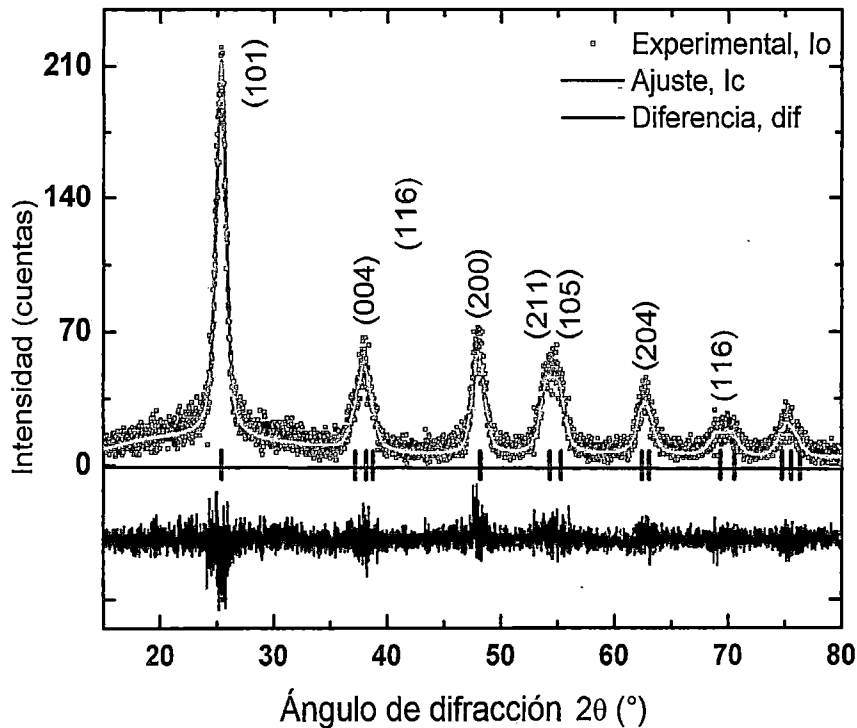


Figura 26: Refinamiento de Rietveld del difractograma de rayos X de las muestras de TiO_2 sonicadas y luego del tratamiento térmico a $350 \text{ }^\circ\text{C}$.

Las muestras están divididas en cuatro grupos, que obtenidas luego de la sonicación fueron tratadas térmicamente a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. La figura 27 muestra los difractogramas de las nanopartículas de TiO_2 de los cuatro grupos luego del tratamiento térmico. El tamaño del dominio cristalino medio calculado empleando la fórmula de Debye Scherrer en el programa TOPAS fue:

- ◇ Grupo 1 (1 h): 37 nm
- ◇ Grupo 2 (1.5 h): 17 nm
- ◇ Grupo 3 (2 h): 22 nm
- ◇ Grupo 4 (3 h): 10 nm

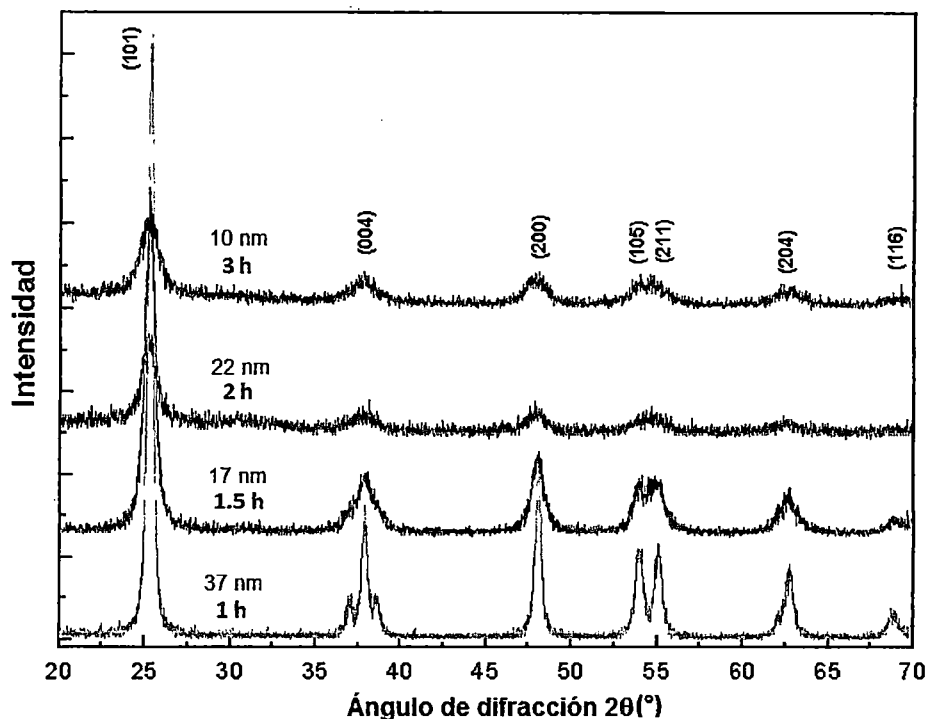


Figura 27: Difractogramas de las muestras de TiO₂ obtenidas con diferentes tiempos de radiación ultrasónica (1, 1.5, 2 y 3 h) y luego del tratamiento térmico a 350 °C por 1 hora.

4.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Las figuras 28 y 29 muestran micrografías electrónicas de transmisión de las nanopartículas de TiO₂, con la inserción del patrón de difracción de electrones de cada muestra y su barra de calibración respectiva. La figura 28 muestra el TiO₂ sintetizado con 3 horas de ultrasonido, donde el tamaño aproximado del dominio cristalino es aproximadamente 10 nm, valor que coincide con la información obtenida por difracción de rayos X. La figura 29 presenta el TiO₂ del polvo comercial Degussa P25, donde se observa una distribución de tamaños en las nanopartículas que varía alrededor de 30 y 50 nm y otros más grandes de aproximadamente 90 nm.

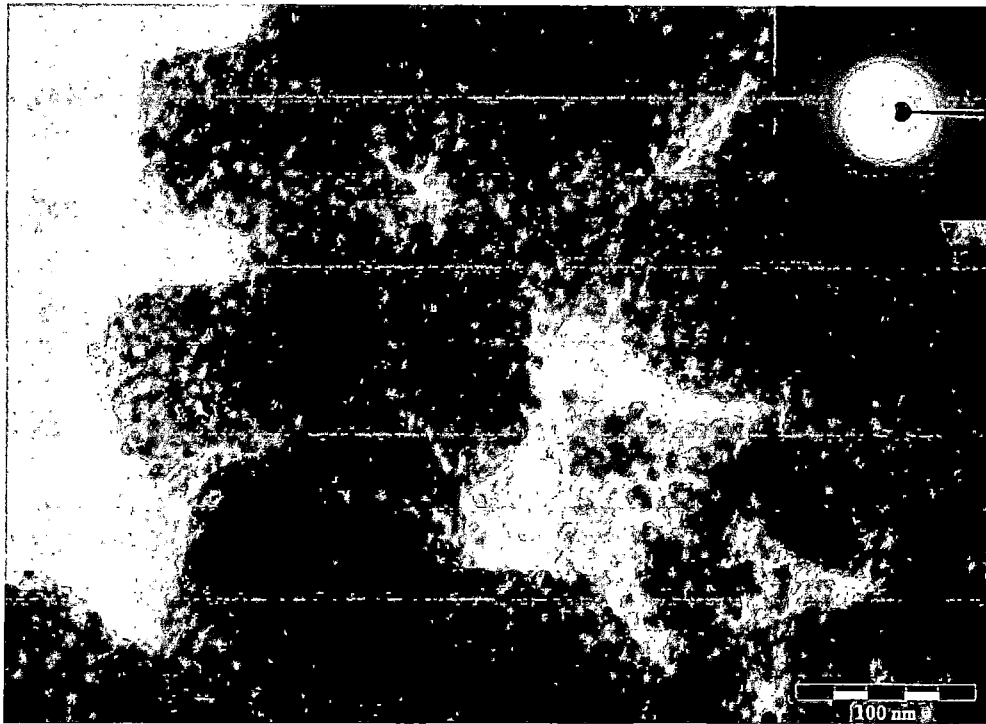


Figura 28: Micrografía de las nanopartículas de TiO_2 sintetizadas con tiempo de 3 horas de ultrasonido y luego del tratamiento térmico.

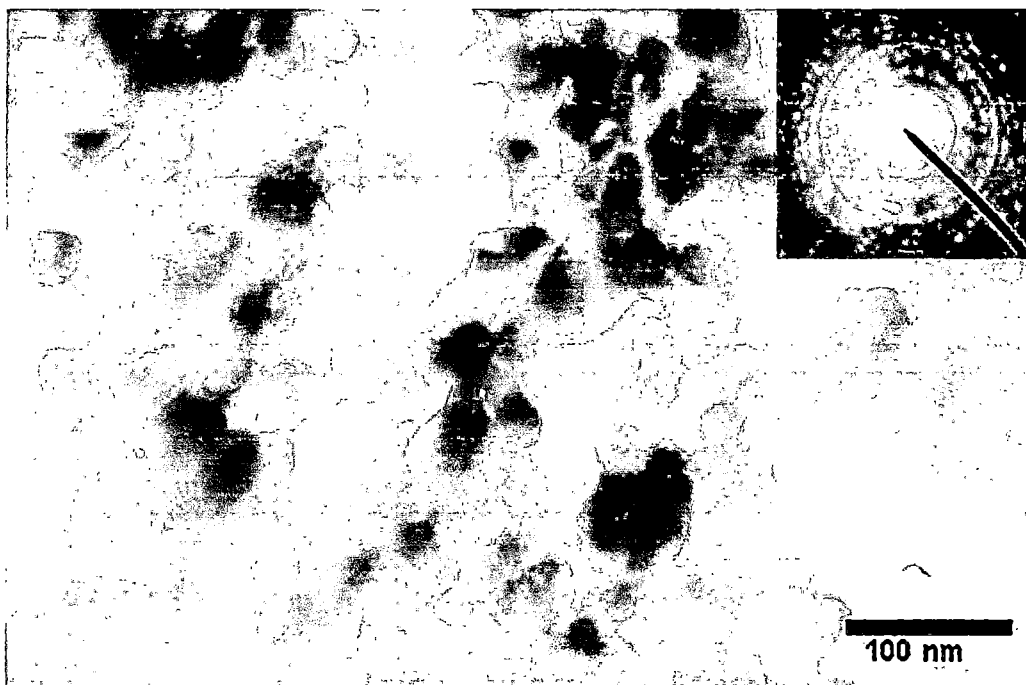


Figura 29: Micrografía de partículas nanoestructuradas del polvo comercial P25.

4.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las partículas de los grupos 1, 2 y 3 tienen un diámetro promedio entre 4 y 1 μm , siendo esférica la morfología de estas partículas. El tamaño de las partículas del grupo 4 es menor que 1 μm . Lo que indica que se van disgregando las partículas con la aplicación de ultrasonido.

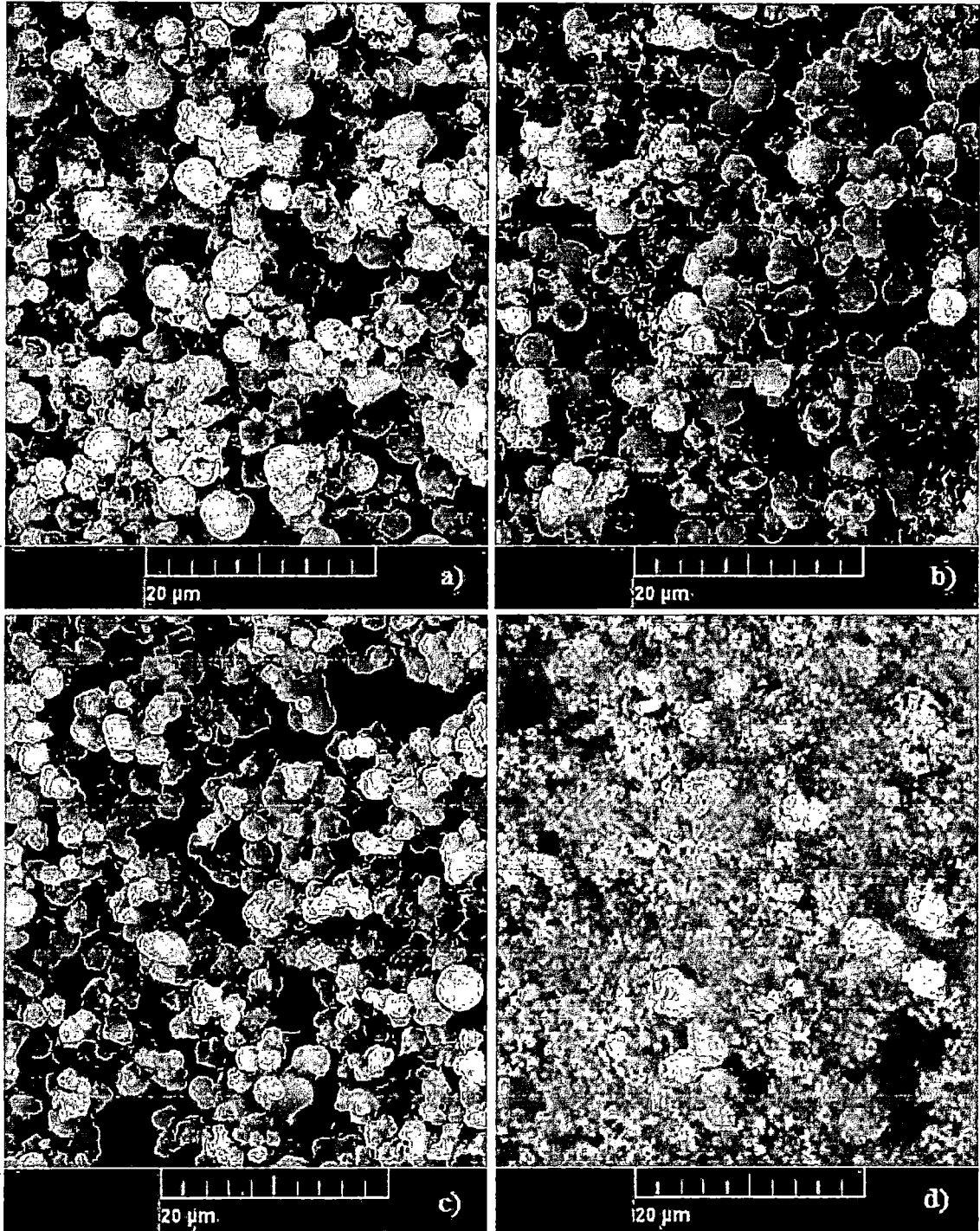


Figura 30: Micrografías SEM de las muestras de TiO_2 obtenidas por sonoquímica con tiempos de sonicación de a) 1 h, b) 1.5 h, c) 2 h y d) 3h.

Partículas de TiO_2 modificadas con Pd ($\text{TiO}_2\text{-Pd}$)

Las figuras 31 y 32 muestran micrografías MEB de las partículas de TiO_2 modificadas con Pd ($\text{TiO}_2\text{-Pd}$), el TiO_2 empleado para esta modificación pertenece al grupo 4, ya que presentó mejor actividad fotocatalítica dentro de los 4 grupos. En las figuras se observa que las partículas siguen manteniendo su morfología esférica, y los tamaños varían entre 50 y 500 nm. Infortunadamente por este método no se evidencia la presencia de paladio.

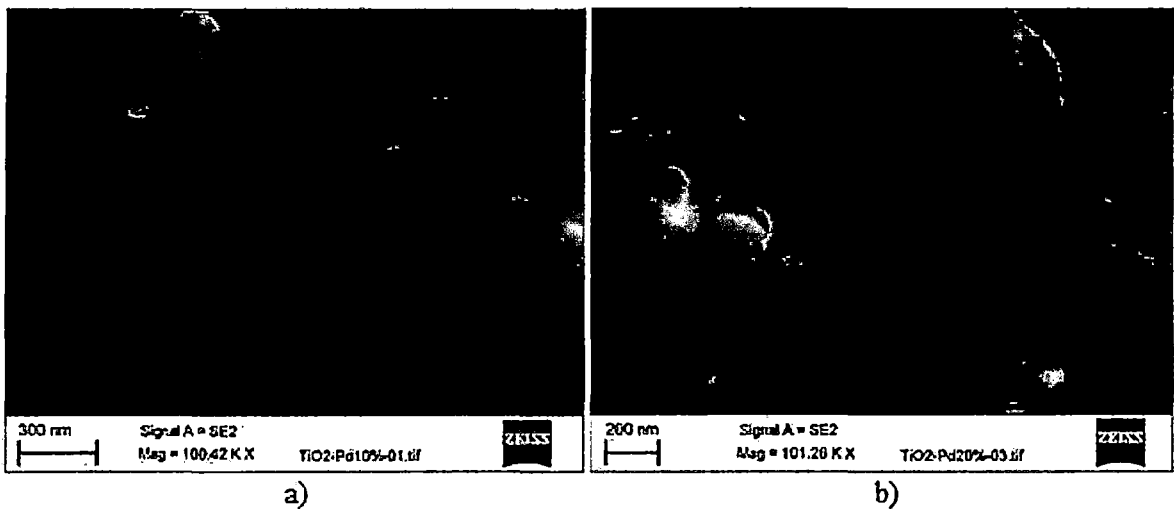


Figura 31: Micrografías MEB con una amplificación de 100 KX de a) TiO_2 modificadas con Pd, 10 g Pd / 100 g TiO_2 y b) TiO_2 modificadas con Pd, de 20 g Pd / 100 g TiO_2

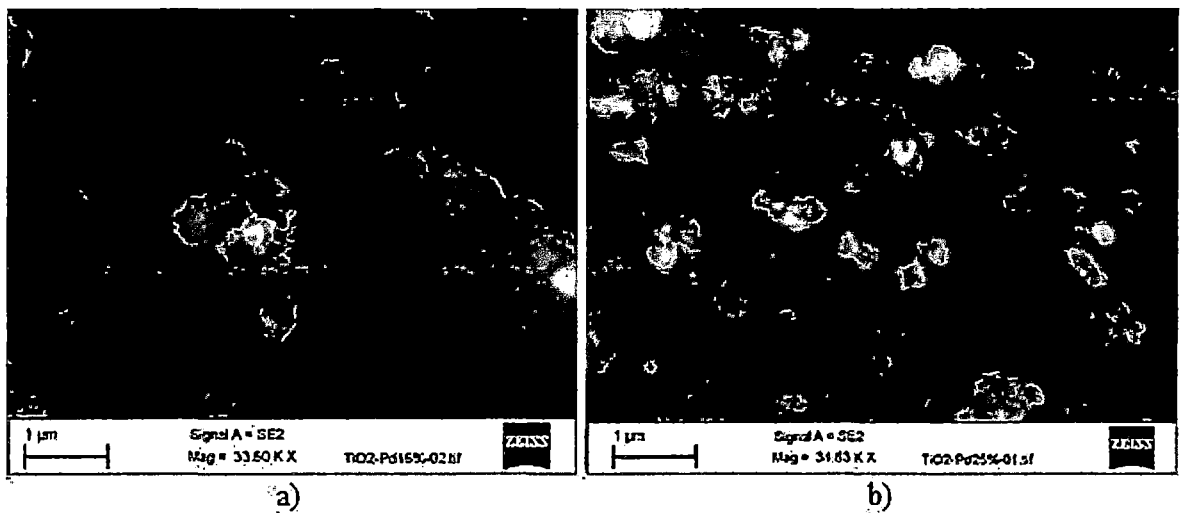


Figura 32: Micrografías MEB con una amplificación de 34 KX de a) TiO_2 modificado con Pd, 15 g Pd / 100 g TiO_2 y b) TiO_2 modificado con Pd, 25 g Pd / 100 g TiO_2

A continuación en la figura 33 se compara una muestra de TiO_2 solo y una muestra de TiO_2 modificado con paladio, 20 g de Pd por 100 g TiO_2 .

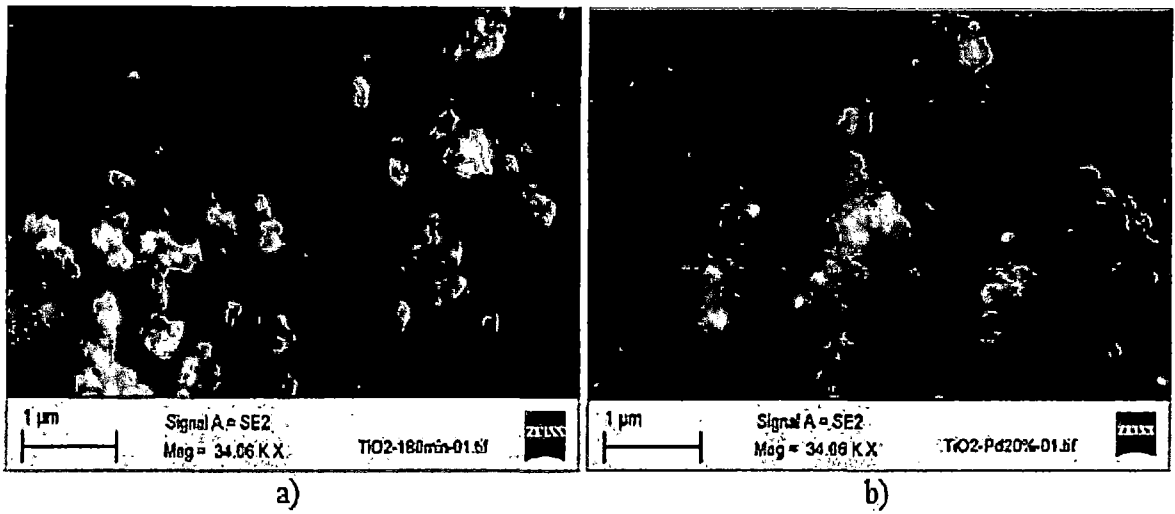


Figura 33: Micrografías MEB con una amplificación de 34 KX de a) TiO_2 solo y b) TiO_2 modificado con Pd, 20 g Pd / 100 g TiO_2

Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

La figura 34 muestra la micrografía MEB y el análisis EDS de la muestra de TiO_2 modificado con paladio, 10 g de Pd por 100 g de TiO_2 , para la identificación de los elementos presentes en la muestra. Como resultado de este análisis se tiene evidencia de paladio en la muestra.

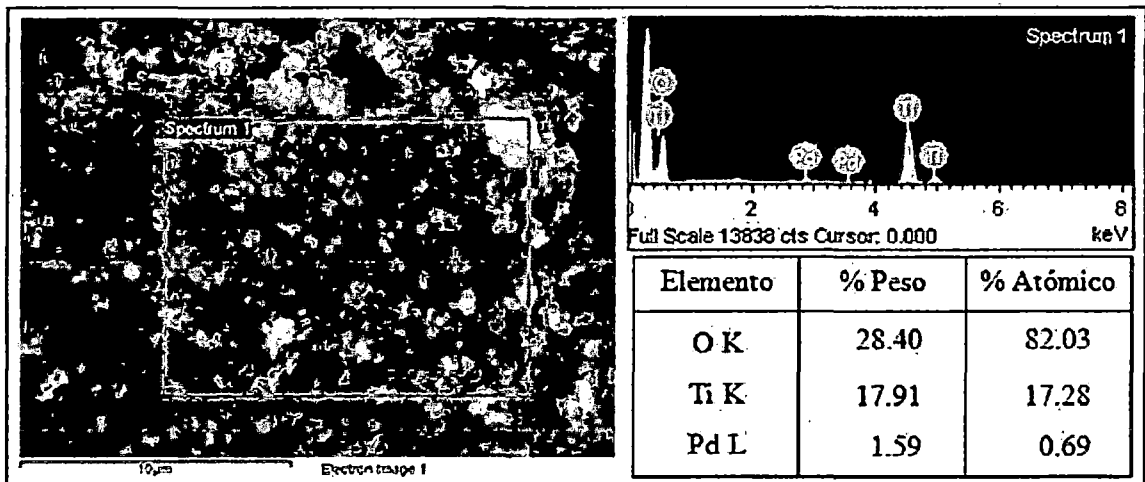


Figura 34: Micrografía MEB y análisis EDS de TiO_2 modificado con paladio.

4.2.4. Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Por un estudio de FRX, en las muestras de TiO_2 modificado con paladio ($\text{TiO}_2\text{-Pd}$), se evidenció la presencia de Pd. A continuación se muestra en la tabla 5 la relación de intensidades entre el paladio y el TiO_2 , para dos cantidades de peso distinto de Pd respecto al TiO_2 .

A continuación se muestra la tabla 5 que indica la presencia de Pd y TiO_2 , finalmente la relación presente entre ambos.

Tabla 5: Cantidades de TiO_2 y Pd para la modificación de TiO_2 con Pd.

Pd (g) ×100 g TiO_2	IPd/ITiO₂
1	0.0449
5	0.1107

4.2.5. Espectroscopía por Absorción Atómica (AA)

Con este método se determinó la concentración de paladio presente en las muestras de $\text{TiO}_2\text{-Pd}$ y se compara con el porcentaje en peso del Pd que se realizó experimentalmente, es decir, según la preparación realizada en el laboratorio.

Comparación de pesos del paladio

A continuación se muestra la tabla 6, que compara los valores de peso del Pd obtenido con ambos métodos, experimental y por análisis de absorción atómica.

Tabla 6: Peso de Pd (g) por 100 g de TiO_2 .

Pd (g) ×100 g TiO_2	%wt de Pd por AAS
1	0.85
2	1.60
3	2.02
4	2.35
5	2.90
10	3.78

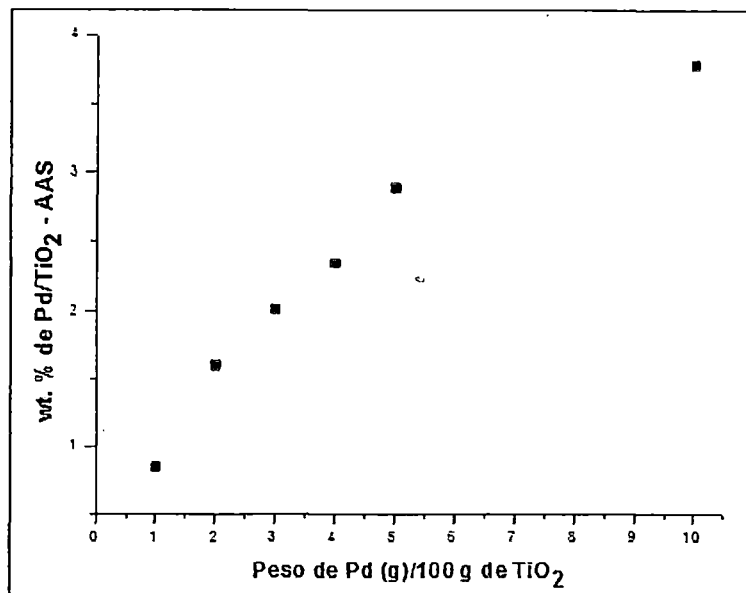


Figura 35: Concentración de Pd, porcentaje en peso de Pd según AA vs cantidad de Pd (g) por 100 g de TiO₂.

4.2.6. Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La figura 36 muestra el espectro FTIR, para una muestra de TiO₂ sonicada a 3 horas y la muestra de TiO₂ - Pd con 7 g de Pd por 100 g de TiO₂.

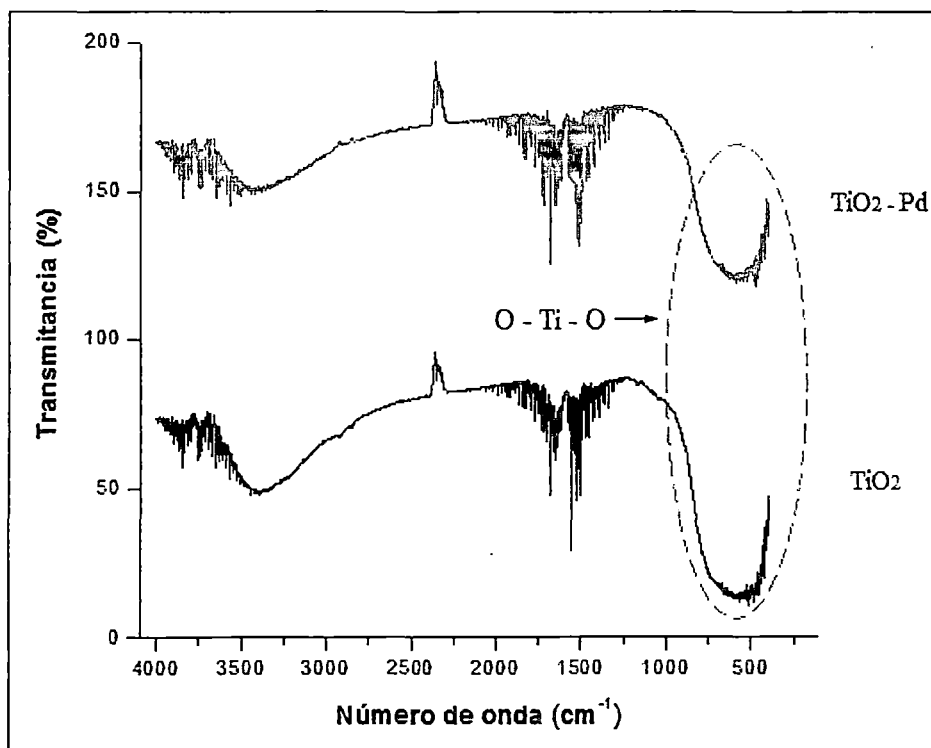


Figura 36: Espectros FTIR de nanopartículas de TiO₂ y TiO₂-Pd.

En ambos espectros se observa un pico en 580 cm^{-1} debido al TiO_2 asignado al stretching del enlace O-Ti-O. En el espectro de la parte superior ($\text{TiO}_2 - \text{Pd}$) no hay picos adicionales debido a la adición del Pd, lo que apoya la idea de dispersión eficiente del paladio, lo cual está de acuerdo con el resultado del análisis de DRX.

Y en el rango de 3400 cm^{-1} a 3600 cm^{-1} el pico formado se puede atribuir a la absorción de OH, lo que significa que las nanopartículas de TiO_2 fácilmente absorben agua del ambiente circundante.

4.2.7. Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)

Se realizó este análisis a tres muestras de $\text{TiO}_2 - \text{Pd}$ con el fin de identificar todos los elementos que las componen, indicadas en la tabla 7, y principalmente determinar el estado de oxidación presente del Pd.

Tabla 7: Energías de enlace (BE) de las muestras identificadas por XPS.

Pd (g) × 100 g TiO_2	Ti 2p		Pd 3d				O 1s				C 1s				Cl 2p	
	Ti (+IV)		Pd ⁰		Pd ²⁺		M - O		M - OH		C adv.		CO ₃ ²⁻		Cl 2p	
	BE	% at	BE	% at	BE	% at	BE	% at	BE	% at	BE	% at	BE	% at	BE	% at
1	458.4	27.4	335.0	0.12	336.4	0.28	529.6	55.37	531	7.25	284.6	7.09	288.3	1.85	197.9	0.62
5	458.5	27.4	334.9	0.28	336.4	0.49	529.7	55.96	531	6.16	284.6	7.31	288.4	1.55	198.0	0.85
10	458.5	27.8	334.9	0.44	336.5	0.75	529.6	49.87	531	10.5	284.6	7.42	288.3	2.38	197.8	0.81

A partir de la tabla 7, se han identificado los elementos que aparecen en la superficie de las muestras, éstos son Ti, Pd, O, Cl y C.

La energía de enlace de Ti 2p a 458.5 eV corresponde a la línea del Ti $2p_{3/2}$. Este valor indica que el titanio está presente en el estado de oxidación +4.

La energías de enlace de los fotoelectrones de Pd 3d están a 335 y 336.5 eV, que corresponden al Pd $3d_{5/2}$, correspondiendo respectivamente a los estados de oxidación 0 y +2 del paladio, cuyos porcentajes atómicos se aprecian claramente en la tabla 8, donde se observa que hay mayor presencia de Pd²⁺ que Pd⁰.

Tabla 8: Distribución de los estados de oxidación de las muestras analizadas con XPS.

Pd (g) × 100 g TiO_2	Pd ⁰ (% at)	Pd ²⁺ (% at)
1	0.12	0.28
5	0.28	0.49
10	0.44	0.75

También se obtuvo la presencia de O 1s, que se encuentra formando óxido metálico y grupos O-H, además C 1s que procede de la contaminación ambiental, llamado usualmente carbono adventicio, y Cl 2p que procede de la sal precursora de Pd (Cl_2Pd).

4.2.8. Análisis de Superficie (BET)

En la tabla 9 se observan los valores correspondientes al área superficial y tamaño de poro de las muestras de TiO_2 obtenidas por tiempos de sonicación entre 1 y 3 horas, además de una muestra de TiO_2 - Pd, en la cual se empleó TiO_2 sintetizado a 3 horas de ultrasonido. De acuerdo al perfil de las isotermas, todas corresponden a un sólido mesoporoso, es decir, el diámetro de los poros está entre 2 y 50 nm (figura 37).

Tabla 9: Datos del análisis por BET.

Muestra	BET área superficial (m^2/g)	Tamaño de poro (nm)
TiO_2 1 h	158.1	7.5
TiO_2 1.5 h	237.5	10.6
TiO_2 2 h	193.3	4.5
TiO_2 3 h	163.2	6.0
TiO_2/Pd	116.1	8.3

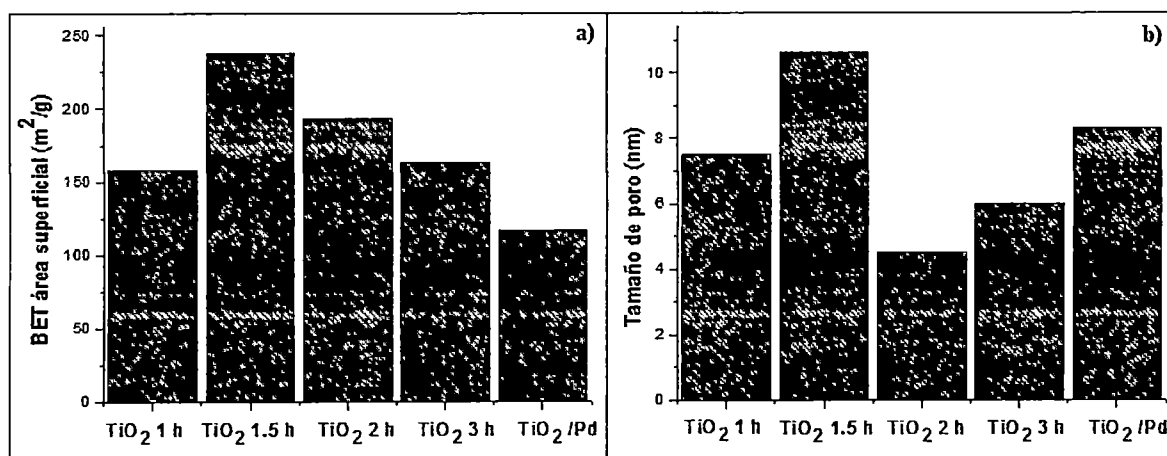


Figura 37: Histogramas de a) Distribución del área superficial promedio y b) Distribución del tamaño de poro.

De la figura 37a se observa que el TiO_2 con 3 horas de ultrasonido disminuyó su área superficial al modificarlo con Pd. Mientras en la figura 37b que aumentó el tamaño de poro al modificarlo con Pd.

4.3. Degradación fotocatalítica

Esta parte muestra el proceso de aplicación de las partículas. Desde el sistema empleado para la fotocatalisis e información del colorante, hasta una propuesta del mecanismo de descomposición del colorante y los resultados de los procesos de fotocatalisis.

4.3.1. Sistema utilizado para el proceso de fotocatalisis

Se ha empleado como solución estándar a fotodegradar una solución acuosa de anaranjado de metilo con una concentración inicial de 20 ppm o 20 mg/L, y como partículas semiconductoras las muestras de TiO_2 y TiO_2 modificado con Pd, que son materia de investigación en la presente tesis.

En un proceso se emplea 100 ml de solución acuosa de anaranjado de metilo dentro de un vaso de precipitado de 450 ml, a la cual se le adiciona 0.1 g de nanopartículas de TiO_2 .

El reactor, que se muestra en la figura 38, es el dispositivo diseñado para llevar a cabo la fotocatalisis, que consta de una lámpara UV, Ultra-Vitalux OSRAM (220 V, 300 W), un agitador magnético para mantener las partículas de TiO_2 en suspensión dentro la solución y un envase con agua que contiene al vaso, para mantener la temperatura de la solución; todo dentro de una cámara de paredes negras.

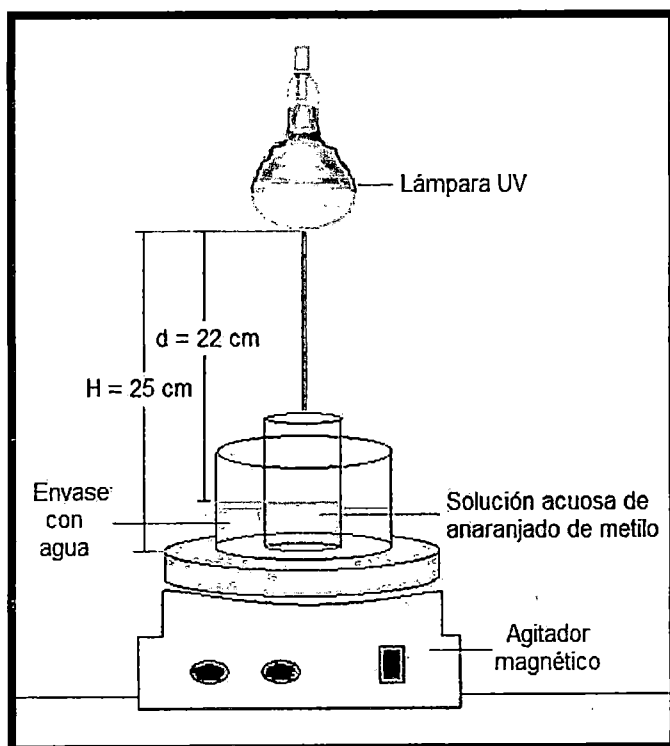


Figura 38: Esquema del fotorreactor, el cual se encuentra dentro de una cámara oscura.

El espectro de la lámpara, dado por el fabricante, se muestra en la figura 39, y la figura 40 muestra el espectro de la lámpara, medido en el Laboratorio de Fotometría de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI), en el rango de 350 a 850 nm, en unidades Vatios por nanómetro, usando una esfera integradora, modelo LMS-400 de marca Labsphere.

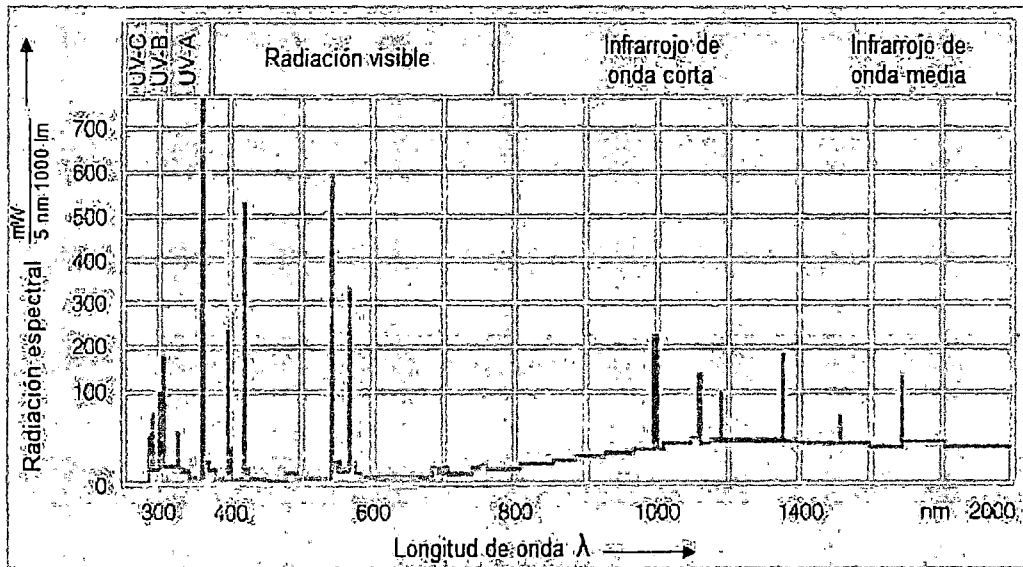


Figura 39: Espectro de la lámpara UV dado por el fabricante [64].

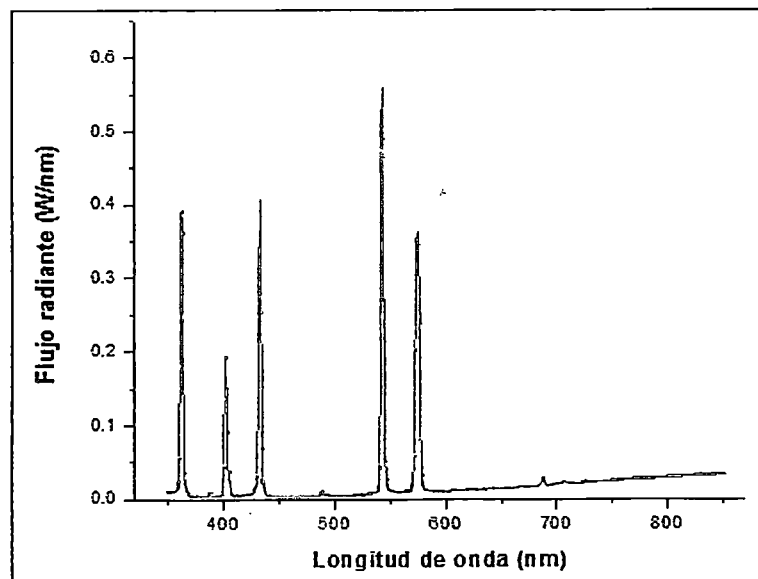


Figura 40: Espectro de la lámpara UV medido en el Laboratorio de Fotometría.

El monitoreo de la actividad fotocatalítica del semiconductor se hace midiendo la variación relativa de uno de los picos de absorción en la región UV-Vis (300 a 800 nm) más pronunciados de la solución muestra a foto degradar ($\lambda = 465$ nm). Para esto, se

tomó una alícuota cada cierto intervalo de tiempo y se midió la absorbancia mediante espectroscopía UV-visible (UV/vis).

4.3.1.1. Información del colorante

El anaranjado de metilo es un colorante azoderivado, un grupo azo es un grupo funcional del tipo $R-N=N-R'$, en donde R y R' son grupos que contienen átomos de carbono, y los átomos de nitrógeno están unidos por un enlace doble, cuando el grupo azo está conjugado con dos anillos aromáticos, el compuesto que lo contiene absorbe radiación electromagnética en el espectro visible, por lo que presenta coloración y, además, ésta es intensa. Por esto son empleados como colorantes en la industria textil, papelera, alimentaria, etc. Las figuras 41 y 42 muestran la representación estructural de este compuesto, en su forma básica y ácida. El nombre de este compuesto químico es sal sódica de ácido sulfónico de 4-dimetilaminoazobenceno. Su fórmula molecular es $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ y su masa molar es 327,33 g/mol.

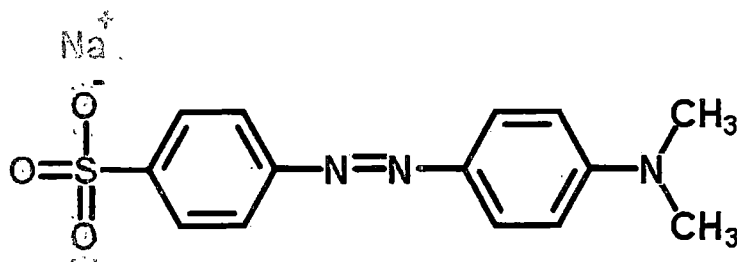


Figura 41: Representación estructural del anaranjado de metilo en solución básica [65].

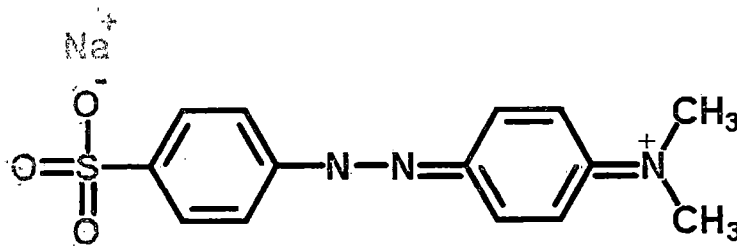
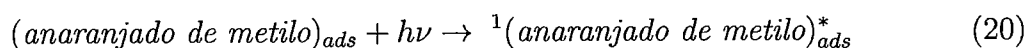


Figura 42: Representación estructural del anaranjado de metilo en solución ácida [65].

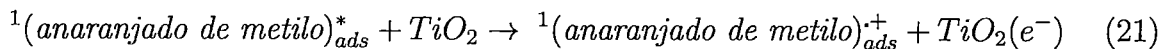
4.3.1.2. Reacciones de descomposición del colorante

Se proponen las siguientes reacciones de descomposición del colorante [66]:

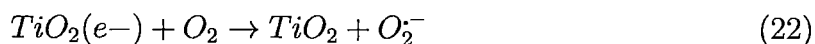
Las moléculas del colorante son excitadas por la luz de los fotones y producen el estado excitado singlete para azo colorantes.



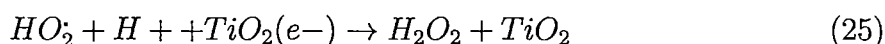
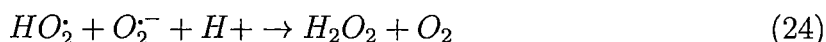
Un electrón es inyectado del estado excitado del anaranjado de metilo adsorbido en la banda de conducción del TiO_2 conduciendo al catión del anaranjado de metilo que seguidamente cae:



Y el e^- es seguidamente colectado por el O_2 adsorbido en la superficie del TiO_2 generando el súper radical $O_2^{\cdot-}$.



Y a un pH biocompatible la formación de HO_2 y H_2O_2 toma lugar:



Así la presencia de H_2O_2 puede explicar la rápida decoloración del azo colorante.

4.3.1.3. Curva de calibración para el colorante

Se preparó una serie de soluciones de distintas concentraciones del colorante (solución acuosa) y se determinó su absorbancia con un espectrofotómetro, para una longitud de onda específica (la de máxima absorción).

La figura 43 muestra el espectro de absorción UV-visible del anaranjado de metilo a diferentes concentraciones en solución acuosa.

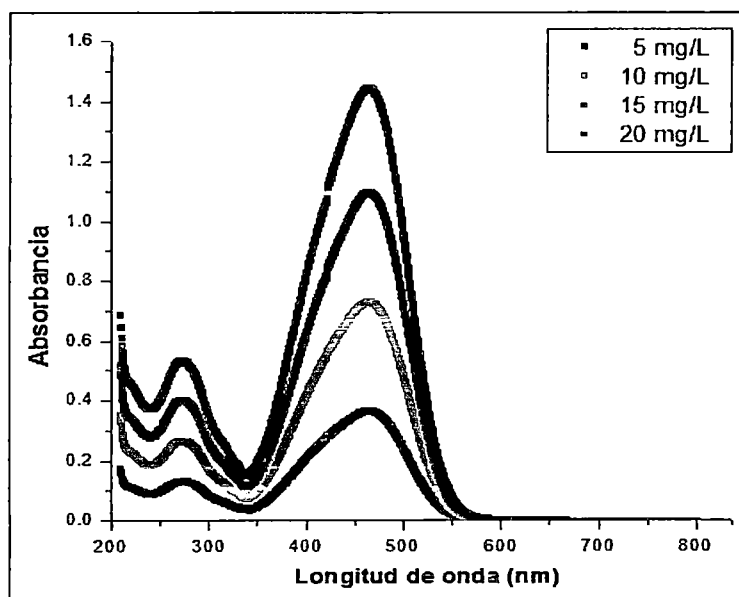


Figura 43: Espectro UV-visible del anaranjado de metilo a diferentes concentraciones.

A partir de la figura 43 se elaboró la tabla 10, que muestra la concentración del colorante en mg/L y en mol/L y su respectiva absorbancia, y así determinar cualquier valor de concentración dentro del rango de medición, para esto, se elaboró la curva de calibración correspondiente, en donde la ecuación generada servirá como referencia para el cálculo de la cantidad de anaranjado de metilo degradado en los procesos de fotocatalisis.

Tabla 10: Concentración y absorbancia del colorante

Concentración (mg/L)	Concentración (mol/L) $\times 10^{-5}$	Absorbancia
20	6.11	1.5
15	4.58	1.1
10	3.06	0.75
5	1.53	0.37
0	0	0 0.00

A continuación se muestra la curva de la absorbancia vs las concentraciones del colorante en mol/L para hallar el valor de ϵ .

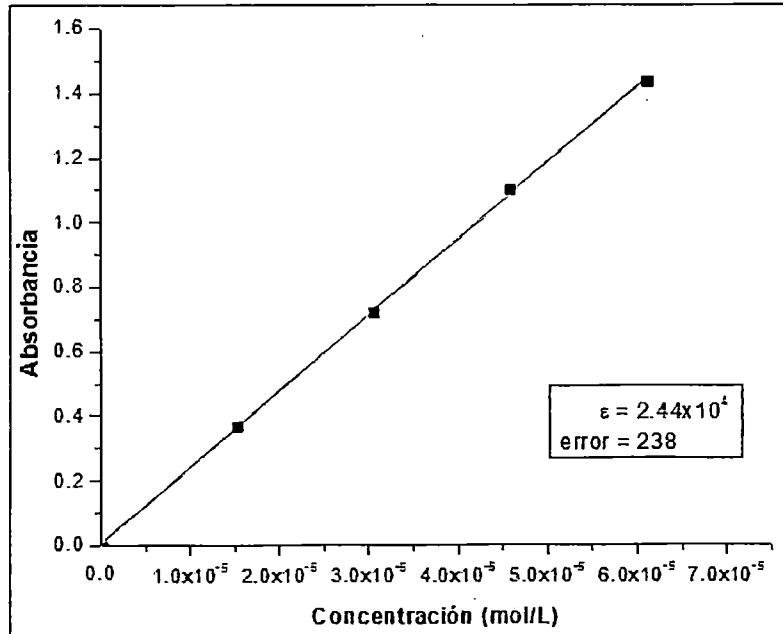


Figura 44: Curva de calibración de la solución acuosa de anaranjado de metilo.

Según la fórmula de Lambert Beer y de la ecuación de la recta, $\epsilon = 2.44 \times 10^4$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ considerando el espesor de la celda 1 cm.

4.3.2. Proceso de fotocatalisis con las partículas de TiO₂

La figura 45 muestra la absorbancia del colorante en cada proceso de fotocatalisis con las muestras de TiO₂ sintetizadas previamente y para comparación se tiene la que corresponde al TiO₂ comercial Degussa P25. Los parámetros fueron:

- ◇ Concentración inicial del colorante: 6.11×10^{-5} mol/L,
- ◇ Volumen total: 100 mL
- ◇ Tiempo de toma de muestra: 30 min
- ◇ λ : 300 – 800 nm

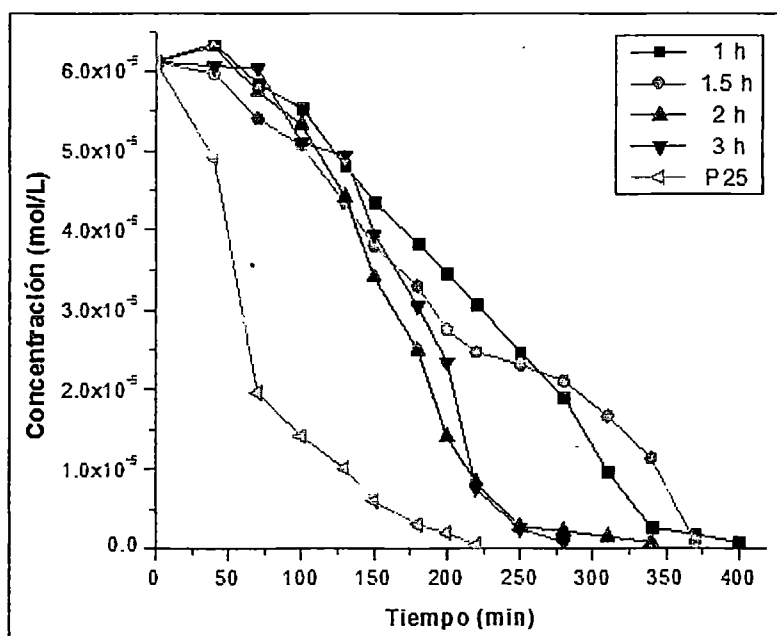


Figura 45: Absorbancia de las muestras de cada grupo y del polvo comercial P25.

Los resultados se muestran en la tabla 11.

Tabla 11: Tiempo de decoloración total de cada muestra.

Muestra	Tiempo (min)
1 h	400
1.5 h	370
2 h	340
3 h	280
P25	220

4.3.3. Proceso de fotocatalisis con las partículas de TiO_2 - Pd

De los grupos estudiados el mejor resultado lo tiene la muestra sonicada a 3 horas, que degrada al colorante en 280 minutos. Sin embargo el P25 lo hace en 220 minutos.

A partir de estos resultados, se elige trabajar con la muestra sonicada a 3 horas, se prepararon series de TiO_2 - Pd con diferentes valores de peso de Pd y se realizaron pruebas de fotocatalisis, manteniendo las mismas condiciones de trabajo que se usaron con los grupos anteriores, pero el tiempo de decoloración se redujo bastante, por tanto las medidas se realizaron cada 5 minutos. A continuación, en la figura 46, se muestra la medida de concentración de las muestras de Pd- TiO_2 después de cada radiación.

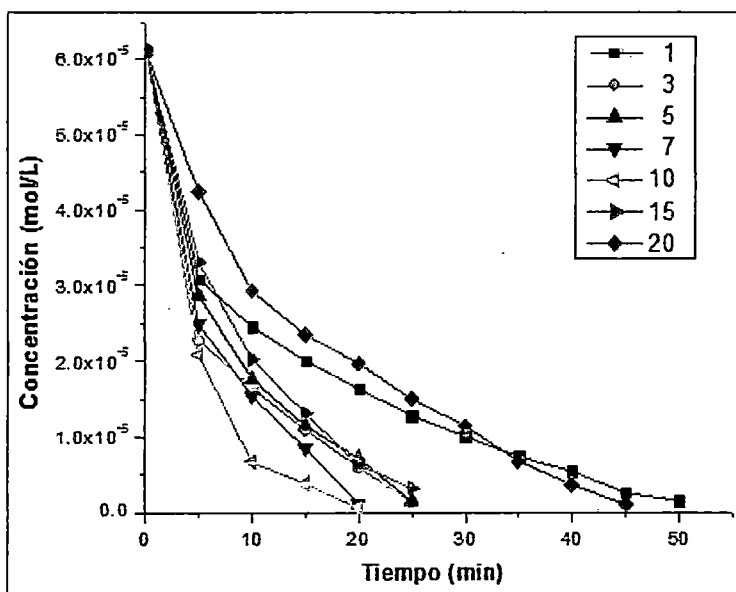


Figura 46: Concentración vs tiempo de fotodegradación de las muestras TiO_2 - Pd.

Tabla 12: Tiempo de decoloración total de las muestras TiO_2 - Pd.

Peso de Pd (g) × 100 g de TiO_2	Tiempo (min)
1	50
3	25
5	25
7	20
10	20
15	25
20	35

Finalmente en la figura 46 se muestran los espectros de absorción de algunas muestras de TiO_2 - Pd.

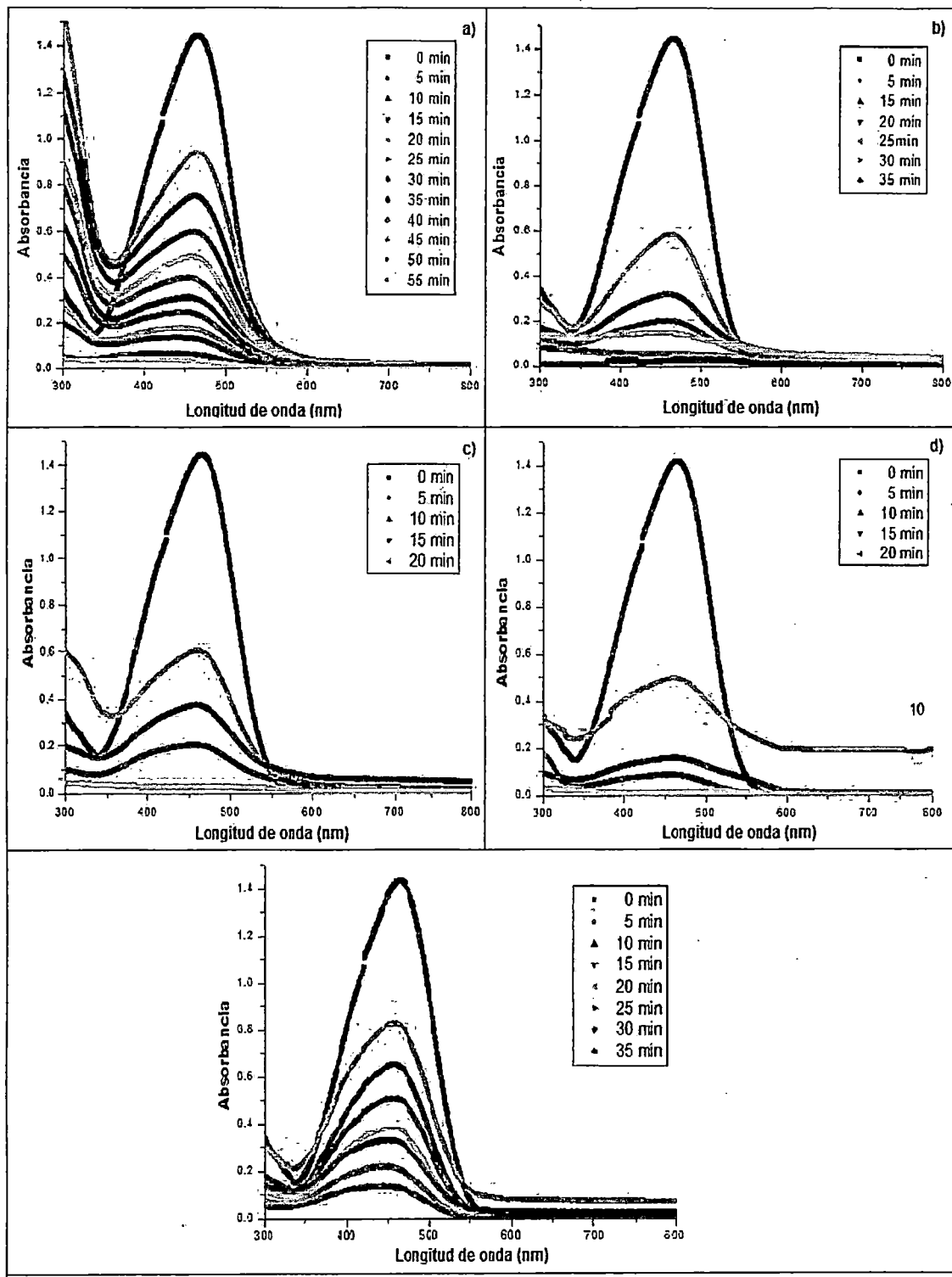


Figura 47: Espectros de absorción de TiO_2 - Pd con (a) 1, (b) 3, (c) 7, (d) 10, y (e) 20 g de Pd por 100 g de TiO_2

En la figura 48 se muestra cómo varía el tiempo de decoloración con relación a la relación de peso de Pd (g) por 100 g de TiO_2 , se observa que los menores tiempos se dan para las muestras con 7 y 10 g por de Pd por 100 g de TiO_2 , siendo 20 minutos el tiempo de decoloración total en ambos casos.

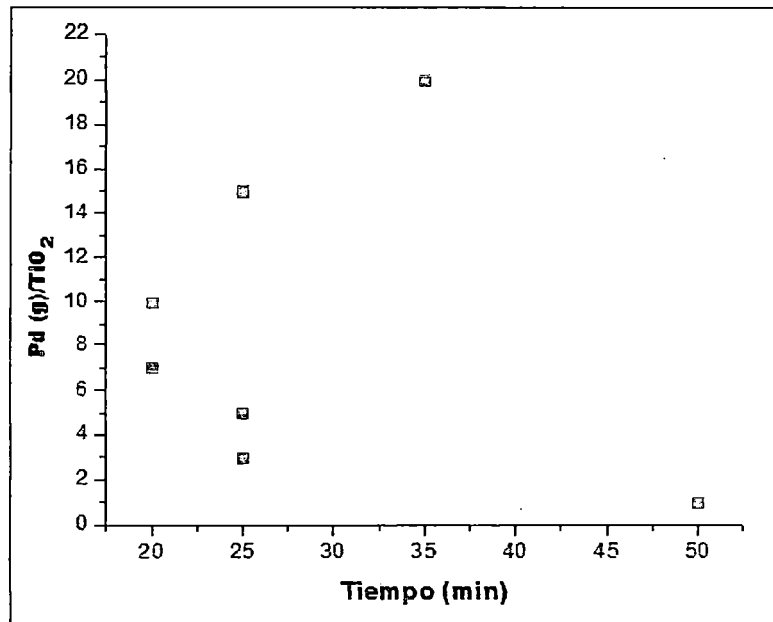


Figura 48: Tiempo de decoloración en función del peso de Pd (g) por 100 g de TiO_2

5. CONCLUSIONES Y DISCUSIONES

- Se sintetizó nanopartículas de TiO_2 mediante el método sol-gel, y sometidas a radiación ultrasónica y finalmente evaluadas para pruebas de fotocatalisis. Estas partículas se dividieron en cuatro grupos, donde el parámetro que varió para cada grupo fue el tiempo de radiación ultrasónica que se aplicó.
- Los resultados de DRX mostraron que las muestras obtenidas se componen de la fase anatasa, con un tamaño de dominio cristalino entre 10 y 37 nm.
- Los resultados de MEB indican que las partículas se encuentran aglomeradas en forma de esferas de tamaño micrométrico, pero a mayor tiempo de sonicación las aglomeraciones presentan tamaño nanométrico.
- Los resultados de MET muestran que las partículas con tiempo de sonicación de 3 horas aún mantienen su forma esférica y además verifican que el tamaño del dominio cristalino coincide con el obtenido por DRX.
- Las series de TiO_2 -Pd presentaron mayor actividad fotocatalítica que las series de solo TiO_2 , en todos los casos, incluso con mejores resultados que el TiO_2 Degussa P25.
- Los resultados de XPS verifican que los estados de oxidación presente en el Pd es 0 y +2, indicando que una parte del Pd fue reducido, ya que su estado de oxidación inicial fue +2, y una parte no mostró cambio en el estado de oxidación.
- Los resultados de BET indican que la muestra de TiO_2 -Pd tiene menor área superficial en comparación con las de TiO_2 solo, sin embargo presenta la mejor actividad fotocatalítica, lo que indica que influye más la actividad oxidante-reductora de este sistema que el área superficial.
- Las muestras con mayor actividad fotocatalítica de las series de TiO_2 -Pd fueron las de 7 y 10 g de Pd por 100 g de TiO_2 , que fotodegradan por completo la solución acuosa de anaranjado de metilo en un tiempo de 20 minutos.

6. SUGERENCIAS PARA FUTUROS TRABAJOS

- Hacer estudios de detección de Carbono Orgánico Total (TOC) a la solución fotodegradada, para determinar los compuestos orgánicos presentes.
- Hacer pruebas de soporte de las nanopartículas de $\text{TiO}_2\text{-Pd}$, ya que presentan una muy buena actividad fotocatalítica. Por ejemplo, se podrían adherir estos nanopolvos a tubos de vidrio o matrices poliméricas.
- Probar con otros cocatalizadores, como platino o cobre, empleando el mismo método usado en este trabajo para la modificación.

Bibliografía

- [1] Ahuja, S., Overview: Water Reclamation and Sustainability, in *Water Reclamation and Sustainability*, Elsevier, Editor 2014: USA. p. 1-18.
- [2] SEMARNAT, Informe de la situación del medio ambiente en México, en *Compendio de estadísticas ambientales 2008*, Secretaría de medio ambiente y recursos naturales.
- [3] Roig, B., et al., Monitoring of methotrexate chlorination in water. *Water Research*, 2014. 57: p. 67-75.
- [4] Yang, Z., et al., Flocculation performance and mechanism of graphene oxide for removal of various contaminants from water. *Water Res*, 2013. 47(9): p. 3037-46.
- [5] Gao, P., et al., Multifunctional graphene oxide-TiO₂ microsphere hierarchical membrane for clean water production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013. 138-139: p. 17-25.
- [6] Quik, J.T., et al., Heteroaggregation and sedimentation rates for nanomaterials in natural waters. *Water Res*, 2014. 48: p. 269-79.
- [7] Dahdah, T. and A. Mitsos, Structural optimization of seawater desalination: I. A flexible superstructure and novel MED-MSF configurations. *Desalination*, 2014. 344(0): p. 252-265.
- [8] Andreozzi, R., et al., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 1999. 53(1): p. 51-59.
- [9] Herrmann, J.-M., Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Topics in Catalysis*, 2005. 34(1-4): p. 49-65.
- [10] Murgolo, S., et al., UV and solar-based photocatalytic degradation of organic pollutants by nano-sized TiO₂ grown on carbon nanotubes. *Catalysis Today*, (0).
- [11] Wang, J., et al., Synchronical pollutant degradation and H₂ production on a Ti³⁺-doped TiO₂ visible photocatalyst with dominant (0 0 1) facets. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013. 134-135(0): p. 198-204.
- [12] Zhukova, L.V., J. Kiwi, and V.V. Nikandrov, TiO₂ nanoparticles suppress *Escherichia coli* cell division in the absence of UV irradiation in acidic conditions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2012. 97(0): p. 240-247.
- [13] Harada, Y., et al., Ultrasound activation of TiO₂ in melanoma tumors. *Journal of Controlled Release*, 2011. 149(2): p. 190-195.

- [14] Melquiades, F.L., et al., Titanium dioxide determination in sunscreen by energy dispersive X-ray fluorescence methodology. *Analytica Chimica Acta*, 2008. 613(2): p. 135-143.
- [15] Fais, L., et al., Titanium surface topography after brushing with fluoride and fluoride-free toothpaste simulating 10 years of use. *Journal of Dentistry*, 2012. 40(4): p. 265-275.
- [16] Su, C.-Y., et al., Cosmetic properties of TiO₂/mica-BN composite powder prepared by spray drying. *Ceramics International*, 2014. 40(5): p. 6903-6911.
- [17] Zhao, X., et al., Preparation and mechanism of TiO₂-coated illite composite pigments. *Dyes and Pigments*, 2014. 108(0): p. 84-92.
- [18] Brinker, C. and G. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, 1990: Gulf Professional Publishing.
- [19] Sakka, S., Chapter 11.1.2 - Sol-Gel Process and Applications, in *Handbook of Advanced Ceramics (Second Edition)*, S. Somiya, Editor, 2013, Academic Press: Oxford. p. 883-910.
- [20] Luisa, R., *Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método SOL-GEL*, 2012: Editorial UNED.
- [21] Tang, H., et al., Photoluminescence in TiO₂ anatase single crystals. *Solid State Communications*, 1993. 87(9): p. 847-850.
- [22] Fujishima, A. and K. Honda, TiO₂ photoelectrochemistry and photocatalysis. *Nature*, 1972. 238(5358): p. 37-38.
- [23] López, A., *Producción de películas delgadas de dióxido de titanio y su evaluación en la foto degradación de materiales orgánicos*, en Facultad de Ciencias UNI - Instituto de Física UNAM, 2008.
- [24] Palmisano, G., et al., Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry. *Chemical Communications*, 2007(33): p. 3425-3437.
- [25] Gómez, M., Photoelectrochemical and physical properties of sputter deposited titanium oxide electrodes, in Uppsala University Sweden, Faculty of Science UNI, 2001.
- [26] Smyth, J.R. and D.L. Bish, *Crystal structures and cation sites of the rock-forming minerals*, 1988: Allen & Unwin Boston.

- [27] Winkler, J., Titanium dioxide, European coatings literature. Vincentz Network, Hannover, 2003.
- [28] Moore, E. and L. Smart, Química del estado sólido, 1995: Argentina, Addison-Wesley Iberoamericana.
- [29] Chen, X. and S.S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. Chemical reviews, 2007. 107(7): p. 2891-2959.
- [30] Li, F., et al., Sonochemical synthesis and characterization of ZnO nanorod/Ag nanoparticle composites. Crystal Research and Technology, 2009. 44(11): p. 1249-1254.
- [31] Manbachi, A. and R.S. Cobbold, Development and application of piezoelectric materials for ultrasound generation and detection. Ultrasound, 2011. 19(4): p. 187-196
- [32] Mason, T. and P. Lorimer, Applied Sonochemistry, 2002: Wiley-VCH.
- [33] Capelo-Martínez, J., Ultrasound in chemistry: analytical applications, 2008: John Wiley & Sons.
- [34] Capote, F. and M.L. de Castro, Analytical applications of ultrasound. Vol. 26. 2007: Elsevier.
- [35] Suslick, K., D.A. Hammerton, and R.E. Cline, Sonochemical hot spot. Journal of the American Chemical Society, 1986. 108(18): p. 5641-5642.
- [36] Nowak, F.M., Sonochemistry. Theory, Reactions and Syntheses, and Applications, 2011: Nova.
- [37] Glaze, W.H., J.-W. Kang, and D.H. Chapin, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. 1987.
- [38] Legrini, O., E. Oliveros, and A. Braun, Photochemical processes for water treatment. Chemical reviews, 1993. 93(2): p. 671-698.
- [39] Cardona, S., Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects, 2001, Département de génie rural pour l'obtention du grade de docteur ès sciences techniques par chimiste, Universidad del Valle.
- [40] Rodríguez, S.M., M.I.M. Rubio, and J.B. Gálvez, Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante fotocatalisis solar, 2001.

- [41] Alberola, I.O., J.A.S. Pérez, and S.M. Rodríguez, Depuración de aguas contaminadas con tóxicos persistentes mediante combinación de fotocatalisis solar y oxidación biológica 2008: Editorial CIEMAT.
- [42] Herrmann, J.M., Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2010. 216(2–3): p. 85-93.
- [43] Rodríguez, J., et al., El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones, in *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*, M.A. Blesa and J. Blanco Galvez, Editors. 2005, UNSAM. p. 135-152.
- [44] Atkins, P. and J. De Paula, *Elements of physical chemistry*, 2013: Oxford University Press.
- [45] Bignozzi, C. and B. Alexander, *Photocatalysis*. Vol. 303. 2011: Springer.
- [46] Jenkins, R. and R. Snyder, *Introduction to X-ray powder diffractometry*. Vol. 267. 2012: John Wiley & Sons.
- [47] Cullity, B., *Elements of X-ray Diffraction*, 1978: Addison-Wesley.
- [48] Toby, B.H., EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography*, 2001. 34(2): p. 210-213.
- [49] Bruker AXS, TOPAS V3: General profile and structure analysis software for powder diffraction data, in *User's Manual*, Bruker AXS, 2005: Germany.
- [50] Petrick, S. and R. Castillo, *Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas*, 2004.
- [51] Faraldos, M., *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, 2012, México: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- [52] Yacamán, M. and J. Reyes, *Microscopía electrónica: una visión del microcosmos*. Vol. 1. 1995: Fondo de Cultura Económica.
- [53] Crankovic, G., *ASM Handbook. Materials Characterization*. Vol. 10. 1986: ASM International.
- [54] Brouwer, P., *Theory of XRF: Getting acquainted with the principles*, 2006: PANalytical BV.
- [55] Broekaert, J., *Analytical atomic spectrometry with flames and plasmas*, 2005: Wiley Online Library.

- [56] Ortega, I., Espectroscopía FTIR de absorción solar y lunar para la determinación en la columna de CO en la capa de mezcla de la Ciudad de México, 2009, Universidad Nacional Autónoma de México: México.
- [57] Watts, J. and J. Wolstenholme, An introduction to surface analysis by XPS and AES. Vol. 1. 2003: Wiley-VCH.
- [58] CasaXPS Software, v2.0 User's Manual, C. Ltd, 2010: www.casaxps.com.
- [59] Condon, J., Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory 2006: Elsevier.
- [60] Micromeritics, <http://www.micromeritics.com/Product-Showcase/Gemini-VII-2390-Surface-Area-Analyzer/Gemini-Surface-Area-Analyzer-Technique-Overview.aspx>.
- [61] Leary, J. and D. Skoog, Análisis instrumental, 1994, McGraw-Hill.
- [62] Ingle, J. and S. Crouch, Spectrochemical analysis. Prentice Hall, 1988: p. 106.
- [63] Perkin Elmer, Lambda 25, 35, 45. UV/VIs Spectrophotometers, 2007.
- [64] Osram, Catálogo General de Luz. 2000.
- [65] Chemspider, <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.16736152.html>
- [66] Zhiyong, Y., et al., Photocatalytic discoloration of Methyl Orange on innovative parylene-TiO₂ flexible thin films under simulated sunlight. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. 79(1): p. 63-71.

7. ANEXOS

7.1. ANEXO 1

206 *XXVI Congreso de Química Mariano Eduardo de Rivero y Ustárliz*

CMN-25

Síntesis, Caracterización y Actividad Fotocatalítica de Nanopartículas de TiO₂ Dopado con Pd

Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of Pd doped TiO₂ Nanoparticles

Vanessa Martínez¹, Alcides López^{1,2}, Mónica Gómez¹, José Solís^{1,2}

¹Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25.

²Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41

vmartínezr@uni.pe

Descontaminar agua eficientemente con la utilización de la radiación solar es una alternativa tecnológica atractiva debido a que se reducen considerablemente los costos del tratamiento del agua. Distintas industrias usan agua en su proceso y no tienen un sistema para el tratamiento de sus aguas residuales, por ende contaminan el medio ambiente. El óxido de titanio es el semiconductor que por excelencia ha venido siendo estudiado ampliamente para aplicaciones fotocatalíticas.

En el presente trabajo se ha obtenido TiO₂ a partir de una solución alcohólica de isopropóxido de titanio sometida a radiación de ultrasonido entre 1 y 3 h. Luego se sometió a un tratamiento térmico en atmósfera de aire a 300°C por 1 h. Para obtener el TiO₂:Pd el TiO₂ obtenido se colocó en una solución alcohólica de PdCl₂, y se sometió a radiación ultrasónica por 1 h.

La evaluación de las propiedades fotocatalíticas se realizó empleando radiación ultravioleta UV-A y como sustancia a degradar se empleó el anaranjado de metilo por ser una molécula que presenta anillos aromáticos. Se monitoreó la remoción del anaranjado de metilo en un medio acuoso. Se estudió la relación entre la actividad fotocatalítica de las muestras en función del tiempo que se irradió ultrasonido en su síntesis. En el caso del TiO₂:Pd se encontró que la velocidad de remoción del anaranjado de metilo es mayor en un factor de tres, con mejor propiedad fotocatalítica incluso que el polvo comercial denominado P25.

Todos los polvos fueron caracterizados estructuralmente por difracción de rayos X y su morfología fue estudiada por microscopía electrónica de barrido, que mostró conglomerados cristalinos esféricos en el orden de 700 nm. La presencia del Pd en el material compuesto se comprobó por medio de fluorescencia de rayos X. En todos los casos con y sin dopaje se obtuvo la fase anatasa del TiO₂ con un tamaño de cristal entre 10 y 37 nm.

7.2. ANEXO 2

I SIMPOSIUM PERUANO DE NANOTECNOLOGÍA

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE
NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 DOPADO CON Pd**
**Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of Pd doped TiO_2
Nanoparticles**

Vanessa Martínez¹, Alcides Lopez^{1,2}, Mónica Gómez¹, José Solís^{1,2}
¹Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Tupac Amaru 210, Lima 25, ²Instituto
Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41
vmartinezr@uni.pe

Descontaminar agua eficientemente con la utilización de la radiación solar es una alternativa tecnológica atractiva debido a que se reducen considerablemente los costos del tratamiento del agua. Distintas industrias usan agua en su proceso y no tienen un sistema para el tratamiento de sus aguas residuales, por ende contaminan el medio ambiente. El óxido de titanio es el semiconductor que por excelencia ha venido siendo estudiado ampliamente para aplicaciones fotocatalíticas.

En el presente trabajo se ha obtenido TiO_2 a partir de una solución alcohólica de isopropóxido de titanio sometida a radiación de ultrasonido entre 1 y 3 h. Luego de someterlo a un tratamiento térmico en atmósfera de aire a 300°C por 1 h. Para obtener TiO_2 :Pd el TiO_2 obtenido se colocó en una solución acuosa de PdCl_2 , y se sometió a radiación ultrasonica por 1 h.

La evaluación de las propiedades fotocatalíticas se realizó empleando radiación ultravioleta-UV-A y como sustancia a degradar se empleo el anaranjado de metilo por ser una molécula que presenta anillos aromáticos. Se monitoreo la remoción de anaranjado de metilo en un medio acuoso. Se estudio la relación entre la actividad fotocatalítica de las muestras en función del tiempo de sonicación empleado en su síntesis. En el caso del TiO_2 :Pd se encontró que la velocidad de remoción de anaranjado de metilo es mayor en un factor de tres, con mejor propiedad fotocatalítica incluso que el polvo comercial denominado P25.

Todos los polvos fueron caracterizados estructuralmente por difracción de rayos X y su morfología fue estudiada por microscopia electrónica de barrido, que mostro conglomerados cristalinos esféricos en el orden de 700 nm. La presencia del Pd en el material compuesto se comprobó por medio de fluorescencia de rayos X. En todos los casos con y sin dopaje se obtuvo la fase anatasa del TiO_2 con un tamaño de cristal entre 10 y 37 nm.

Palabras clave: sonoquímica, fotocatalisis, paladio.

7.3. ANEXO 3

XVII Simposio Peruano de Energía Solar y del Ambiente (XVII-SPEEA, Lima, 14-19.11.2014)

DEGRADACION FOTOCATALITICA DE ANARANJADO DE METILO CON DIOXIDO DE TITANIO OBTENIDO POR ULTRASONIDO

Vanessa Martínez Rojas - vanessac.rojas@gmail.com

Universidad Nacional de Ingeniería

José Solís Veliz - jsolis@uni.edu.pe

Instituto Peruano de Energía Nuclear

Clemente Luyo C. - clemente_luyo@yahoo.com

Universidad Nacional de Ingeniería

Resumen. Se sintetizó el TiO₂ a partir de una solución alcohólica de isopropóxido de titanio sometida a la radiación de ultrasonido entre 1 y 3 h. El material obtenido es amorfo o de tamaño de cristalito muy pequeño, luego de un tratamiento térmico en atmósfera de aire a 300 °C por 1 h se obtuvo la fase anatasa del TiO₂ con un tamaño de cristalito entre 10 y 37 nm. Se estudió sus propiedades fotocatalíticas usando radiación ultravioleta UV-A para la degradación del anaranjado de metilo acuoso con un importante rendimiento. Se tomaron muestras de cuatro grupos para hallar una relación entre la actividad fotocatalítica de las muestras con el tiempo de sonicación.

Palabras clave: Anaranjado de metilo, fotocatalisis, dióxido de titanio, sonoquímica

Degradación fotocatalítica de anaranjado de metilo con dióxido de titanio obtenido por ultrasonido

Vanessa Martínez¹, José Solís^{1,2*}, Alcides López^{1,2}

¹ Universidad Nacional de Ingeniería Av. Tupac Amaru 210 Rimac, Lima, Perú

² Instituto Peruano de Energía Nuclear Av. Canadá 1470 San Borja, Lima, Perú

Resumen

Se sintetizó TiO₂ a partir de una solución alcohólica de isopropóxido de titanio sometida a la radiación ultrasónica entre 1 y 3 h. El material obtenido resultó ser amorfo y de tamaño de cristal muy pequeño. Luego de un tratamiento térmico en atmósfera de aire a 300 °C por 1 h se obtuvo la fase anatasa del TiO₂ con un tamaño de grano entre 10 y 37 nm. Se estudió sus propiedades fotocatalíticas usando radiación ultravioleta UV-A para la remoción y degradación del anaranjado de metilo acuoso con un importante rendimiento. Se tomaron muestras de cuatro grupos para hallar una relación entre la actividad fotocatalítica de las muestras con el tiempo de sonicación.

Palabras claves: Anaranjado de metilo, Fotocatálisis, Dióxido de titanio, Sonoquímica

Abstract

TiO₂ was synthesized from a titanium isopropoxide alcoholic solution subjected to ultrasonic radiation between 1 and 3 hours. The material obtained was found to be amorphous and of very small crystalline size. After a heat treatment in air at 300 °C for 1 h TiO₂ anatase phase with a grain size between 10 and 37 nm, was obtained. Photocatalytic properties were studied using UV-A ultraviolet radiation for removing degradation of aqueous methyl orange with an important performance. Samples of four groups were taken, to find a relationship between the photocatalytic activities of samples with sonication time.

1. Introducción

En la actualidad, el dióxido de titanio es uno de los materiales más estudiados e investigados por sus múltiples aplicaciones en diversos campos, tales como componentes ópticos, sensores de gas, catalizadores, fotocatalisis, celdas solares, etc. Siendo un factor esencial su estructura a nanoescala. Las propiedades importantes del TiO₂ son su fotoestabilidad, su bajo costo, baja toxicidad. El TiO₂ más popular (por su eficiencia) usado por los investigadores es el P25 producido por la compañía Degussa en forma de polvo nanoestructurado [1].

La degradación de sustancias contaminantes diluidas en el agua por medio de la fotocatalisis (FC), usando semiconductores con una banda óptica E_g ancha ha sido objeto de múltiples estudios durante los últimos años [2]. Los llamados procesos de oxidación avanzada están basados en la acción de un agente redox reactivo que eventualmente lleva a una completa mineralización del contaminante orgánico. Estos procesos comprenden métodos como la ozonación

fotocatalítica y la fotocatalisis; en este último, el agente redox (catalizador) es un material semiconductor que al interactuar con un fotón de mayor energía o igual a la que separa las bandas de conducción y de valencia, se activa generando un par electrón hueco e⁻ / h⁺ de este par generado, el electrón presenta alta energía actuando como reductor y el hueco tiene un alto potencial de oxidación. En general, para una degradación eficiente en medio acuoso, los compuestos orgánicos deben ser adsorbidos sobre la superficie del catalizador, donde su oxidación puede ocurrir directamente por la transferencia de electrones o indirectamente por la formación de radicales OH• resultantes de la disociación del agua. Los detalles del mecanismo dependerán de la fuerza de adsorción de los compuestos orgánicos, así como de los potenciales de oxidación del adsorbato y del agua. El oxígeno debe estar también presente para actuar como acceptor de e⁻ y así completar eficientemente el consumo del par e⁻/h⁺. En general, puede llevar al

* Correspondencia autor: jsolis@uni.edu.pe

contaminante hasta su completa mineralización, sin generar intermediarios contaminantes como sucede con la cloración, la cual lo convierte en una tecnología limpia para la naturaleza.

Las principales causas del bajo rendimiento del efecto fotocatalítico del TiO_2 se deben a la corta permanencia en el estado excitado del par electrón hueco creado (10^{-9} s) que no da tiempo suficiente a los procesos de oxidación y reducción de las sustancias adsorbidas en su superficie [2]; de aquí que la prolongación del estado excitado se ha convertido en una búsqueda permanente. La disminución de la recombinación se viene desarrollando mediante procesos superficiales, tales como la implantación de iones metálicos, la creación de vacancias de O, aumentando la población de iones Ti^{3+} , soportados sobre semiconductores de ancho de banda prohibida diferentes en magnitud y en los bordes energéticos de las bandas de valencia y de conducción, soportados sobre electrodos conductores transparentes o sobre sustratos metálicos, etc.

En el presente trabajo se sintetizó la fase anatasa del TiO_2 mediante el uso de la sonoquímica y se estudió sus propiedades fotocatalíticas mediante la degradación de soluciones acuosas de anaranjado de metilo y diferentes grupos de micropartículas de TiO_2 .

2. Experimental

Para la síntesis del TiO_2 por la técnica sonoquímica se preparó una solución precursora que consiste de una mezcla de 10 ml de isopropóxido de titanio IV con 40 ml de etanol a temperatura ambiente, esta mezcla tiene un color blanquecino (pH entre 6 y 7). La solución precursora contenida en un vaso precipitado se coloca en el sonicador (Branson 2210, frecuencia: 47 kHz), se desgasifica durante 5 min y se irradia en un baño ultrasónico a una temperatura de 60 °C.

Las muestras fueron separadas en cuatro grupos con diferentes tiempos de sonicación:

- Grupo 1: 1 h
- Grupo 2: 1.5 h
- Grupo 3: 2 h
- Grupo 4: 3 h

Las muestras después de ser irradiadas fueron centrifugadas y el líquido sobrenadante fue descartado. Luego del correspondiente lavado el material se secó a 70 °C durante 12 h. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico a 300 °C durante 1 h.

La estructura cristalina del material obtenido fue caracterizada por difracción de rayos-X, utilizando un difractómetro Rigaku Miniflex II Desktop operado con una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda=0.15045$ nm) a 30 kV, 20 mA. El tamaño medio de los nanocristales se calculó empleando el método Scherrer. La morfología de las partículas de TiO_2 obtenidos se analizaron con un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) Philips 505.

La actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos fue evaluada midiendo la degradación del colorante anaranjado de metilo en una solución acuosa. Los experimentos se llevaron a cabo en un sistema como el mostrado en la Figura 1, compuesto por una lámpara Osram Ultra Vitalux de 300 W, la cual se ubica ~25 cm sobre un recipiente de vidrio boro silicatado donde se encuentra 100 ml de una solución acuosa con una concentración de 20 ppm bajo agitación magnética, en esta solución se diluye 0.1 g de TiO_2 en 100 ml del anaranjado de metilo. La absorbancia de la solución fue monitoreada cada media hora de tiempo de iluminación. Las medidas espectrofotométricas se realizaron en un espectrómetro UV-Vis Shimadzu 2001.

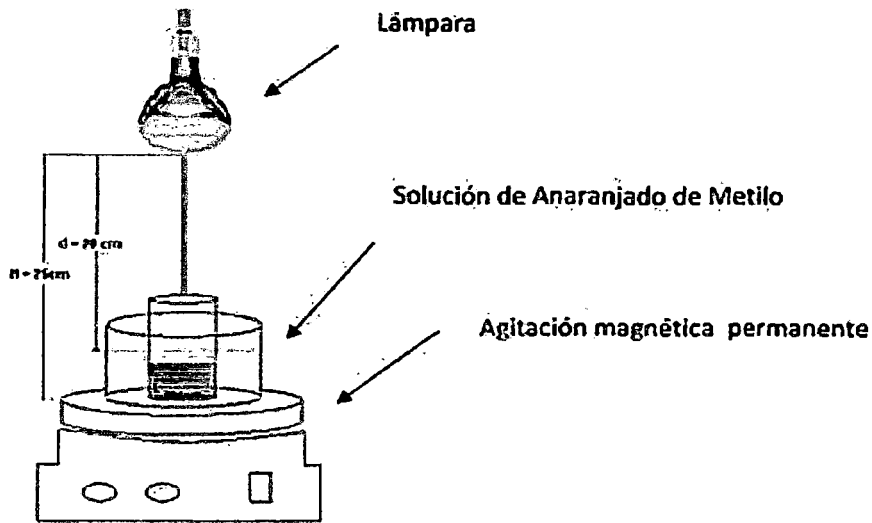


Figura 1. Esquema del fotoreactor en funcionamiento.

3. Resultados

Las muestras obtenidas luego de la sonicación tienen un difractograma de rayos X correspondiente a un material amorfo y con el tamaño de los cristalitas muy pequeño.

Luego las muestras fueron tratadas térmicamente a 300 °C por 1 h. La Figura 2 muestra los difractogramas de las

nanopartículas de TiO₂ obtenidas luego del tratamiento térmico. El tamaño de grano medio calculado empleando la fórmula de D. Scherrer fue:

- Grupo 1: 37 nm
- Grupo 2: 17 nm
- Grupo 3: 22 nm
- Grupo 4: 10 nm

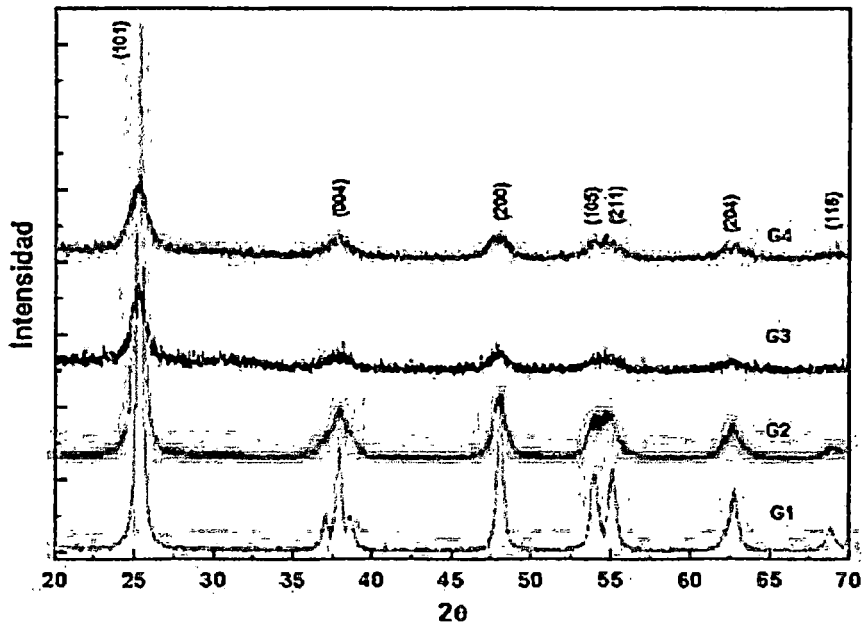
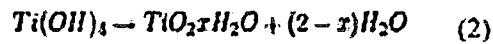
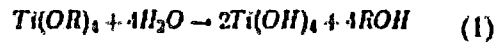


Figura 2. Difractogramas de las muestras de TiO₂ obtenidas con diferentes tiempos de sonicación (1, 1.5, 2 y 3 h), luego del tratamiento térmico a 300 °C por 1 h.

El dióxido de titanio se puede obtener al hacer reaccionar el isopropóxido de titanio con el etanol, cumpliéndose las siguientes relaciones:



donde R es el grupo ethyl [2].

Las Figura 3 muestra las micrografías hechas en microscopio electrónico de barrido de las partículas de TiO_2 obtenidas luego de un tratamiento térmico de 300 °C. La morfología de las partículas son esféricas, aparentemente huecos cuyos diámetros promedio de los Grupos 1, 2, 3 y 4 son 3,6; 0,55; 1,00 y 0,40 μm respectivamente.

En la Figura 4 se observa la actividad fotocatalítica de las muestras obtenidas y para comparación se tiene la que corresponde al P25.

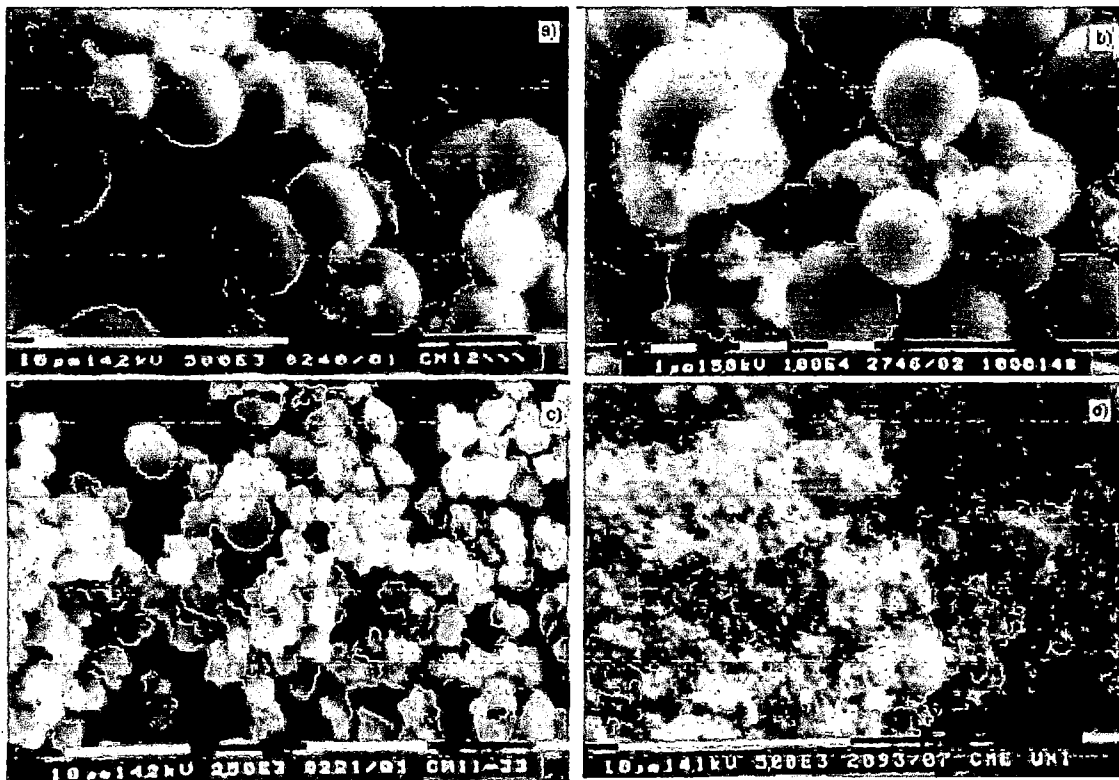


Figura 3. Micrografía SEM de las partículas de TiO_2 obtenidas con un tiempo de sonicación de a) 1 h, b) 1,5 h, c) 2 h y d) 3 h.

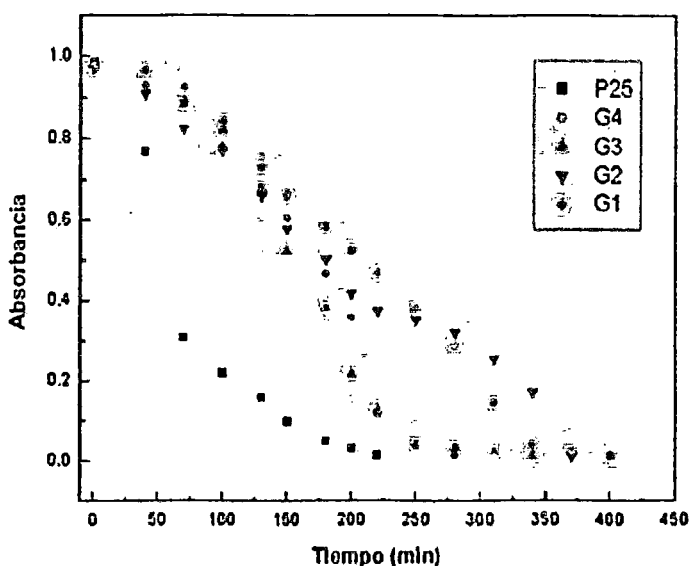


Figura 4. Curva de absorción en función del tiempo de iluminación para las muestras obtenidas con tiempos de sonicación entre 1 y 3 h comparadas con el dióxido de titanio comercial (P25).

4. Conclusiones

Se obtuvieron partículas de dióxido de titanio mediante el método ultrasónico en la escala nanoestructurada, aunque aglomeradas en forma de esferas de tamaño micrométrico.

Los resultados de difracción de rayos X mostraron que cuando el tiempo de sonicación es de una hora, las partículas obtenidas se componen principalmente de la fase anatasa y broquita y que al incrementarse este tiempo, la fase predominante cambia a anatasa; por otro lado, se observa que el tamaño de grano disminuye hasta una escala nanoestructurada a medida que se incrementa el tiempo de sonicación.

De los grupos estudiados, los mejores resultados para la fotodegradación del naranja de metilo corresponden a los grupos 3 y 4, que son las muestras con tiempo de sonicación de 2 y 3 horas respectivamente, lo que indica que hay una relación directa entre la degradación fotocatalítica y el tiempo de sonicación de la

muestra, de acuerdo a cómo se incrementa la superficie reactiva con la disminución del tamaño de grano.

Se hizo la misma prueba de fotodegradación usando el TiO_2 P25 para tener una referencia del rendimiento alcanzado con las muestras de la presente investigación, obteniéndose resultados algo más lentos en los primeros 150 minutos pero pasando los 200 minutos los rendimientos se hacen muy similares, lo cual nos indica una buena performance de las muestras.

5. Referencias

- [1]. Fujishima A, Hashimoto K, Watanabe T. TiO_2 Photocatalysis: Fundamentals and applications. BKC, Tokio, Japan; 1999.
- [2]. López A., Producción de películas delgadas de dióxido de titanio y su evaluación en la fotodegradación de materiales orgánicos. [Tesis doctoral]. Lima: Universidad Nacional de Ingeniería; 2008.