



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES
DE DIÓXIDO DE TITANIO IMPREGNADOS CON HIERRO
(TiO₂/Fe) EMPLEANDO UN COMPUESTO MODELO EN
DISOLUCIÓN ACUOSA**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA AMBIENTAL AGUA

PRESENTA:

I.Q.I. JOSÉ MANUEL BARRERA ANDRADE

TUTORA:

**DRA. MARÍA DEL CARMEN DURÁN DOMÍNGUEZ DE
BAZÚA**



Facultad de
Química

México D.F. 2011



JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. Antonio Esteban Jiménez González

Secretario: Dr. Rodolfo Zanella Specia

Vocal: Dra. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa

1^{er}. Suplente: Dr. Alfonso Durán Moreno

2do. Suplente: Dra. Sayra Lissette Orozco Cerros

Laboratorios 301, 302 y 303 del conjunto E de la Facultad de Química, UNAM.

Tutora:

Dra. Ing. Profa. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa

Sustentante:

I.Q.I. José Manuel Barrera Andrade



AGRADECIMIENTOS

A la UNAM por la oportunidad de seguir con este fascinante y enigmático camino que es el estudiar.

A CONACYT por la beca otorgada para llevar a cabo esta investigación.

A la **Dra. Ing. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa** por sus consejos, guía, apoyos y confianza hacia mi persona para llevar a buen término esta investigación.

Al **Dr. A. E. Jiménez González** por sus consejos y observaciones las cuales complementaron muy bien este trabajo y sea mucho más enriquecedor y completo.

Al **Dr. R. Zanella Specia** y **Dr. A. Durán Moreno** por sus observaciones y consejos que me ayudaron a acrecentar la calidad de este trabajo.

A la **Dra. S. L. Orozco Cerros** por su apoyo, consejos, enseñanzas y tiempo brindado para aprender de una forma sencilla y fácil.

A los profesores que me guiaron y me brindaron de su sabiduría a lo largo de esta etapa.

A la **Dra. M. Bernal González, Maestra L. Ramírez Burgos, Maestro R. García** y **Dr. M. A. Ríos Enríquez** por sus consejos, enseñanzas y tiempo durante mi estancia en el laboratorio.

Vive siempre como si este fuera el último día de tu vida, porque el mañana es inseguro, el ayer no te pertenece y solamente el hoy es tuyo. S. Maximiliano Kolbe

A **Dios** por la oportunidad de crecer, vivir y disfrutar a cada instante de esta maravillosa vida.

A mis padres **Manuel Barrera A.** y **María Guadalupe Andrade A.** por su apoyo, consejos, tiempo, amistad, guía y paciencia a lo largo de estos años de vida.

A mis hermanos **María Guadalupe, José, Lucila** y **Antonio** por su tiempo, amistad, consejos, y cada instante que hemos compartido juntos.

A mis familiares que me han dado su voto de confianza y que han creído en mí para que continúe con mi camino y no me detenga en ningún momento.

A mis amigos que me ha brindado la vida en esta etapa de mi desarrollo profesional y personal como son:

Benjamín, Señora Otilia, Señor Hilario, Señora Irene, Señora Margarita, Angélica, Guadalupe S., Guadalupe, María del Refugio (cuquis), Irina, Leonel, Daniel, Miguel Ángel, Paulina, Jorge Luis, Naschielli, Elizabeth, Eliana, Diana, Karla, Sonia, Lucia, María del Refugio (prima), Demetrio, Ángel, Herlem, Rodrigo, Ulises, Fernando, Teresa, Karla, Alfredo, Estrella, Susana, Israel, Brenda, Fernando...

No camines detrás de mí, quizá no te lleve. No camines delante de mí, quizá no te siga. Camina a mi lado y comparte tu amistad conmigo.

*Hacer un amigo es una gracia, tener un amigo es un don, conservar un amigo es una virtud, **ser su amigo es un honor.***



Índice de contenido

	Página
Resumen	11
Abstract	12
Capítulo I	13
Problemática	13
1.1 Introducción	13
1.2 Objetivos	14
1.3 Alcances	14
Capítulo II	15
Fundamentos teóricos	15
2.1 Contaminación ambiental	15
2.2 Métodos de oxidación avanzada	15
2.2.1 Reacciones de Fenton y foto-Fenton	17
2.2.2 Fotocatálisis heterogénea	20
2.3 Radiación electromagnética como energía de activación del fotocatalizador	24
2.3.1 Lámparas fluorescentes	25
2.4 Preparación de los catalizadores	25
2.4.1 Proceso sol-gel	26
2.4.2 Inserción	28
2.5 Colorantes	28
2.5.1 Anaranjado de metilo (AM)	29
Capítulo III	30
Metodología	30
3.1 Reactivos y materiales	30
3.2 Equipos	30
3.3 Procedimiento para la preparación de los catalizadores	31
3.3.1 Impregnación de hierro en los soportes de sílice	31
3.3.2 Impregnación de dióxido de titanio en los soportes sílice	31
3.3.3 Preparación de los materiales por el método sol-gel	32
3.4 Diseño experimental	32
3.4.1 Materiales con diferente sustrato	32
3.4.2 Materiales con TiO ₂ Degussa P25 (TP25)	33
3.5 Fuentes de luz para la caracterización fotocatalítica de los materiales	33
3.6 Esquema experimental	36
3.7 Procedimiento experimental	36
3.8 Análisis de muestras	38
3.9 Curvas de calibración	39
3.10 Análisis estadístico	41
Capítulo IV	42
Resultados y discusión	42



4.1	Caracterización de las lámparas	42
4.2	Caracterización física y óptica de los materiales	43
4.2.1	Materiales con diferente sustrato	43
a)	Difracción de rayos X	43
b)	Análisis de espectroscopía vibracional IR	44
c)	Análisis de los espectros de reflectancia difusa	45
d)	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de los fotocatalizadores soportados en los dos diferentes sustratos	46
4.2.2	Materiales con TiO ₂ Degussa P25	48
a)	Patrones de difracción de rayos X	48
b)	Espectroscopía vibracional IR	49
c)	Análisis de los espectros de reflectancia difusa	49
d)	Isotermas de adsorción aparente de los diferentes fotocatalizadores	50
e)	Fotos de los diferentes fotocatalizadores empleando un microscopio óptico	53
4.3	Evaluación del desempeño fotocatalítico de los fotocatalizadores sintetizados	54
4.3.1	Materiales calcinados	54
4.3.1.1	Soporte de sílice pirogénica, SP	55
4.3.1.2	Soporte de sílice cromatográfica, SC	57
4.3.1.3	Caracterización en fase homogénea	61
a)	Fuente de luz UV-A	61
b)	Fuente de luz visible	62
4.3.2	Materiales con TiO ₂ Degussa P25	64
4.3.2.1	TiO ₂ Degussa P25	64
4.3.2.2	TiO ₂ Degussa P25 impregnado con hierro (FT(P25))	65
4.3.2.3	TiO ₂ Degussa P25 soportado en una matriz de sílice (T(P25)/SP)	66
4.3.2.4	TiO ₂ Degussa P25 soportado en una matriz de sílice e impregnado con hierro (FT(P25)/SP)	67
4.4	Vida media de los catalizadores	68
4.5	Desorción de hierro de los materiales	69
4.6	Consumo de peróxido de hidrógeno	70
4.7	Cálculo <i>grosso modo</i> de los costos de los diferentes fotocatalizadores	71
4.8	Discusión final	73
Capítulo V	Conclusiones y recomendaciones	76
5.1	Conclusiones	76



	5.2 Recomendaciones	77
Anexo I	Materiales sin calcinar	78
Anexo II	Estabilización y disposición controlada de los residuos generados en esta investigación	81
Bibliografía		82



Índice de figuras

Fig. 2.1	Diagrama de especies de Fe (III) en solución en función del valor del pH (Gallard y col., 1999).	19
Fig. 2.2	Diagrama energético de un semiconductor durante el proceso de foto-excitación	20
Fig.2.3	Estructuras cristalinas del dióxido de titanio (a) Anatasa y (b) Rutilo (Rubiano, 2004)	22
Fig. 2.4	Estructura tridimensional del dióxido de silicio, SiO ₂ (González y col., 2000)	24
Fig. 2.5	Estructura del gel de sílice	24
Fig. 2.6	Estructura química del anaranjado de metilo	29
Fig. 3.1	Esquema experimental	36
Fig. 3.2	Curva de calibración para anaranjado de metilo a pH =7.0	39
Fig. 3.3	Curva de calibración de anaranjado de metilo a pH = 3.0	40
Fig. 3.4	Curva de calibración de hierro	41
Fig. 4.1	Espectros de las lámparas de luz negra y de luz blanca	42
Fig. 4.2	Transmitancia del acrílico	42
Fig. 4.3	Espectro de la lámpara de luz blanca con filtro de acrílico	42
Fig. 4.4	Patrones de difracción de rayos X para los fotocatalizadores, empleando como soporte SP	44
Fig. 4.5	Espectros FT-IR de los diferentes fotocatalizadores, empleando como soporte SP	44
Fig. 4.6	Espectros de reflectancia difusa para los fotocatalizadores soportados en SP	46
Fig. 4.7	Espectros de reflectancia difusa para los fotocatalizadores soportados en SC	46
Fig. 4.8	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para los materiales soportados en SP	47
Fig. 4.9	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para los materiales soportados en SC	48
Fig. 4.10	Patrones de difracción de rayos X de los materiales con TiO ₂ Degussa P25	48
Fig. 4.11	Espectros FT-IR de los fotocatalizadores empleando Degussa P25 y SP de 900-1600 cm ⁻¹	49
Fig. 4.12	Espectros FT-IR de los fotocatalizadores empleando Degussa P25 y SP de 400-900 cm ⁻¹	49
Fig. 4.13	Espectros de reflectancia difusa de los materiales con TiO ₂ Degussa P25	49
Fig. 4.14	Isotermas de adsorción aparente de los diferentes fotocatalizadores soportados en SP a 28°C	52
Fig. 4.15	Imágenes de los diferentes fotocatalizadores a 40X	53
Fig. 4.16	Espectros de decoloración del AM durante el proceso de reacción	54
Fig. 4.17	Efectos sinérgicos en los fotocatalizadores compuestos	57
Fig. 4.18	Perfiles de decoloración de AM de los fotocatalizadores soportados en SP a 550°C bajo luz UV-A	58
Fig. 4.19	Perfiles de decoloración de AM de los fotocatalizadores soportados en SC a 550°C bajo luz UV-A	58
Fig. 4.20	Efectos sinérgicos de los materiales compuestos bajo iluminación visible	59
Fig. 4.21	Perfiles de decoloración de AM de los fotocatalizadores soportados en SP a 550°C bajo luz visible	60
Fig. 4.22	Perfiles de decoloración de AM de los fotocatalizadores soportados en SC a 550°C bajo luz visible	61



Fig. 4.23	Perfiles de decoloración de AM de los catalizadores soportados en SP en fase homogénea a 550°C bajo luz UV-A	62
Fig. 4.24	Perfiles de decoloración de AM de los catalizadores soportados en SC en fase homogénea a 550°C bajo luz UV-A	63
Fig. 4.25	Perfiles de decoloración de AM de los catalizadores soportados en SP en fase homogénea a 550°C bajo luz visible	63
Fig. 4.26	Perfiles de decoloración de AM de los catalizadores soportados en SC en fase homogénea a 550°C bajo luz visible	63
Fig. 4.27	Perfiles de decoloración de AM para el fotocatalizador de dióxido de titanio (Degussa P25) a 550°C en presencia de dos fuentes de luz	64
Fig. 4.28	Perfiles de decoloración de AM para el fotocatalizador de dióxido de titanio (Degussa P25) impregnado con hierro a 550°C en presencia de dos fuentes de luz	66
Fig. 4.29	Perfiles de decoloración de AM para el fotocatalizador de dióxido de titanio (Degussa P25) soportado en una matriz de sílice en presencia de dos fuentes de luz	67
Fig. 4.30	Perfiles de decoloración de AM para el fotocatalizador de dióxido de titanio (Degussa P25) soportado en sílice e impregnado con hierro en presencia de dos fuentes de luz	68
Fig. 4.31	Perfiles de decoloración de AM para los diferentes fotocatalizadores estudiando la vida media de cada uno de ellos bajo luz UV-A	69
Fig.4.32	Desorción de hierro de los diferentes fotocatalizadores bajo luz UV-A	70
Fig.4.33	Desorción de hierro de los diferentes fotocatalizadores bajo luz visible	70
Fig.4.34	Consumo de peróxido de hidrógeno para los diferentes fotocatalizadores	71
Fig.I.1	Perfiles de decoloración de AM de los fotocatalizadores soportados en SP a 120°C bajo luz UV-A	79
Fig.I.2	Perfiles de decoloración de AM de los fotocatalizadores soportados en SC a 120°C bajo luz UV-A	80
Fig.I.3	Perfiles de decoloración de AM de los fotocatalizadores soportados en SP a 120°C bajo luz visible	80
Fig.I.4	Perfiles de decoloración de AM de los fotocatalizadores soportados en SC a 120°C bajo luz visible	80

Índice de tablas

Tabla 2.1	Principales procesos avanzados de oxidación (Legrini y col., 1993)	17
Tabla 2.2	Semiconductores utilizados como catalizadores en procesos fotocatalíticos	21
Tabla3.1	Reactivos empleados en el desarrollo experimental	30
Tabla 3.2	Etiquetas para los diferentes materiales	33
Tabla 3.3	Diseño experimental para los materiales con hierro y titanio soportados en una matriz de sílice	34
Tabla 3.4	Diseño experimental para los materiales impregnados con TiO ₂ Degussa P25 y hierro	35
Tabla 4.1	Datos de área superficial BET, diámetro de poro y volumen de poro para los diferentes foto-catalizadores soportados en sílice cromatográfica y pirogénica	47
Tabla 4.2	Parámetros encontrados de las isothermas de adsorción aparente de los diferentes fotocatalizadores soportados en SP	51



Tabla 4.3	Parámetros encontrados en las isotermas de adsorción aparente para los diferentes catalizadores empleando como fuente de titanio Degussa P25	51
Tabla 4.4	Constantes cinéticas de la ecuación de Langmuir para los diferentes fotocatalizadores	52
Tabla 4.5	Costo de los diferentes catalizadores sintetizados	73
Tabla 4.6	Datos de eficiencia de decoloración obtenidos en esta investigación para los materiales con hierro y titanio soportados en una matriz de sílice y con el control de titanio de Degussa P25	74

Nomenclatura

AM	Colorante azoico anaranjado de metilo
BET	Brunauer-Emmett-Teller (1938)
BTEX	Benceno, Tolueno, metilbenceno y xileno
DQO	Demanda química de oxígeno
F	Hierro impregnado
FSC	Sílice cromatográfica impregnada con hierro
FSP	Sílice pirogénica impregnada con hierro
FTIR	Equipo de infrarrojo por transformada de Fourier, por sus siglas en inglés
FT(P25)	Dióxido de titanio Degussa P25 impregnado con hierro
FT(P25)SP	Dióxido de titanio Degussa P25 soportado en SP y dopado con hierro
FTSC	Fotocatalizador de hierro y titanio sintetizado por el método sol-gel soportado en SC
FTSP	Fotocatalizador de hierro y titanio sintetizado por el método sol-gel soportado en SP
IR	Siglas para la región infrarroja
nm	Nanometro
PAO	Procesos de oxidación avanzada
SC	Sílice cromatográfica
SP	Sílice pirogénica
T	Fotocatalizador de titanio
TFSC	Fotocatalizador de hierro y titanio sintetizado por el método de inserción soportado en SC
TFSP	Fotocatalizador de hierro y titanio sintetizado por el método de inserción soportado en SP
T(P25)	Dióxido de titanio comercial Degussa P25
T(P25)SP	Dióxido de titanio Degussa P25 soportado en SP
TSC	Sílice cromatográfica impregnada con titanio
TSP	Sílice pirogénica impregnada con titanio
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
UV	Siglas para la región ultravioleta
UV-A	Siglas para la región A de luz ultravioleta
UV-Vis	Región ultravioleta y visible de la luz
Vis	Región visible del espectro solar

Letras y letras griegas

C_{eq} Ec. 4.2	Concentración en el equilibrio del colorante en el catalizador
------------------------------------	--



K Ec. 4.1	coeficiente de absorción
R Ec. 4.1	Reflectancia difusa
R_∞ Ec. 4.1	es la función de remisión de la ecuación de Kubelka Munk
S Ec. 4.1	coeficiente de dispersión
Γ	la cantidad de colorante adsorbido (miligramo) por miligramo de catalizador, mgmg^{-1}
λ	Longitud de onda, nanometros
μ	Media de los valores de una muestra
η	Frecuencia, cm^{-1}
σ	Desviación estándar



Resumen

En las naciones industrializadas se incrementa el número de contaminantes presentes en el agua como consecuencia de las diversas actividades humanas. Entre los contaminantes generados se tienen a los metales pesados, compuestos orgánicos tóxicos, colorantes, etc. Se ha descubierto que los métodos convencionales de desinfección y purificación del agua pueden ocasionar problemas, ya que estos métodos son química y energéticamente intensivos. Por tal motivo han surgido nuevos métodos para eliminar este tipo de compuestos. Estos métodos son referidos generalmente como procesos avanzados de oxidación, PAO (*AOP*, por sus siglas en inglés). Estos procesos tienen la ventaja que pueden emplear como fuente de iluminación la radiación solar por lo que, son atractivos desde el punto de vista económico-ambiental y usan catalizadores conocidos como fotocatalizadores. El objetivo general del proyecto de investigación es evaluar la eficiencia de depuración de aguas contaminadas con una sustancia modelo tóxica o difícil de degradar usando materiales de dióxido de titanio impregnados con hierro, preparados y caracterizados para su empleo como catalizadores. Los fotocatalizadores de dióxido de titanio fueron impregnados con hierro y soportados en una matriz de sílice, $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Se compararon dos matrices de sílice, cromatográfica (SC) y pirogénica (SP), FTSC y FTSP. Para la síntesis de los materiales compuestos $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ se empleó el método sol-gel e inserción. Se realizaron diferentes mediciones para la caracterización física y óptica de los materiales a 550°C , tales como difracción de rayos X, espectroscopía vibracional IR y óptica UV-Vis-IR-Cercano en modo de espectroscopía de reflectancia difusa y área superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET). Se analizó la actividad fotocatalítica de todos los materiales, empleando como contaminante modelo al anaranjado de metilo, un colorante azo muy poco biodegradable, en disolución acuosa (20 mgL^{-1}), a un valor de pH de 3.0, logrado adicionando ácido nítrico. Para la caracterización catalítica se usaron dos fuentes de iluminación UV-A y visible. El proceso de decoloración se llevó a cabo en un reactor cilíndrico de tipo intermitente (*batch*, en inglés), en presencia de un agente oxidante (peróxido de hidrógeno al 30% masa). Se estudió el proceso de desorción de hierro de los materiales, así como el consumo de peróxido de hidrógeno. Adicionalmente, los resultados fueron comparados con el fotocatalizador comercial TiO_2 “Degussa P25”, con el objetivo de probar la eficacia de los fotocatalizadores en la decoloración total de la solución del colorante. El material de dióxido de titanio dopado con hierro soportado en una matriz de sílice presenta una diferencia de 30 minutos de reacción para eliminar el 100% de color del sistema con el material de tetraisopropóxido de titanio (90 vs 120 min) con luz UV-A. En presencia de luz visible, el material Degussa P25, usado como control, presentó el 100% de remoción de color del AM en un tiempo más corto (210 vs 255 min). Se hizo un análisis de costos a escala de laboratorio para discriminar entre los materiales sintetizados. Aunque parecería que el material FTSP, que fue el que mostró el mejor desempeño con luz visible, tiene un costo equivalente al material de importación de Degussa (\$170 versus \$167, ambos por 10g), por un lado permitiría evitar la dependencia de otro país y, por el otro, en realidad al material de importación debe sumársele el costo de su separación del efluente tratado (su tamaño de partícula no le permite sedimentar fácilmente). En el caso del material probado, FTSP, éste precipita sin problemas al quitar la agitación y el efluente puede decantarse totalmente clarificado.

Palabras clave: Preparación, caracterización de materiales, dióxido de titanio, impregnación con hierro (TiO_2/Fe), sílice, anaranjado de metilo, disolución acuosa



Abstract

In the industrial nations, there is an increase of the number of the pollutants present in the water as a result of human activities. Among these contaminants heavy metals, toxic organic compounds, dyes, etc. are the most important. It has been found that the conventional methods of disinfection and purification of water can cause problems, since these methods are chemical and energetically intensive. For this reason there are new methods to eliminate these compounds. These methods are generally referred to as advanced oxidation processes, AOP. These processes have the advantage that they can use solar radiation as their energy source. Therefore, they are attractive from the economic and environmental points of view. The substances used are known as photocatalysts. The overall objective of this research project is to evaluate the purification efficiency of water containing a toxic model substance using titanium dioxide doped with iron as catalyst, studying its preparation and characterization Fe/TiO₂/SiO₂. The materials impregnated with iron (F) and titanium dioxide (T) and were supported in two silica matrices, fumed silica (SP) and silica gel (SC), FTSP and FTSC. For the synthesis of Fe/TiO₂/SiO₂ materials the sol-gel method was used. Different analytical methods were carried out for physical characterization of synthesized materials such as X-ray diffraction, IR vibrational spectroscopy, and optical-UV-Vis-Near IR diffuse reflectance spectroscopy mode, and BET surface area. Photocatalytic activity was tested for all materials using as a model compound, methyl orange dye, a very poorly biodegradable azo dye, in a water solution (20 mg L⁻¹) at a pH value of 3, obtained using nitric acid. Two light sources were used for the catalytic characterization, visible light and UV-A. Decoloration process was performed in a batch cylindrical reactor, in the presence of an oxidizing agent (hydrogen peroxide, 30% mass). The process for iron desorption from materials was analyzed and the consumption of hydrogen peroxide was evaluated. Additionally, the results were compared with a commercial photo-catalyst, TiO₂ Degussa P25, to compare the effectiveness of photocatalysts for the total elimination of the color of the dye solution. The titanium dioxide material doped with iron supported on a silica matrix, FTSP, has a difference of 30 minutes of reaction time to achieve a 100% of elimination of the color compared with the system using titanium tetraisopropoxide material (90 vs 120 min) with UV-A source of light. In the presence of visible light, the *Degussa material*, used as control, showed a 100% of elimination of color of the AM in a shorter time (210 vs 255 min). There was a cost analysis on a laboratory scale to discriminate between the synthesized materials. While it appears that the FTSP material, which was the one that showed the best performance with visible light source, has an equivalent cost to import material Degussa (170 versus 167 Mexican pesos/10g), the use of the materials synthesized in the laboratory may prevent the dependence of another country. They are also more adequate because of the Degussa material needs additional costs associated to its separation from the effluent (due to its particles size, the Degussa material does not settle easily). The FTSP material precipitates easily after agitation is stopped and the effluent can be obtained perfectly clarified.

Key Words: Materials preparation, characterization, titanium dioxide, impregnation with iron (TiO₂/Fe), silica, methyl orange, aqueous solutions



Capítulo I

Problemática

1.1 Introducción

El problema de la contaminación del agua ha crecido a través de los años, por lo que se han desarrollado investigaciones dirigidas a nuevos métodos para su purificación con menores costos y consumos de energía.

Se estima que una quinta parte de la población mundial sufre escasez del vital líquido y cinco millones de personas mueren cada año por beber agua contaminada. En México, esta problemática se acentúa al ser el onceavo país con más población en el mundo (113.09 millones de personas a 2010). De acuerdo con la Comisión Nacional del Agua el 60.7% del agua superficial y el 46.3% del agua subterránea están severamente contaminadas, clasificando al agua superficial del Valle de México como excesivamente contaminada (Comisión Nacional del Agua, 2004).

En las naciones industrializadas crece el número de contaminantes presentes en el agua, como consecuencia de las actividades humanas. Entre estos contaminantes se tienen metales pesados, compuestos orgánicos tóxicos, colorantes, etc. Se ha descubierto que los métodos convencionales de desinfección y descontaminación del agua pueden ocasionar problemas, ya que estos métodos son química y energéticamente intensivos. Además, los tratamientos químicamente intensivos muchas veces involucran compuestos inorgánicos como el amoníaco, los compuestos clorados, el hidróxido de sodio, el ozono, el permanganato, el aluminio, las sales ferrosas, entre otros, como ayuda para la coagulación o filtración, el control químico contra la corrosión que, al igual que los residuos resultantes de los tratamientos, pueden traer problemas de contaminación y la salinización de aguas dulces.

Actualmente, de manera continua y de forma creciente, el agua se puede encontrar contaminada por compuestos no biodegradables o tóxicos, los cuales son difíciles de eliminar aplicando un tratamiento convencional. Por tal motivo han surgido nuevos métodos para eliminar este tipo de compuestos. Estos métodos son referidos generalmente como procesos avanzados de oxidación, PAO (*AOP*, por sus siglas en inglés). En estos procesos, los radicales hidroxilo reaccionan con el contaminante y lo pueden transformar en un compuesto inofensivo para el ambiente. Los PAO involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, principalmente el radical hidroxilo, el cual puede ser generado por medios fotoquímicos.

La fotocatalisis con dióxido de titanio y los procesos tipo foto-Fenton pertenecen a los PAO y son empleados en el tratamiento de aguas residuales. Estos procesos tienen la ventaja que pueden usar como fuente de iluminación la radiación solar, por lo que, son atractivos desde el punto de vista económico-ambiental.

Es de vital importancia pensar en la recuperación y reutilización del agua captada directamente de fuentes, como las aguas residuales industriales o municipales. Para ello es necesario dar un tratamiento adecuado al agua contaminada, probando técnicas más eficientes



para eliminar la mayoría de los contaminantes, ya que la sociedad tiene exigencias cada vez más crecientes en lo referente a la calidad del agua.

1.2 Objetivos

El objetivo general del proyecto de investigación es evaluar la eficiencia de depuración de aguas contaminadas con una sustancia modelo tóxica o difícil de degradar empleando materiales de dióxido de titanio impregnados con hierro preparados y caracterizados para su empleo como catalizadores.

A continuación se describen los objetivos particulares:

- ❖ Preparar materiales de óxido de titanio empleando técnicas como sol-gel e inserción.
 - Empleo de la estructura de óxido de titanio con la más alta actividad foto catalítica.
- ❖ Impregnar materiales de óxido de titanio con hierro.
- ❖ Caracterizar físicamente los materiales obtenidos por:
 - Absorción óptica
 - Espectroscopía de IR
 - Espectroscopía de difracción de rayos X
 - Determinación del área superficial por el método Brunauer-Emmett-Teller
- ❖ Caracterizar física y químicamente los materiales obtenidos por
 - Efecto del valor del pH en el equilibrio: adsorción-desorción de hierro de los materiales de TiO_2
 - Curvas adsorción-desorción del compuesto modelo del material Fe / TiO_2
- ❖ Probar los materiales preparados y caracterizados (impregnación de hierro, titanio y ambos en los dos tipos de sílice) en la degradación de un compuesto modelo en solución acuosa, empleando un espectrofotómetro UV-Vis en la determinación del avance de la reacción.

1.3 Alcances

Los alcances de este proyecto de investigación se enuncian a continuación:

- ❖ Estudiar los diferentes parámetros que influyen en la descomposición del componente modelo de sustancias tóxicas o poco biodegradables, el pH para la impregnación (3.0), la concentración de hierro (1%), la concentración de dióxido de titanio (3%, como fuente de titanio tetraisopropóxido de titanio), los precursores de fuente de titanio (TiO_2 Degussa P25, tetraisopropóxido de titanio), manteniendo constante la concentración del agente oxidante, H_2O_2 (42 mM, estabilizado al 30%), el tiempo de irradiación (4 horas) y la concentración del catalizador (2 gL^{-1}), usando soluciones acuosas de un compuesto recalcitrante a concentraciones iniciales constantes y midiendo su estabilidad por la decoloración de la solución buscando alcanzar el 100% de decoloración.



Capítulo II

Fundamentos teóricos

En este capítulo se estudian temas relacionados con la contaminación del agua, se mencionan los procesos para el tratamiento de agua contaminada y se describen las técnicas para la preparación de fotocatalizadores impregnados con hierro y óxidos de titanio soportados en una matriz de sílice.

2.1 Contaminación ambiental

El deterioro ambiental es un problema no resuelto en México y en prácticamente todos los países del mundo. Por ello, es de suma importancia ofrecer soluciones técnicamente viables para este problema. En particular, el problema de la contaminación del agua por sustancias poco biodegradables o recalcitrantes es muy común debido a las diferentes actividades desarrolladas por el hombre. Alrededor del 2% del agua en el planeta es apta para el consumo humano y, de esta cantidad, la mayor parte se encuentra congelada en los polos o en el subsuelo, haciendo que la cantidad de agua disponible sea alrededor del 0.2% (Comisión Nacional del Agua, 2004).

Los principales contaminantes en el agua son residuos de compuestos químicos difíciles de degradar como los plaguicidas, metales pesados, colorantes, herbicidas, petróleo, gasolina, bifenilos policlorados, sustancias tensoactivas, surfactantes, plaguicidas, compuestos alifáticos y aromáticos clorados, entre otros.

Por lo anterior, es urgente el uso consciente y eficiente de este recurso. Además es apremiante que después de usar el agua se le dé un tratamiento para evitar que este recurso se agote y entrar a una crisis del vital líquido, como la que actualmente enfrenta la Ciudad de México y su zona conurbada (Comisión Nacional del Agua, 2004).

En este contexto, la UNAM a través de sus distintas dependencias, como la Facultad de Química (Menéndez-Flores y col., 2004; Orozco-Cerros y col., 2010) y el Instituto de Física (García-M. y col., 2009), entre otras, han hecho un gran esfuerzo para realizar investigaciones en esta dirección y desarrollar propuestas de solución al problema, aplicando diferentes técnicas innovadoras para llevar a cabo el tratamiento de estas aguas residuales que no pueden ser tratadas por métodos convencionales.

2.2 Métodos de oxidación avanzada

Los métodos de oxidación avanzada se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química del contaminante. Implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interactuar con los compuestos orgánicos del medio.

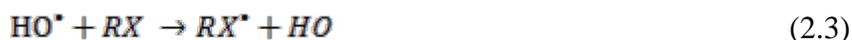
Los procesos o tecnologías avanzadas de oxidación (PAO, TAO) (referidos en inglés como “*Advanced Oxidation Processes, AOP*” o “*Advanced Oxidation Technologies, AOT*”) se pueden llevar a cabo a temperaturas y presiones cercanas a las ambientales (Andreozzi y col.,



1999; Legrini y col., 1993), utilizan muy diversos sistemas de reacción, pero la mayoría de ellos se distinguen por presentar las mismas características químicas.

Los PAO se pueden dividir en procesos no foto-químicos y foto-químicos. En los métodos no fotoquímicos se encuentran: ozonización en medio alcalino, con peróxido de hidrógeno, procesos Fenton, oxidación electroquímica, radiólisis, entre otros. Para los métodos foto-químicos se tienen: oxidación en agua sub y supercrítica, procesos foto-químicos, fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío, ultravioleta con peróxido de hidrógeno, foto-Fenton, fotocatalisis heterogénea, entre otros. Los PAO utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales hidroxilo y se diferencian entre sí por la forma en la que ellos los generan. Los radicales hidroxilo (HO^\bullet) poseen una reactividad muy alta y una baja selectividad, permiten atacar una gran variedad de moléculas orgánicas con constantes de velocidad de reacción normalmente entre 10^6 y $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Farhataziz y Ross, 1997; Hoigné y Bader, 1983).

La oxidación de contaminantes orgánicos por combinación luz ultravioleta y los oxidantes, H_2O_2 , O_3 , implica en la mayoría de los casos la generación y reacción posterior de los radicales hidroxilo. El potencial de oxidación de los compuestos comunes se presenta en las reacciones 2.1 a 2.3:



El radical hidroxilo tiene un tiempo de vida media corto, es un agente oxidante potente, capaz de oxidar los compuestos orgánicos, sobre todo por la sustracción del hidrógeno (Reacción 2.1). Esta reacción genera radicales orgánicos (R^\bullet) (Reacción 2.2) y estos radicales orgánicos reaccionan con el oxígeno molecular disuelto en el agua produciendo radicales peróxido (R-O-O^\bullet). Por último, los radicales peróxido sirven como portadores de radicales libres para la continuación de las reacciones consecutivas de oxidación (Reacción 2.3) (reacciones en cadena), durante las cuales, el sustrato orgánico (C, H, O) puede ser convertido a dióxido de carbono y agua.

La versatilidad de los PAO puede mejorarse por la gran variedad de posibilidades de producir radicales HO^\bullet (Andreozzi y col., 1999; Legrini y col., 1993) permitiendo así una mayor aplicación en problemas muy específicos de tratamiento de aguas residuales y en la solución de problemas de contaminación o para integrarlos a un tren secuencial con los tratamientos biológicos convencionales (Marco y col., 1997).

Sin embargo, para la aplicación de los PAO debe considerarse que algunos de estos procesos requieren de sustancias relativamente costosas como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) u ozono (O_3) y, de allí que resulte obvio que su aplicación debe ser reemplazada, siempre que sea posible, por tratamientos menos costosos, como los biológicos. Es por ello que sólo se recomienda su aplicación en aguas residuales con contenidos de demanda química de oxígeno (DQO) relativamente bajas, ya que si se tienen altos contenidos de compuestos orgánicos se requiere de una mayor cantidad de reactivos de muy alto costo. Los residuos con un gran



contenido de DQO pueden tratarse más eficazmente, dependiendo de la cantidad total de agua, por medio de oxidación húmeda (*wet oxidation*) o incineración (Mishra y col., 1995) que, aunque son muy costosos para grandes volúmenes y grandes concentraciones, es más sencilla su aplicación en comparación con los PAO.

La Tabla 2.1 muestra los principales PAO y el tipo de fuente de iluminación que se necesita para su empleo.

Tabla 2.1 Principales procesos de oxidación avanzada (Legrini y col., 1993)

Tipo de proceso	Región del espectro. ^{a)}
H_2O_2	—
$H_2O_2/h\nu$	UV-C
^{b)} H_2O_2 /catalizador	—
H_2O_2 /catalizador/ $h\nu$	UV-A, visible
O_3	—
$O_3/h\nu$	UV-B
H_2O_2/O_3	—
$H_2O_2/O_3/h\nu$	UV-B
$TiO_2/h\nu$	UV-A, visible
Fotólisis con UV-V	UV-V

a) UV se refiere a la luz ultravioleta y se divide en: UV-A con longitudes de onda entre 315 nm y 400 nm; UV-B de 280 a 315 nm; UV-C (200-280 nm) y a longitudes de onda menores de 190 nm (UV-V, ultravioleta al vacío). Luz visible con longitudes de onda entre 400 nm y 780 nm

b) Los procesos tipo Fenton pertenecen a este grupo

— No se emplea fuente de luz

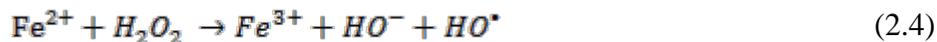
Dentro de los PAO fotoquímicos se ubican a las reacciones tipo foto-Fenton (empleó de luz para activar las especies de hierro y llevar a cabo la formación de radicales hidroxilo) y a la fotocatalísis heterogénea con TiO_2 . Estos procesos fotocatalíticos han mostrado alta eficiencia en la degradación de compuestos altamente recalcitrantes y tóxicos. Esto se debe a la generación de un agente fuertemente oxidante como lo es el radical hidroxilo. El proceso foto-Fenton presenta varias ventajas como: el Fe (II) es abundante y no tóxico, no se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. En el proceso con dióxido de titanio se tienen las ventajas de llevarse a cabo en condiciones ambientales, no requiere agente oxidante costoso ya que puede emplearse oxígeno (O_2), el catalizador no es costoso, ni tóxico y puede activarse con luz UV o visible. Por ello se puede emplear como fuente de iluminación la radiación solar. El TiO_2 tiene la ventaja de poder utilizar radiación solar UV, debido a que la separación entre las bandas de valencia y de conducción es tal (Tabla 2.2) que los fotones con longitud de onda inferior a 387 nm tienen energía suficiente para producir la excitación fotónica del catalizador (Herrmann y col., 1999).

2.2.1 Reacciones de Fenton y foto-Fenton

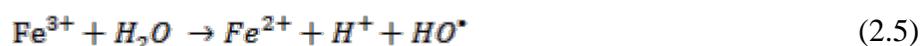
La reacción Fenton (Fenton, 1894; Fenton y Jackson, 1899) es una mezcla de peróxido de hidrógeno y de iones de hierro (II) en solución acuosa, que proporciona una importante fuente



de radicales hidroxilo (Reacción -2.4), bajo condiciones ácidas (pH 2-4). Este reactivo es un poderoso agente oxidante de compuestos orgánicos:



Las velocidades de degradación de compuestos orgánicos aumentan significativamente al complementar el proceso con radiación UV/Visible (Bauer y Fallmann, 1997; Pignatello, 1992; Ruppert y col., 1994), llamándose entonces proceso fotocatalítico homogéneo foto-Fenton. En este caso, el proceso se convierte en catalítico ya que el ión de hierro (II) es oxidado a ión de hierro (III) en la reacción de Fenton (ver Reacción 2.4) y de ión de hierro(III) se reduce de nuevo a ión de hierro (II) por acción de la radiación (Reacción 2.5). Ambas reacciones generan radicales hidroxilo.

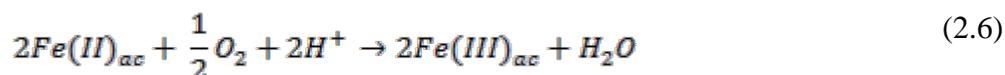


La reacción de Fenton se conoce desde hace más de un siglo, aunque su mecanismo está todavía en discusión (Bossman y col., 1998). Hoy en día, las reacciones tipo Fenton se utilizan para tratar una gran variedad de contaminantes tales como: fenoles, formaldehído, BTEX, plaguicidas, productos químicos, etc. Esta reacción puede ser usada en el tratamiento de aguas residuales, en los suelos contaminados y en los lodos con las acciones siguientes:

- Descomposición de la molécula orgánica del agente contaminante en sustancias inocuas
- Reducción de la toxicidad
- Mejoramiento de la biodegradabilidad
- Reducción de material contaminante cuantificado como demanda bioquímica de oxígeno/demanda química de oxígeno, DBO/DQO
- Descomposición de moléculas orgánicas que den olor y color

Las reacciones tipo Fenton y foto-Fenton son especialmente eficientes y eficaces en condiciones ácidas; siendo necesaria su neutralización para su reutilización. Simultáneamente, la presencia de iones de Fe^{2+} favorecen los procesos de coagulación, provocando la eliminación de contaminantes junto con las partículas coloidales presentes en el medio. Además, ofrece la ventaja de que, en el proceso, los reactivos utilizados como oxidantes se descomponen en productos inocuos, mejorando así la calidad de agua.

El hierro es el metal más usado, con el 95% en masa de la producción mundial de metales, además de ser el elemento de mayor abundancia en la corteza terrestre con cerca de un 4.7% del total de elementos. El hierro se encuentra de manera natural en forma de iones de hierro (II) y de hierro (III). La oxidación al aire del hierro (II) sucede rápidamente en soluciones neutras, pero se inhibe en presencia de ácidos, Reacción 2.6:

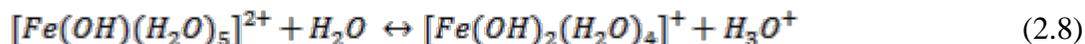


En la soluciones acuosas de sales de hierro (II) con valores de pH bajos, en las cuales no se encuentran presentes otros agentes que formen complejos de hierro(II) se encuentra en forma

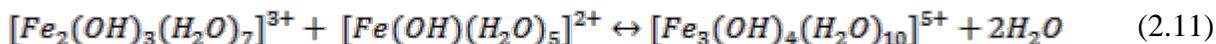
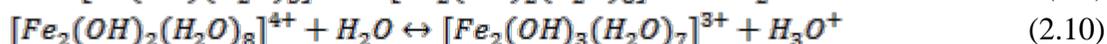
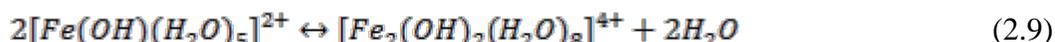


de un ion hexahidratado: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Cotton y Wilkinson, 1985). El oxígeno molecular disuelto en estas soluciones puede oxidar los iones de Fe (II) a iones de Fe (III).

En soluciones ácidas, con valor de pH alrededor de 0, los iones de hierro (III) se encuentran presentes mayoritariamente como $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Sin embargo, a valores del pH por arriba de cero, se forman diferentes especies de Fe (III) en solución según las reacciones señaladas por Walling (1975) (Reacciones 2.7 y 2.8).



A valores de pH entre 3 y 7, las especies (Reacciones 2.7 y 2.8) llevan a cabo las reacciones 2.9-2.11 (Walling, 1975):



Gallard y col. (1999) proponen que el valor del pH influye en la formación de las especies de Fe en solución acuosa. A valores de $\text{pH} < 2$, la especie predominante es $[\text{Fe}^{\text{III}}]^{3+}$, el cual absorbe a una longitud de onda de 290 nm. Para valores de $\text{pH} > 2$, los hidroxicomplejos $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}]^{2+}$ ($\lambda=300$ nm), $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_2]^+$ ($\lambda=300$ nm), $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_2]^{4+}$ ($\lambda=340$ nm) predominan (ver Fig. 2.1). En presencia del agente oxidante H_2O_2 , se forman los complejos $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)]^{2+}$ ($\lambda > 420$ nm) y $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}(\text{HO}_2)]^+$.

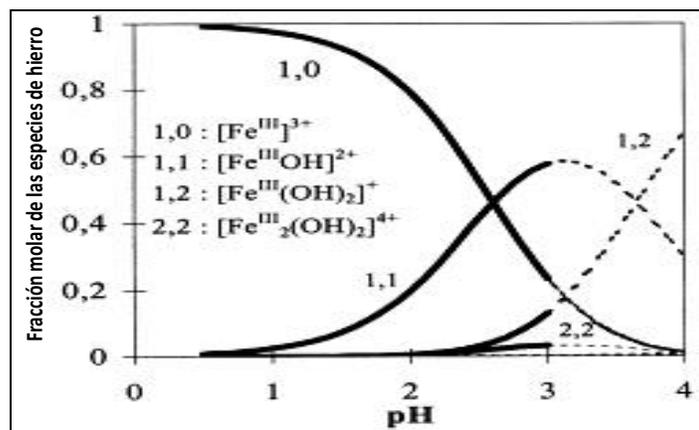


Fig. 2.1. Diagrama de especies de Fe (III) en solución en función del valor del pH (Gallard y col., 1999)



2.2.2 Fotocatálisis heterogénea

Cuando se habla de este tipo de fotocatalisis se hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador sólido semiconductor del tipo calcogenuro (TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , CdS , ZnS , etc.) (Litter y col., 1999).

El proceso de fotocatalisis heterogénea consiste en iluminar al semiconductor con fotones, cuya energía sea igual o mayor a su banda de energía prohibida (E_g) (ver Figura 2.2.). Al absorber un fotón se promueve un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, generando un par de cargas electrón-hueco (e^-h^+) en el seno del semiconductor (Reacción 2.12). El par de cargas puede emigrar eventualmente hacia la superficie del semiconductor y efectuar reacciones de óxido-reducción con las especies adsorbidas sobre la superficie. El flujo neto de electrones en el semiconductor es nulo y el catalizador permanece inalterado. La excitación fotónica del catalizador aparece como el paso inicial de la activación de la totalidad del sistema catalítico.

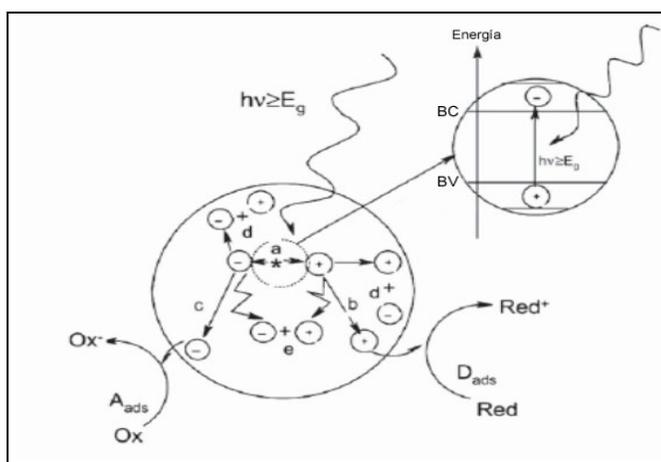
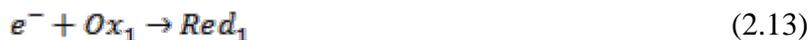


Fig. 2.2 Diagrama energético de un semiconductor durante el proceso de foto-excitación

De acuerdo con el potencial redox (o nivel de energía) del catalizador, un electrón es transferido hacia una molécula aceptora (Ox_1), produciendo una reacción de reducción de la misma (Reacción 2.13); al mismo tiempo, un foto-hueco es transferido hacia una molécula donadora (Red_2), que se oxidará (Reacción 2.14). Cada especie formada reacciona para formar productos intermedios y finales.



Una de las aplicaciones de la fotocatalisis, está en la solución de problemas de interés ambiental, como puede ser la depuración de contaminantes presentes en agua o aire, empleando un semiconductor del tipo calcogenuro y sensible a la luz como catalizador. En este caso se habla de fotocatalisis heterogénea porque las fotorreacciones ocurren en la



superficie del catalizador (en la interfase líquido-sólido o gas-sólido, respectivamente). La fotocatalisis heterogénea permite la degradación e incluso la mineralización de gran variedad de compuestos orgánicos.

En la fotocatalisis heterogénea pueden emplearse diferentes fotocatalizadores. El TiO_2 es el fotocatalizador más utilizado, debido a que es biológica y químicamente inerte, económico, insoluble, foto-estable, altamente estable en medios no muy ácidos o básicos, no tóxico, resistente a la corrosión química y a la foto-corrosión, no selectivo y con alta vida fotocatalítica.

El dióxido de titanio se encuentra comúnmente en una forma negra o de color castaño conocida como rutilo (estructura tetragonal). Las formas naturales que se encuentran menos en la naturaleza son la anatasa (estructura tetragonal) y la broquita (estructura ortorrómbica). Tanto el rutilo como la anatasa puros son de color blanco. En la Figura 2.3 se presentan las estructuras cristalinas de TiO_2 anatasa y rutilo.

En la Tabla 2.2 se presentan los fotocatalizadores más utilizados en fotocatalisis heterogénea.

Tabla 2.2 Semiconductores utilizados como catalizadores en procesos fotocatalíticos (Malato y col., 2009)

Compuesto	E_g (eV)	Longitud de onda correspondiente a la E_g (nm)
TiO_2	3.2	387
BaTiO_3	3.3	375
CdO	2.1	590
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
Fe_2O_3	2.2	565
GaAs	1.4	887
GaP	2.3	540
SnO_2	3.9	318
SrTiO_3	3.4	365
WO_3	2.8	443
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336

El óxido básico negro, FeTiO_3 , se encuentra en forma natural como el mineral llamado ilmenita; ésta es la principal fuente comercial del titanio. El dióxido de titanio rutilo y anatasa se producen industrialmente en grandes cantidades y se utilizan como pigmentos, catalizadores y en la producción de materiales cerámicos. El TiO_2 se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y en ácido fluorhídrico.

El catalizador de dióxido de titanio más utilizado en el proceso de fotocatalisis heterogénea es el comercializado por Degussa conocido como “Degussa P-25”, el cual está constituido por un



70% de anatasa y 30% de rutilo (estados cristalográfico y amorfo, respectivamente) y con un área superficial de unos $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Kirchnerova y col., 2005).

El TiO_2 tiene una banda de energía prohibida (E_g) entre 3.02 a 3.23 eV, que corresponde a una absorción espectral en la región ultravioleta cercano (UV-A). Considerando que en el espectro solar, sólo menos de un 5% del total de la radiación corresponde a la componente UV, aprovecha en forma ineficiente la radiación solar (Wang y col., 1999).

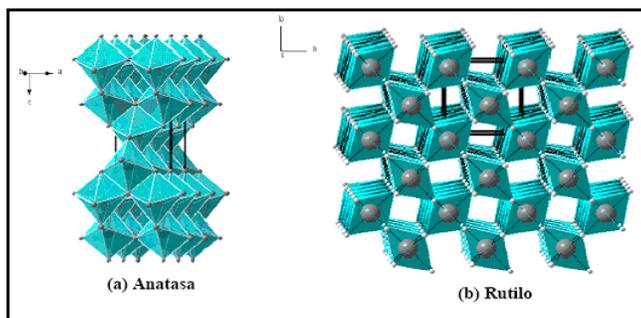


Fig. 2.3 Estructuras cristalinas del dióxido de titanio (a) Anatasa y (b) Rutilo (Rubiano, 2004)

El proceso de fotocatalisis heterogénea es influenciado por la concentración del catalizador (TiO_2), el pH de la solución contaminante (efecto en la carga superficial y en la aglomeración de las partículas del catalizador), la velocidad de agitación del reactor y de la intensidad de iluminación.

El fotocatalizador de TiO_2 ha sido empleado en la degradación de diferentes contaminantes: ciclohexano (Almquist y col., 2001, Hermann y col., 1999, Wang y col., 1999); colorantes naranja ácido 7 (O'Rourke y col., 2010), azul disperso 1 (Saquib y col., 2008), amarillo reactivo 17, rojo reactivo 2 y azul reactivo 4 (Neppolian y col., 2002); compuestos orgánicos 2, 4, 6 trinitrotolueno (Wang y col., 1995), 1, 4 dioxano (Coleman y col., 2007), fenol y ácido benzoico (Vioney y col., 2005); etc.

Al utilizar el material de dióxido de titanio directamente en el medio acuoso forma una suspensión. Debido a los tamaños de partícula pequeños del dióxido de titanio (30-200 nm), se presentan varias desventajas, como la agitación durante la reacción y la separación del catalizador del agua tratada (Pozzo y col., 2000). Algunos sistemas han utilizado centrifugación, filtración, y sedimentación para recuperar el material disperso y suspendido del agua ya tratada. Además, el tiempo necesario para llevar a cabo la separación se incrementa al disminuir el tamaño de partícula, debido a que las partículas tienden a estar suspendidas en el agua y penetran fácilmente a través de los materiales de filtración obstruyendo los filtros o membranas (Malato y col., 2003).

Otra desventaja importante que presenta el dióxido de titanio es el uso de energía UV menor a 385 nm para activarlo. Se ha investigado la forma de desplazar su banda de absorción a la región visible, para poder aprovechar un rango más amplio del espectro solar. Esto se ha podido lograr dopando al dióxido de titanio con un metal para modificar sus propiedades intrínsecas. Este metal incrementa el tiempo de vida de la recombinación del par hueco electrón y modifica la eficiencia de la actividad fotocatalítica al extender la banda de



absorción del catalizador a la región visible (Dvoranová y col., 2002). Esto depende del método de preparación y de las propiedades fisicoquímicas del material. El dióxido de titanio se ha dopado con: Fe (Zhou y col., 2005), Ag (Vamathevan y col., 2002), Ni, (Ghorai y col., 2007), Au (Li y Li, 2002), Cu (Zhang y col., 2010), entre otros metales obteniendo resultados favorables.

Al utilizar el dióxido de titanio dopado con algún metal se presenta la misma problemática, el separar el fotocatalizador del agua tratada. Para dar solución a este problema ha surgido la alternativa de soportar el catalizador en un sustrato.

De acuerdo con los resultados reportados en la literatura, se han empleado una gran variedad de materiales como sustratos para soportar TiO_2 . La selección de estos materiales radica en su costo, en su transparencia a la luz, su resistencia térmica y mecánica. También debe mencionarse que el vidrio de borosilicato es transparente a la radiación UV cercana, por lo que puede usarse con TiO_2 como soporte. Hasta el momento se utilizan una importante variedad de materiales como sustratos para soportar los materiales que se usan como catalizadores, como el dióxido de titanio y hierro. Los distintos materiales de soporte se pueden agrupar en dos grandes grupos: Fotocatalizadores dispersos en una matriz que le sirve de soporte y en forma de recubrimientos, capas o películas.

La idea de un soporte para fotocatálisis debe satisfacer diferentes criterios como son:

1. Que haya una fuerte adherencia entre el catalizador y el soporte
2. Que no haya una disminución de la reactividad del catalizador
3. Que aumente el área superficial
4. Que se mantenga una adsorción fuerte y con afinidad con los contaminantes

Para los diferentes sustratos se tienen trabajos en los cuales se soportó al fotocatalizador en **zeolitas** (Lafjah y col., 2011); **vidrio** (Gelover y col., 2004); **sílice** (Li y col., 2005, Shiraishi y col., 2009), entre otros.

El soporte más estudiado es el dióxido de silicio o sílice, SiO_2 , tanto en la forma de vidrios de distinta clase como directamente la sílice fundida o cuarzo (Pozzo y col., 1997). La selección de estos materiales radica en su costo, en su transparencia a la luz, área superficial, porosidad y estabilidad térmica y mecánica. Los óxidos de titanio soportados sobre sílice tienen mejores propiedades fisicoquímicas que empleando el TiO_2 puro (Bellardita y col., 2010). La superficie hidroxílica de la sílice generalmente actúa como sitios de adsorción-reacción por su característica hidrofílica (Cozzolino y col., 2007). Se utiliza el gel de sílice para soportar óxidos de titanio, debido a que este tipo de sílice tiene una gran área superficial y una alta capacidad adsorbente que es muy importante para incrementar la fotoactividad de las partículas de dióxido de titanio (Chen y Ray, 1998). Se emplea otro tipo de sílice con un tamaño de partícula del orden de nanómetros (sílice pirogénica) presentando resultados muy alentadores, al tener una mayor área superficial (Gude y col., 2008).

El dióxido de silicio, SiO_2 , es el mineral más abundante de la corteza terrestre. Se encuentra comúnmente en la naturaleza como cuarzo, tiene forma granular y porosa. Este compuesto ordenado espacialmente en una red tridimensional se presenta en la Figura 2.4.

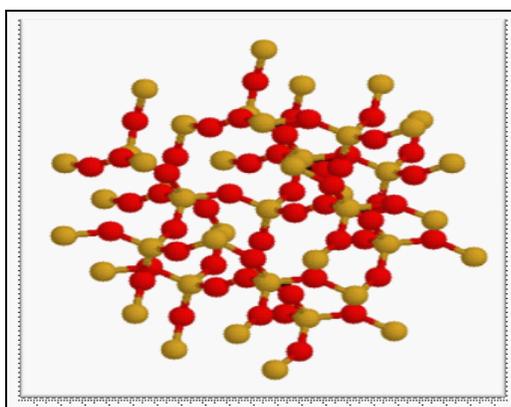


Fig. 2.4 Estructura tridimensional del dióxido de silicio, SiO₂ (González y col., 2000)

Para la preparación de los fotocatalizadores, de esta investigación se emplearon dos fuentes de sílice comercial, sílice pirogénica y cromatográfica.

La sílice pirogénica se produce en una llama, se compone de gotas microscópicas de sílice amorfa fusionada en ramificaciones. El polvo resultante tiene una densidad extremadamente baja y un área superficial alta y es un material no poroso. Tiene un tamaño de partícula de 5 a 50 nm, tiene una superficie de 50 a 600 m² g⁻¹ y una densidad de 2.2 gcm⁻³.

El gel de sílice presenta una forma granular y porosa fabricado sintéticamente a partir de silicato de sodio. A pesar del nombre, el gel de sílice es un sólido. Este gel no es tóxico, ni inflamable ni químicamente reactivo. Su gran porosidad, que le otorga alrededor de 800 m² g⁻¹ de superficie específica, le convierte en un absorbente de agua. Por este motivo se utiliza para reducir la humedad en espacios cerrados; normalmente hasta un 40%. Cuando se ha saturado de agua, el gel se puede regenerar sometándolo a una temperatura de 150°C, durante hora y media. En la Figura 2.5 se puede observar la estructura del gel de sílice.

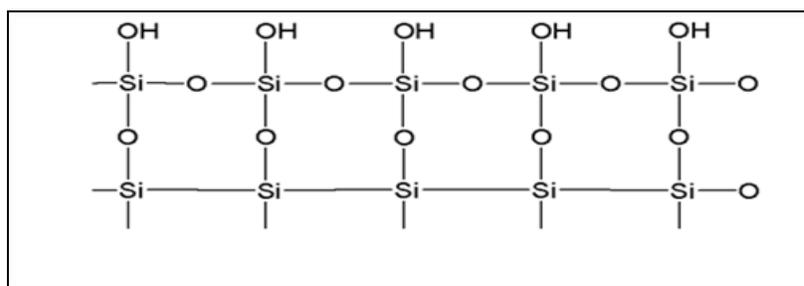


Fig. 2.5 Estructura del gel de sílice

2.3 Radiación electromagnética como energía de activación del fotocatalizador

En los procesos fotocatalíticos, para activar el catalizador es necesaria una fuente de radiación, cuya energía sea mayor o igual a su banda de energía prohibida, E_g . A continuación se describen las fuentes de energía empleadas en los procesos fotocatalíticos.



2.3.1 Lámparas fluorescentes

Las lámparas fluorescentes producen radiación UV a través de la ionización de gas de mercurio a baja presión. Un recubrimiento fosforescente en el interior de los tubos absorbe la radiación UV y la convierte en luz visible. Parte de las longitudes de onda emitidas por el gas de mercurio están en el rango UV-C. La exposición sin protección de la piel y ojos a lámparas de mercurio que no tienen una capa de fósforo de conversión es sumamente peligrosa. La luz obtenida de una lámpara de mercurio se encuentra principalmente en longitudes de onda separadas (“discretas”). Otras fuentes de radiación UV prácticas de espectro más continuo incluyen las lámparas de xenón, lámparas de deuterio, lámparas de mercurio-xenón, lámparas de haluro metálico y lámpara halógena.

El intervalo espectral de la radiación UV está entre 100 y 400 nm. Este espectro se subdivide en tres bandas como sigue:

- Radiación ultravioleta tipo A (UV-A). Su longitud de onda fluctúa entre 320 y 400 nm.
- Radiación ultravioleta tipo B (UV-B). Su longitud de onda fluctúa entre 280 a 320 nm.
- Radiación ultravioleta tipo C (UV-C). Su longitud de onda fluctúa entre 100 y 280 nm y constituye la fracción más energética.

Dentro de las lámparas fluorescentes se encuentran aquellas desionizadas de luz negra. En estas lámparas se usa sólo un tipo de fósforo en lugar de los varios usados en las lámparas fluorescentes normales. También se reemplaza el vidrio claro por uno de color azul-violeta, llamado Cristal de Wood. Por otra parte, las lámparas de luz blanca son lámparas que emiten principalmente en la región visible del espectro. La radiación visible es una de las formas como se desplaza la energía. Las ondas de luz son el resultado de vibraciones de campos eléctricos y magnéticos, y es por esto que son una forma de radiación electromagnética. La luz visible es tan sólo uno de los muchos tipos de radiación electromagnética y ocupa un pequeño rango de la totalidad del espectro electromagnético. Sin embargo, los humanos podemos percibir la luz directamente con los ojos, por el gran interés que tiene para nosotros, se eleva la importancia de esta pequeña ventana en el espectro de rayos electromagnéticos en las investigaciones.

2.4 Preparación de los catalizadores

A continuación se describen los métodos para la preparación de los fotocatalizadores.

Un catalizador es una sustancia química, simple o compuesta, que modifica la velocidad de una reacción química, interviniendo en ella pero sin llegar a formar parte de los productos resultantes de la misma. La mayoría de los catalizadores sólidos son los metales o los óxidos, sulfuros y haloideos de elementos metálicos y semimetálicos. Un catalizador en disolución con los reactivos, o en la misma fase que ellos, se llama catalizador homogéneo y un catalizador que está en una fase distinta de los reactivos se denomina catalizador heterogéneo o de contacto. Estos materiales son capaces de adsorber moléculas de gases o líquidos en sus superficies.



Cuando se diseña un proceso basado en el uso de fotocatalizadores soportados deben considerarse los siguientes aspectos:

- ♦ El área superficial expuesta a la solución es mucho más baja en suspensiones, por lo que se deben garantizar velocidades razonables.
- ♦ El soporte debe ser inerte al medio de reacción.
- ♦ Debe conseguirse una buena adherencia del TiO_2 al soporte; esta condición es crítica en el caso de la purificación de agua, porque la abrasión provocada por el agua en circulación es importante.
- ♦ Como el soporte juega un papel importante, tanto en la estabilidad de la micro estructura y estructura cristalina del TiO_2 , como en los mecanismos de reacción, debe garantizarse que su interacción con el catalizador sea benéfica o, por lo menos, que produzca una disminución mínima de la actividad del catalizador.
- ♦ La estabilidad de la película de catalizador debe ser adecuada como para mantener su actividad aún después de procesar volúmenes importantes de fluido contaminado; así mismo, debe asegurarse que no tienen lugar fenómenos prematuros de envejecimiento o envenenamiento del catalizador.

Para la preparación de TiO_2 soportado sobre SiO_2 pueden emplearse diferentes técnicas como co-precipitación, método sol-gel de impregnación, inserción, intercambio iónico, depósito en fase gas, reacción sólido-sólido, etc. Sin embargo, el proceso sol-gel es de los más utilizados, ya que ofrece grandes ventajas que se detallan a continuación.

2.4.1 Proceso sol-gel

El proceso sol-gel ha tenido auge desde los años 80 del Siglo XX a la fecha, para preparar óxidos inorgánicos de cualquier tipo y para diversas aplicaciones, empezando por vidrios ópticos. El método es muy atractivo porque los materiales se obtienen a baja temperatura y presión atmosférica. Todas sus propiedades estructurales, texturales, electrónicas y morfológicas pueden ser modificadas durante el paso de "sol" a "gel". La alta pureza y homogeneidad son atribuibles a su forma de preparación en sistemas multicomponentes. El proceso sol-gel es una ruta química que permite fabricar materiales amorfos y policristalinos de forma relativamente sencilla. Se pueden obtener nuevos materiales que, por los métodos tradicionales de fabricación, son muy difíciles de obtener, tales como combinaciones de óxidos (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , etc.), además de poder impregnarlos. Su utilidad radica en que se necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales de fabricación de vidrios por fusión.

Un sol es una suspensión coloidal de partículas de sólido en un líquido. Un aerosol es una suspensión coloidal de partículas en un gas y una emulsión son gotas de líquido en otro líquido. Todos estos tipos de coloides pueden ser usados para generar polímeros o partículas de materiales cerámicos.

Por otro lado, el proceso sol-gel es una técnica química húmeda para la fabricación de un material (normalmente un óxido metálico) a partir de una solución química que actúa como precursor de una red integrada (o gel) de cualquiera de las partículas separadas ("discretas") o



polímeros de la red. Los precursores utilizados son alcóxidos y cloruros metálicos, que sufren reacciones de hidrólisis y policondensación para formar un coloide. El resultado es un sistema compuesto de partículas sólidas (tamaño entre 1 a 10 nm) disperso en un disolvente. La formación de un óxido de metal implica conectar a los centros del metal con oxo- (MOM) o hidroxilo- (M-OH-M). Así, el sol evoluciona hacia la formación de un gel como sistema bifásico que contiene tanto una fase líquida como una fase sólida.

La eliminación del líquido residual (disolvente) requiere de un proceso de secado, que suele ser acompañada por una cantidad significativa de densificación. La velocidad a la que el disolvente se puede eliminar está determinada por la distribución de la porosidad en el gel. El método sol-gel es una técnica barata y que permite un control preciso de la composición química del producto. Incluso pequeñas cantidades de dopantes, como los colorantes orgánicos y elementos de tierras raras, pueden ser introducidos en el sol y terminar uniformemente dispersas en el producto final (Brinker y Scherer, 1990).

La técnica de sol-gel aplicada a este caso de las partículas de TiO_2 hace que éstas se generen en el mismo medio dispersante. Como precursores se utilizan principalmente alcóxidos de titanio o en menor medida sales de titanio como TiCl_4 . El proceso de formación de las películas involucra los siguientes pasos:

- ◆ Hidrólisis del precursor con formación de grupos OH terminales.
- ◆ Condensación por formación de uniones $\equiv\text{Ti-O-Ti}\equiv$ con pérdida de agua.
- ◆ Condensación cruzada con formación de polímeros o partículas submicrométricas.
- ◆ Gelificación con formación de una estructura tridimensional.
- ◆ Deshidratación y densificación por calentamiento.

El tamaño de partícula y las características de las películas dependen de las condiciones de síntesis del sol. Los soles poliméricos producen películas más compactas debido a la interpenetración de las unidades poliméricas durante la gelificación y secado. A partir de soles se obtienen películas cuya porosidad depende del grado de agregación de las partículas del sol. Cuanto mayor es la repulsión entre las partículas, menor es la agregación, y durante el secado se empaquetan en forma compacta, generando películas microporosas. Cuando hay poca repulsión entre las partículas, el empaquetamiento en las películas es menos compacto y son más porosas. En lo que respecta a la actividad fotocatalítica de las películas preparadas con uno u otro método, se han informado resultados algo contradictorios; probablemente porque no siempre los experimentos se realizaron en las mismas condiciones y/o porque no se consideraron efectos de limitación de transporte de masa (Pozzo y col., 1997). En general, se acepta que deben conseguirse áreas superficiales lo más grande posible y que la fase más fotoactiva es la anatasa. Sin embargo, tanto el área superficial como la fase presente luego del tratamiento térmico, dependen fuertemente del sustrato.

La mayoría de los procesos de sol-gel se pueden categorizar en tres métodos:

1. Un sol coloidal es preparado y las partículas coloidales (polvo) son precipitadas del sol (usualmente por un cambio de pH). Los polvos resultantes se secan y se procesan usando técnicas de procesamiento cerámico tradicionales.



2. Se prepara un sol, al igual que en el primer método, las partículas se enlazan para formar un gel (en lugar de precipitarse), posteriormente, el gel se seca, para formar una cerámica porosa y se calcina para cristalizar o densificar el material.
3. En este método, el gel se forma por la polimerización de unidades oligoméricas (en lugar de partículas coloidales).

2.4.2 Método de Inserción

El método de inserción consta de las mismas etapas que el método sol-gel. Solo cambia el orden de impregnación de los elementos en el sustrato. En el apartado 2.4.2 fue revisada a detalle cada aspecto del método sol-gel. A grandes rasgos el proceso sol-gel permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. El método sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se extrae del gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material. Para solucionar esto, el material se somete a tratamiento térmico.

2.5 Colorantes

Con la finalidad de estudiar la actividad catalítica de los fotocatalizadores, se empleó un compuesto modelo disuelto en agua. Esto permite caracterizar el proceso de degradación y proponer esquemas de reacción, con relativa facilidad. Como contaminante modelo, se usó el colorante azoico anaranjado de metilo. En esta sección se discuten las principales características de este tipo de colorantes.

Los colorantes azoicos forman parte de una familia de sustancias químicas orgánicas caracterizadas por la presencia de un grupo peculiar que contiene nitrógeno unido a anillos aromáticos. Los colorantes azoicos constituyen el grupo más extenso de todos los colorantes orgánicos disponibles en el mercado. La estructura química de este tipo de colorantes, se caracteriza por la presencia del grupo azo $-N=N-$ como cromóforo, asociados a grupos auxocromo de tipo amino o hidroxilo.

La fabricación de los colorantes azo tiene lugar mediante la diazotación de una arilamina primaria, obteniéndose la sal de diazonio. Para la diazotación, se emplea ácido nitroso, que se obtiene por disolución de nitrito de sodio en agua y posterior adición de ácido clorhídrico. La sal de diazonio se hace reaccionar con una amina aromática o un compuesto alcohólico, con objeto de formar el colorante. Esta reacción denominada de “acoplamiento” o “copulación”, se realiza en medio ácido en el caso de las aminas y en medio básico en el caso de alcoholes.

El grupo azo característico de los colorantes azoicos, es susceptible de reducirse, dando lugar a la formación de aminas aromáticas. Algunas de estas arilaminas aromáticas tienen un potencial cancerígeno demostrable.



Los compuestos que contienen el enlace $-N=N-$ se denominan azoderivados, compuestos azoicos, o azo compuestos. 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, papelería, alimentaria, etc. Por ejemplo, el p-dimetilaminoazobenceno se empleó como colorante en la margarina.

La presencia de otros grupos en el compuesto puede provocar que éste absorba a distintas longitudes de onda (por tanto se obtienen distintos compuestos con distintos colores). También pueden provocar que el compuesto absorba la luz con mayor o menor intensidad. Asimismo, algunos grupos (por ejemplo grupos sulfónicos) sirven para que el compuesto sea soluble en el medio en el que se va a aplicar.

Estos compuestos también se utilizan como indicadores en volumetrías ácido-base. Por ejemplo, el anaranjado de metilo (o naranja de metilo). Según el pH, el anaranjado de metilo puede tener el grupo azo protonado o no, presentando de esta forma diferentes colores según el valor de pH.

2.5.1 Anaranjado de metilo (AM)

Es un colorante azo derivado, con cambio de color de rojo a anaranjado-amarillo entre valores de pH de 3.1 a 4.4. La fórmula molecular de la sal de sodio es $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ y su masa molecular es de $327.34 \text{ g mol}^{-1}$. En la Figura 2.7 se presenta su estructura química. Se empezó a usar como indicador químico en 1878. En la actualidad se registran muchas aplicaciones desde preparaciones farmacéuticas, colorante de teñido al 5% y determinante de la alcalinidad del lodo o fango en procedimientos petroleros. También es llamado heliantina. Se usa en una concentración de una gota al 0.1% por cada 10 mL de disolución.

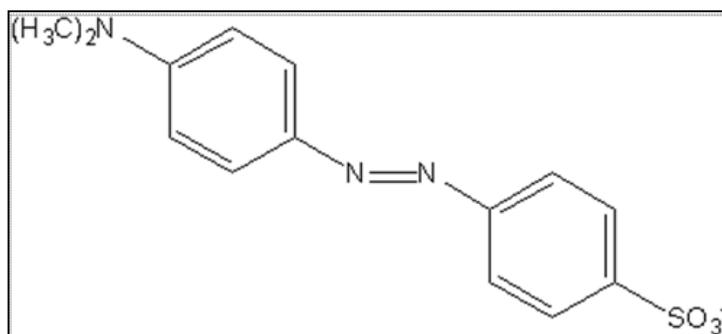


Fig. 2.6 Estructura química del anaranjado de metilo



Capítulo III

Metodología

En este capítulo se realiza una descripción de las técnicas experimentales, equipos utilizados tanto para preparar como para caracterizar los materiales de hierro, dióxido de titanio y una mezcla de ambos.

3.1 Reactivos y materiales

En la Tabla 3.1 se presentan los reactivos analíticos empleados.

Tabla 3.1 Reactivos empleados en el desarrollo experimental.

Reactivo	Formula	Marca	No. catalogo
Sulfato ferroso heptahidratado	[FeSO ₄ .7H ₂ O]	Baker ® ACS	
<i>o</i> -Fenantrolina	C ₁₂ H ₈ N ₂	Aldrich	
Clorhidrato de hidroxilamina	C ₃ H ₈ O ₂ / CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH	Baker ® ACS	2195
Ácido clorhídrico	HCl	Baker ® ACS	6011
Sulfato ferroso amoniacal	[Fe (NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ .6H ₂ O]	Reasol	
Acetato de sodio anhidro	CH ₃ COONa	Baker ® ACS	0259
Ácido acético glacial	CH ₃ COOH	Baker ® ACS	6052
Sílice gel (malla 20-200)	SiO ₂	MERCK	1077341000
Sílice pirogénica	SiO ₂	Aldrich	S5505
Anaranjado de metilo	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	HYCEL S.A. DE C.V.	1024
Nitrato de hierro (III) nonahidratado	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Aldrich	254223
Isopropóxido de titanio (IV) 97%	Ti ₄ (OCH ₃) ₁₆	Aldrich	205273
Alcohol isopropílico	H ₃ C-HCOH-CH ₃	Química Meyer	

3.2 Equipos

- ✓ Espectro de reflectancia difusa UV-Vis- Modelo UV-3101PC. Espectrofotómetro equipado con una esfera de integración para UV-3100/UV-3100 sobre un rango de longitud de onda 190-2500nm.
- ✓ FTIR Espectrofotómetro Bruker Tensor 27
- ✓ DRX Difractómetro Bruker AXS D8, CuK α
- ✓ Espectrofotómetro de doble haz Cintra modelo 5 UV-VIS. Se utiliza para determinar la concentración de anaranjado de metilo, sustancia modelo usada para probar el sistema, y



de hierro (II) en disolución; primeramente se determina la absorbancia óptica de las moléculas

- ✓ Instrumento Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption
- ✓ Microscopio óptico Olympus CH30
- ✓ Centrífuga Eppendorf modelo 5810R
- ✓ Potenciómetro Orion 720A+
- ✓ Vortex Genie-2 modelo G-560
- ✓ Horno Felisa FE-293D
- ✓ Mufla Lindberg

3.3 Procedimiento para la preparación de los catalizadores

La metodología utilizada para la preparación de los catalizadores se inició al seleccionar los dos tipos de soportes: sílice cromatográfica (SC) y pirogénica (SP). Para cada soporte se realizó la impregnación con hierro (Fe/SiO_2), la impregnación con óxidos de titanio ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$), la impregnación empleando el método sol-gel con óxidos de titanio y hierro ($\text{Fe/TiO}_2/\text{SiO}_2$) y empleando el método de inserción (invertir el orden de impregnación de los metales en comparación con el método sol-gel) de hierro y óxidos de titanio ($\text{TiO}_2/\text{Fe/SiO}_2$). Para el caso de estudio se produjeron materiales impregnados con hierro (1% masa), materiales impregnados con titanio (3% en masa), materiales $\text{Fe/TiO}_2/\text{SiO}_2$ por la técnica sol-gel (0.01:0.03:1% en masa) y materiales $\text{TiO}_2/\text{Fe/SiO}_2$ por el método de inserción (0.03:0.01:1% en masa), tanto para sílice pirogénica como para el gel de sílice.

A continuación se detalla la síntesis para cada material.

3.3.1 Impregnación de hierro en los soportes de sílice

En la síntesis se prepararon 10 g de material tanto para la sílice cromatográfica (gel de sílice) como para la sílice pirogénica. El proceso se inició partiendo de una solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, se pesaron 0.9393 g de nitrato férrico nonahidratado y se disolvieron en 66.6 mL de agua destilada (con un valor de pH 3.0). En la solución de nitrato férrico se suspenden los 10 g de sustrato y se mantuvieron en agitación constante durante 4 horas. Después de ese tiempo se detuvo la agitación y se sacó el agitador magnético. Se dejó reposar el material durante una semana. Al cumplirse una semana, el material fue secado en un horno a 120 °C por 12 horas. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y se colocó dentro de un desecador.

3.3.2 Impregnación de dióxido de titanio en los soportes de sílice

Se sintetizaron 10 g de material para cada sustrato (SC y SP). Se preparó una disolución de alcohol isopropílico con tetraisopropóxido de titanio; para ello se midieron 100 mL de alcohol isopropílico se colocaron en un vaso de precipitados y se adicionaron 1.35 mL de tetraisopropóxido de titanio. Al vaso con dicha solución se agregaron 10 g de sílice (SC o SP) se mantuvieron en agitación constante durante 4 horas. Al término de este tiempo se suspendió la agitación y se extrajo el agitador magnético. Se dio una semana a la etapa de envejecimiento del catalizador. Después el catalizador fue secado en un horno a 120°C durante 12 horas, al



cumplir la semana de reposo. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y se colocó dentro de un desecador.

3.3.3 Preparación de los materiales por el método sol-gel

La metodología para la impregnación de óxidos de titanio en la sílice, que después se adicionó el hierro al material, se describe a continuación:

Se preparó una disolución de alcohol isopropílico con tetraisopropóxido de titanio, para ello se midieron 100 mL de alcohol isopropílico en un vaso de precipitados y se le adicionaron 1.35 mL de tetraisopropóxido de titanio, después se agregaron 10 g de sílice (SC o SP) a dicha disolución y se mantuvo en agitación constante. Al finalizar el periodo de impregnación del titanio (4 horas), se adicionaron al sistema 60 mL de una solución de nitrato férrico nonahidratado.

Esta solución se preparó al pesar 0.9393 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y disolviéndolos, en 60 mL de agua destilada (a $\text{pH}=3.0$). La solución de hierro se colocó en una bureta para agregarla lentamente al sistema, para permitir la formación del gel. En el caso, que el material no presentara una consistencia de gel, se ajustaba el valor de pH hasta 8.0 para formarlos. A los materiales se les dio una semana de etapa de envejecimiento. El material se secó en un horno a 120°C , durante 12 horas. Después de cumplir con el tiempo de envejecimiento, se enfrió a temperatura ambiente y se colocó dentro de un desecador.

La metodología para la impregnación de hierro sobre sílice que después se impregnó con titanio se describe a continuación:

La síntesis de este fotocatalizador se inició con la preparación de la solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, para ello se pesaron 0.9393 g de nitrato férrico nonahidratado y se disolvieron en 66.6 mL de agua destilada (con un valor de pH 3.0), en dicha solución se suspendieron 10 g de sílice (SC o SP) se mantuvo en agitación constante. Al término del periodo de impregnación con hierro (4 horas), se adicionaron 35 mL de una disolución de alcohol isopropílico con tetraisopropóxido de titanio (está se preparó midiendo 33.3 mL de alcohol isopropílico adicionándole 1.35 mL de tetraisopropóxido de titanio).

Esta solución se colocó en una bureta y se agregó lentamente al sistema. En el caso de que el material no presentara la consistencia de gel se ajustó el valor de pH hasta 8.0. Se dio una semana a la etapa de envejecimiento del catalizador. Al finalizar este tiempo se secó el material a 120°C durante 12 horas, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se colocó dentro de un desecador.

3.4 Diseño experimental

3.4.1 Materiales con diferente sustrato

Los fotocatalizadores preparados se etiquetaron de acuerdo con la Tabla 3.2, con la finalidad de un manejo de nomenclatura sencilla en el capítulo de resultados y discusión.



Tabla 3.2 Etiquetas para los diferentes materiales.

Material	Nombre completo	Material	Nombre completo
SP	Sílice pirogénica	SC	Sílice cromatográfica
FSP	Sílice pirogénica impregnada con hierro	FSC	Sílice cromatográfica impregnada con hierro
TSP	Sílice pirogénica impregnada con titanio	TSC	Sílice cromatográfica impregnada con titanio
FTSP	Sílice pirogénica método sol-gel	FTSC	Sílice cromatográfica método sol-gel
TFSP	Sílice pirogénica método inserción	TFSC	Sílice cromatográfica método inserción
TP25	TiO ₂ Degussa P25		
TP25/SP	Sílice pirogénica impregnada con TiO ₂ Degussa P25		
F/TP25/SP	TiO ₂ Degussa P25 impregnado con iones de hierro y soportado en una matriz de sílice		

En la Tabla 3.3 se presenta el diseño experimental.

3.4.2 Materiales con TiO₂ Degussa P25 (TP25)

En la Tabla 3.4 se detalla el diseño experimental para los fotocatalizadores que fueron sintetizados empleando como fuente de titanio TiO₂ Degussa P25.

3.5 Fuentes de iluminación para la caracterización fotocatalítica de los materiales

Al inicio de la investigación se llevaron a cabo experimentos siguiendo una metodología ya montada en los laboratorios 301, 302 y 303 del conjunto E de la Facultad de Química, empleando lámparas de filamentos metálicos, las cuales emiten radiación ultravioleta de gran potencia. Este tipo de lámparas generan una gran cantidad de calor, el cual afecta los experimentos (Menéndez-Flores y col., 2004). En el caso de estos experimentos, donde la sustancia modelo es una solución acuosa de anaranjado de metilo (AM), no es deseable que se concentre con el paso del tiempo por la evaporación del agua, si el sistema de enfriamiento no es eficiente. Por otro lado, la toma de muestras se vuelve complicada, ya que se deben emplear sistemas de protección especial para manos y ojos con objeto de evitar daños provocados por la exposición a la radiación UV y solamente se puede llevar a cabo un experimento a la vez. Por estas razones se decidió hacer una modificación al desarrollo experimental, para que el sistema sea más sencillo, seguro y de fácil operación.



Tabla 3.3 Diseño experimental para los materiales con hierro y titanio soportados en una matriz de sílice

Material	Sustrato	Tratamiento térmico (°C)	Fuente de iluminación
Blanco	SP	120	UV-A
			Vis
	SC	550	UV-A
			Vis
	SP	120	UV-A
			Vis
SC	550	UV-A	
		Vis	
F	SP	120	UV-A
			Vis
	SC	550	UV-A
			Vis
	SP	120	UV-A
			Vis
SC	550	UV-A	
		Vis	
T	SP	120	UV-A
			Vis
	SC	550	UV-A
			Vis
	SP	120	UV-A
			Vis
SC	550	UV-A	
		Vis	
FT	SP	120	UV-A
			Vis
	SC	550	UV-A
			Vis
	SP	120	UV-A
			Vis
SC	550	UV-A	
		Vis	
TF	SP	120	UV-A
			Vis
	SC	550	UV-A
			Vis
	SP	120	UV-A
			Vis
SC	550	UV-A	
		Vis	



Tabla 3.4 Diseño experimental para los materiales impregnados con TiO₂ Degussa P25 y con hierro.

Material	Tratamiento térmico (°C)	Agente oxidante (H ₂ O ₂)	Fuente de iluminación
T(P25)	120	✓	UV-A
			Vis
	550	×	UV-A
			Vis
F/T(P25)	120	✓	UV-A
			Vis
	550	×	UV-A
			Vis
T(P25)/SP	120	✓	UV-A
			Vis
	550	✓	UV-A
			Vis
F/T(P25)/SP	120	✓	UV-A
			Vis
	550	✓	UV-A
			Vis

✓ Adición de peróxido de hidrógeno al sistema

× No se adiciona peróxido de hidrógeno al sistema

Esta modificación consiste, en primer término, en el uso de lámparas comerciales de luz negra y blanca para llevar a cabo los experimentos. Estas lámparas proporcionan radiación UV-A (lámpara de luz negra) y radiación UV-Vis (lámpara de luz blanca). Con esta simple modificación se pudieron caracterizar los materiales foto-catalíticamente bajo condiciones de radiación ultravioleta (UV-A), radiación ultravioleta-visible (UV-Vis) y con ayuda de un cilindro de acrílico, se puede filtrar la componente UV-A de la lámpara de luz blanca. Esto permitió tener más información y una mejor caracterización del material para obtener resultados más completos para esta investigación.



Las características de las lámparas son:

- Lámpara de luz blanca (UV-Vis) es un tubo cilíndrico en forma de U, con una potencia de 9 W y es fabricada por la compañía *Lumiaction*.
- Lámpara de luz negra (UV) es un tubo cilíndrico en forma de U, con una potencia de 13 W y es fabricada por la compañía *Lumiaction*.

3.6 Esquema experimental

Para llevar a cabo cada uno de los experimentos fue necesario contar con el equipo y el instrumental suficiente para realizar la caracterización catalítica de los materiales y así obtener resultados reproducibles.

El esquema experimental se muestra en la Figura 3.1. Éste consistió en:

- ❖ Un reactor cilíndrico de tipo intermitente, que se cubrió perfectamente para que estuviera aislado de la radiación del ambiente y así la única fuente de radiación fuera la de la lámpara.
- ❖ Un plancha de agitación para mantener en suspensión al catalizador en la solución acuosa de anaranjado de metilo.
- ❖ Soportes donde se fijaron las lámparas que fueron las fuentes de iluminación para los sistemas que así lo requerían.
- ❖ Lámpara de luz negra y luz blanca como fuentes de luz para los sistemas.

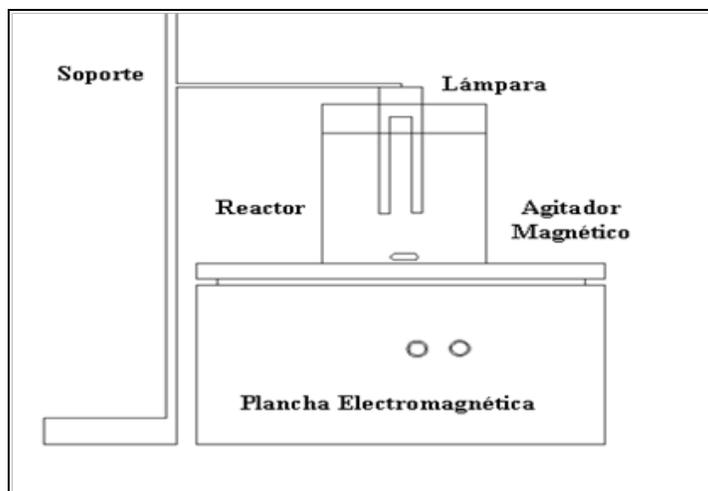


Fig. 3.1 Esquema experimental

3.7 Procedimiento experimental

Para la caracterización catalítica de los diferentes fotocatalizadores sintetizados, en la descomposición de contaminantes recalcitrantes, se empleó como contaminante modelo el colorante anaranjado de metilo en solución acuosa. La decoloración fotocatalítica se llevó a cabo a un valor de pH de 3.0 (ajustado con HNO₃ al 1 y 10% Vol.), en presencia de H₂O₂,



como agente oxidante y bajo una fuente de iluminación (UV-A y Vis). Los materiales fueron tratados térmicamente en aire a 120 y a 550°C. A su vez también se realizaron experimentos para probar la actividad catalítica de los diferentes sustratos (SiO₂), antes y después del tratamiento térmico a 550°C. El procedimiento experimental para la decoloración del anaranjado de metilo consistió de dos etapas. La primera etapa fue la de adsorción y la segunda etapa fue la de reacción, con una duración de 15 y 240 minutos, respectivamente. La concentración de catalizador y del colorante fueron 2.0 gL⁻¹ y 20 mgL⁻¹.

Adsorción del anaranjado de metilo en la superficie del catalizador

Para conocer el comportamiento del colorante en la superficie del catalizador se realizó el siguiente experimento:

Se inició al pesar 1 g de catalizador y se colocó dentro de un reactor que contenía la solución del contaminante modelo de anaranjado de metilo con una concentración de 20 mgL⁻¹ a un pH de 3.0. El sistema se encontraba aislado de las diferentes fuentes de iluminación. Este sistema permaneció en agitación constante. No se empleó ninguna fuente de iluminación debido a que todo el experimento se realizó bajo condiciones de oscuridad. Se tomaron muestras cada 15 minutos hasta completar el tiempo de análisis para cada material. Para los materiales a 120°C se estableció un tiempo de 120 minutos. Para los materiales calcinados el tiempo de seguimiento fue de 180 minutos. Al finalizar esta prueba se tuvo la información suficiente para fijar el tiempo de adsorción para los catalizadores. Esto se realizó con base en los resultados obtenidos en esta prueba.

Metodología empleada para la etapa de adsorción

Esta etapa tenía como fin el alcanzar un equilibrio adsorción-desorción del colorante en la superficie del catalizador y después llevar a cabo la etapa de reacción. El proceso de adsorción se presentó siempre al inicio de todos los sistemas. Éste se iniciaba al medir un volumen de 480 mL de agua destilada con un valor de pH de 3.0. Se colocaba en un reactor cilíndrico de tipo intermitente (batch, en inglés) aislado de los alrededores y se adicionaban 20 mL de una solución de anaranjado de metilo (solución madre a 500 mgL⁻¹).

El sistema se mantenía en agitación constante. Se tomaba una muestra de la disolución del colorante y se analizaba en un espectrofotómetro. Esta lectura era la concentración inicial del compuesto modelo en el sistema. Después se pesaba 1g de catalizador, se adicionaba al reactor y se mantenía en agitación para mantenerlo en suspensión. Para esta etapa no se agregaba el peróxido de hidrógeno, no se encendía la fuente de iluminación y todo se realizaba en condiciones de oscuridad. Se tomaba una muestra a los 15 minutos para evaluar el proceso de adsorción. Para los catalizadores a 120°C se tomaba la muestra a los 15 minutos y para los materiales calcinados se tomaban dos muestras a los 15 y 30 minutos.

Etapas de reacción

En este apartado se analizó la eficiencia depurativa de los diferentes fotocatalizadores, representada por el proceso de decoloración del colorante. Esta etapa tenía lugar después de la



etapa de adsorción. Al tener al catalizador en contacto directo con el anaranjado de metilo, se adicionaban 2 mL del agente oxidante (peróxido de hidrógeno) al reactor y se encendía la fuente de luz (UV-A o Vis). En esta etapa se tomaban muestras cada 15 minutos hasta completar el periodo de reacción de 4 horas. Este periodo de tiempo era el mismo, tanto para los materiales a 120°C, como para los materiales a 550°C.

3.8 Análisis de muestras

Proceso de adsorción

Las muestras del proceso de adsorción se centrifugaban por 5 minutos a 4000 rpm y 22°C, enseguida se midió, su absorbancia en un espectrofotómetro. Con dichos valores se calculó el valor de la concentración del colorante en disolución, empleando la curva de calibración que se presenta en el apartado 3.9 de este trabajo.

En los materiales que presentaban desorción de hierro se analizaba la cantidad de hierro que pasaba del catalizador al medio acuoso. Se empleó la técnica de la *o*-fenantrolina (Método de la Asociación Americana de Salud Pública o APHA por sus siglas en inglés) y, con la curva de calibración para hierro (se presenta en el apartado 3.9 de este trabajo), se puede conocer la concentración de hierro presente en disolución, teniendo entonces, la cantidad de hierro que se desorbía del material.

Proceso de reacción

En la etapa de reacción se tuvieron dos análisis por efectuar, uno de ellos era la decoloración del anaranjado de metilo y el otro era el consumo de peróxido de hidrógeno en el sistema.

Proceso de decoloración del anaranjado de metilo

Para todas las muestras de la etapa de reacción se tuvo el siguiente análisis:

Se iniciaron los análisis al tomar la muestra (5 mL), se pasaba a un tubo tipo Eppendorf. Se centrifugaba durante 5 minutos a 4000 rpm y 22°C y se medía su absorbancia en un espectrofotómetro. Estos pasos se seguían hasta cumplir con el tiempo de reacción (4 horas), que dependía del tipo de fuente de luz y de si al catalizador se le aplicaba un tratamiento térmico.

Análisis del peróxido de hidrógeno

Este análisis se realizó simultáneamente al momento de tomar las muestras para el proceso de decoloración. Se tomaron 5 mL de muestra, se colocaron en un vaso de precipitados, al cual se le agregaron 5 mL de agua destilada y 1 mL de solución ácida de ácido sulfúrico (1:5). Esta muestra se tituló con permanganato de potasio (0.5 N) hasta obtener una coloración lila pálido y se anotó el volumen gastado de permanganato de potasio, para después aplicar un balance de masa y obtener la cantidad de peróxido de hidrógeno presente en el sistema.



Caracterización en fase homogénea

Para evaluar la contribución de la fotocatalisis homogénea en el proceso de decoloración de AM, con los fotocatalizadores FSP, FTSP y TFSP de igual manera con FSC, FTSC y TFSC se efectuó la decoloración de AM con el hierro desorbido de estos catalizadores. La concentración de colorante AM y de H_2O_2 fueron 20 mgL^{-1} y $4.2 \times 10^{-2} \text{ M}$, respectivamente. Para la desorción de hierro, la concentración de catalizador (2 gL^{-1}) se suspendió en un volumen de agua y se mantuvo en agitación por 30 minutos. Transcurrido el tiempo, el catalizador fue separado del sistema, el hierro desorbido de los fotocatalizadores permaneció en disolución. El colorante AM y H_2O_2 se agregaron al reactor, donde se tenía al hierro. Posteriormente, el sistema reactante se expuso a la luz UV-A y comenzó el proceso de decoloración en fase homogénea. Durante el proceso se tomaron muestras en diferentes intervalos de tiempo. Las muestras se analizaron para determinar la remoción de color, el consumo de H_2O_2 y la concentración de hierro en disolución.

3.9 Curvas de calibración

Curvas de calibración del anaranjado de metilo

Para la curva de anaranjado de metilo se preparó una solución de 100 mgL^{-1} a un pH con valor de 7.0. Se tomaron muestras de 0.5, 1.25, 2.5, 5, 7.5, 12.5 mL y a cada una de las muestras se aforó a 25 mL. La absorbancia de las diferentes muestras fue medida a 464 nm, los datos se presentan en la gráfica de la Figura 3.2.

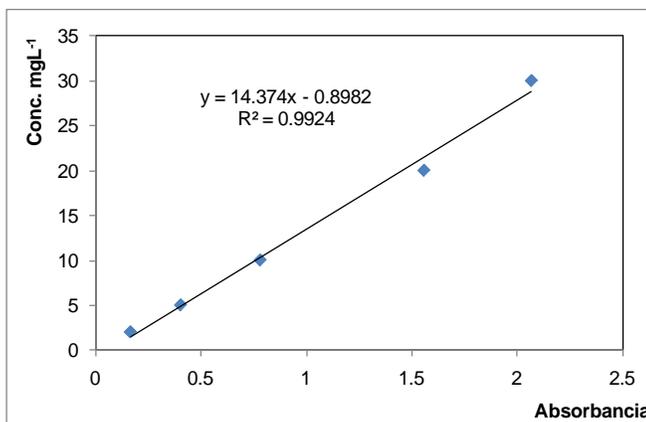


Fig. 3.2 Curva de calibración para anaranjado de metilo a pH 7.0

Para la curva de anaranjado de metilo a pH de 3.0 se preparó una solución de 100 mgL^{-1} a un pH con valor de 3.0 adicionando ácido nítrico al 1 y 10% en volumen. Se tomaron muestras de 0.5, 1.25, 2.5, 5, 7.5, 12.5 mL colocándolas en matraces; posteriormente, se aforó a 25 mL con agua destilada. Se midió la máxima absorbancia de la muestra de AM. Ésta se encontró a 490 nm, al tener la disolución a un pH 3.0 y a esa longitud de onda se midieron cada una de las muestras. Los datos son presentados en la Figura 3.3.

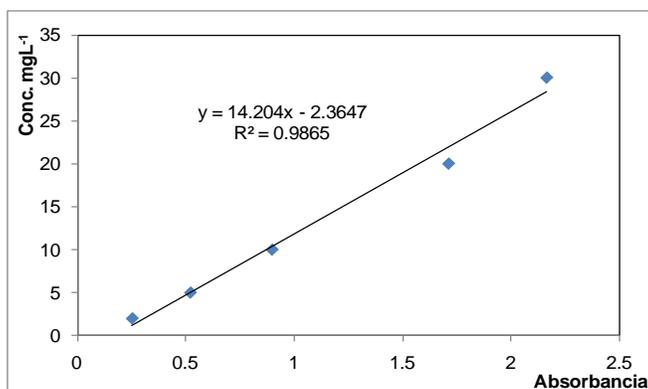


Fig.3.3 Curva de calibración de anaranjado de metilo a pH=3.0

Preparación de la curva de calibración de hierro

Preparación.- Se pesaron 0.14 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que se disolvieron en 50 mL de agua destilada conteniendo 1 mL de H_2SO_4 para mantener un pH ácido. Después se aforó a 200 mL con agua destilada, para obtener una disolución con una concentración de 100 mgL^{-1} de Fe (II).

- Solución de *o*-fenantrolina.- Se disolvió 0.1 g en 80 mL de agua destilada a 80 °C, se enfrió y se aforó a 100 mL con agua destilada.
- Solución de clorhidrato de hidroxilamina.- Se disolvieron 10 g del compuesto en agua destilada y se aforó a 100 mL con agua destilada.
- Solución amortiguadora (*buffer*, en inglés) de acetato.- Se disolvieron 8.3 g de acetato de sodio anhidro, se adicionaron 12 mL de ácido acético, se aforaron a 100 mL con agua destilada

Se tomaron muestras de la solución patrón de hierro y se colocaron en matraces aforados para preparar soluciones de 2, 5, 10, 20, 30 y 50 mgL^{-1} . Se tomaron muestras de 1 mL de cada solución, se colocaron en tubos de ensayo y se aforaron a 10 mL con agua destilada

Se adicionaron los siguientes reactivos en este orden:

- ✓ 1 mL de clorhidrato de hidroxilamina y se agitó el tubo,
- ✓ 5 mL de solución amortiguadora de acetatos y se agitó el tubo,
- ✓ 1 mL de *o*-fenantrolina y se agitó el tubo.
- ✓ Se dejó en reposo de 15 a 20 min.

Después, las muestras se midieron en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 510 nm. Los resultados se presentan en la Figura 3.4.

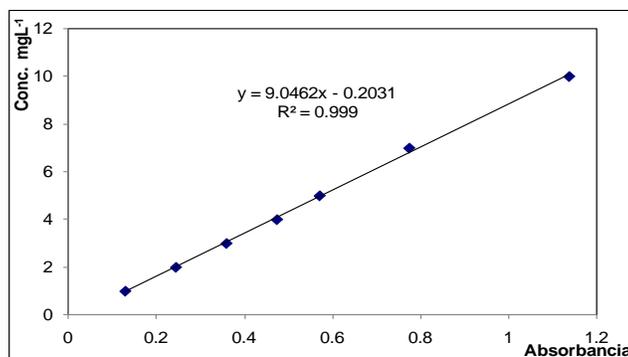


Fig. 3.4 Curva de calibración de hierro

3.10. Análisis estadístico

Para el análisis estadístico de la reproducibilidad de los resultados experimentales, cada experimento se realizó por triplicado. Se emplearon las siguientes expresiones para determinar la desviación: En matemáticas y estadística, la media aritmética (también llamada promedio o simplemente media) de un conjunto finito de números es igual a la suma de todos sus valores dividida entre el número de sumandos.

$$\text{Promedio} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a^i \quad (3.1)$$

La desviación estándar es una medida del grado de dispersión de los datos con respecto al valor promedio. Dicho de otra manera, la desviación estándar es simplemente el "promedio" o variación esperada con respecto a la media aritmética. La desviación típica informa sobre la dispersión de los datos respecto al valor de la media; cuanto mayor sea su valor, más dispersos estarán los datos.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{N}} \quad (3.2)$$



Capítulo IV

Resultados y discusión

4.1 Caracterización de las lámparas

Para activar los diferentes fotocatalizadores fue necesario el uso de una fuente de luz. Para el trabajo se utilizaron dos tipos de lámparas. La lámpara de luz negra (UV), con una potencia 13 W (*Lumiaction*) y la lámpara de luz blanca (UV-Vis), con una potencia de 9 W (*Lumiaction*). La caracterización óptica de las lámparas fue hecha empleando un espectrofotómetro UV-Vis-IR (Shimadzu mod. UV-3101 PC). En la Figura 4.1 se muestran los espectros de las dos lámparas. Como se observa, la lámpara de luz blanca presentó un pico en la región ultravioleta, se necesitó utilizar un cilindro de acrílico para filtrar esta componente. Para ello, antes se determinó la transmitancia del acrílico (Ver Figura 4.2). Al usar el filtro de acrílico en la lámpara de luz blanca, la parte de luz UV emitida por la lámpara es absorbida por el acrílico. Permitiendo solo el paso de luz visible. En la Figura 4.3 se presenta el espectro de la lámpara de luz negra y el espectro de la lámpara de luz blanca con el filtro de acrílico.

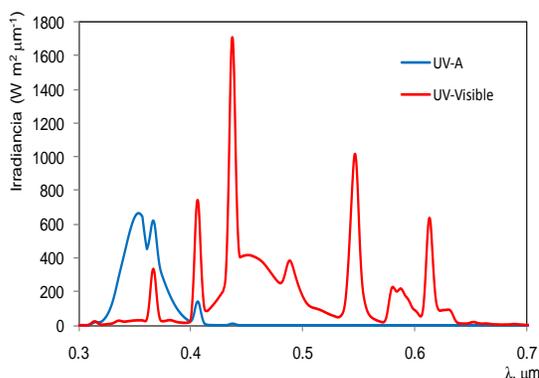


Fig. 4.1 Espectros de las lámparas de luz negra y de luz blanca

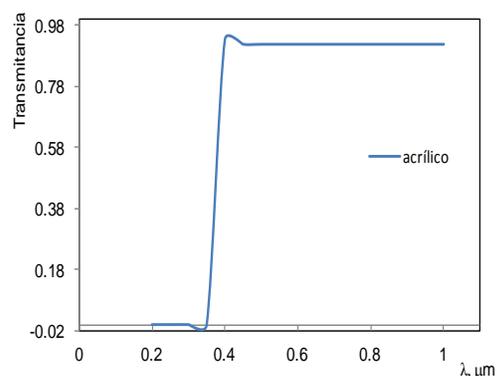


Fig. 4.2 Transmitancia del acrílico

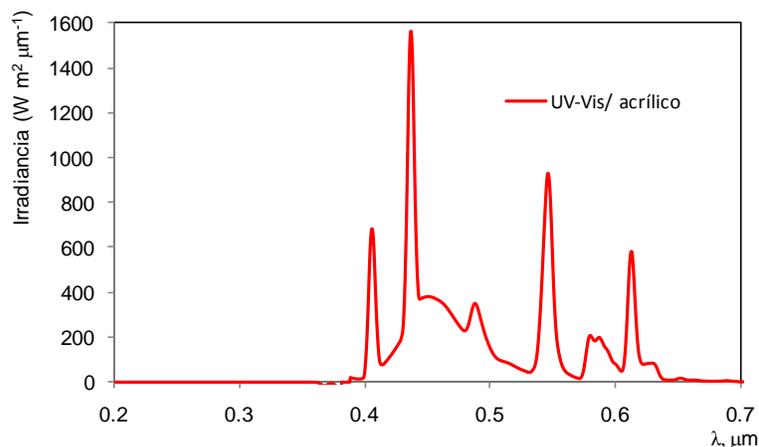




Fig. 4.3 Espectro de la lámpara de luz blanca con filtro de acrílico

4.2 Caracterización física y óptica de los materiales

4.2.1 Materiales con diferente sustrato

La obtención de dióxido de titanio a partir de impregnación se realizó de manera sencilla empleando el tetraisopropóxido de titanio como precursor que se añadió en alcohol, obteniéndose una disolución de titanio que fue soportado en una matriz de sílice. Empleando el método sol-gel se obtuvieron materiales compuestos de titanio soportados en sílice dopados con hierro. Posteriormente, para transformar el TiO_2 amorfo en la fase cristalina anatasa fue necesario usar tratamientos térmicos que conducirán a la formación de cristales de mayor tamaño (Wang y col., 1999). Al tener los fotocatalizadores sintetizados se realizó su caracterización física empleando diferentes técnicas (Difracción de rayos X, espectroscopía vibracional IR, espectroscopía óptica en modo de reflectancia difusa e isoterma de adsorción de N_2 a 77 K) para determinar sus propiedades estructurales y ópticas. Estos análisis se realizaron únicamente para los materiales con tratamiento térmico a 550°C debido a que el aumento de temperatura propicia la aparición de fases cristalinas tanto en titanio como en hierro.

a) Difracción de rayos X

El método de difracción de rayos X de polvo fue capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre la composición de las fases cristalinas presentes en una muestra sólida. Las estructuras cristalinas poseen planos, producidos por ordenamientos repetitivos de átomos, que son capaces de difractar rayos X.

Para caracterizar la estructura cristalina de los materiales se realizaron mediciones de difracción de rayos X de los fotocatalizadores, obteniendo sus diferentes patrones de difracción (ver Figura 4.4). En la Figura 4.4 se presentan solo los catalizadores soportados en sílice pirogénica (SP). En todos los patrones de difracción de rayos X de los materiales, se apreció un solo pico característico de un material amorfo (Hernández y col., 2009). Este material amorfo es la sílice pirogénica (SP). En los diferentes patrones no se presentaron picos correspondientes a fases cristalinas, tanto para titanio como para hierro. Al utilizar concentraciones bajas para titanio y hierro es posible que no se formen fases cristalinas.

Para los fotocatalizadores soportados en sílice cromatográfica (SC) también se realizó la determinación de difracción de rayos X para los materiales. Estos patrones presentaron un pico característico de un material amorfo debido a la sílice (SC) y no presentaron picos característicos de fases cristalinas de titanio o hierro.

Es por ello que no se presentan sus patrones de difracción de rayos X en este apartado, debido a que son iguales o semejantes a los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores soportados en SP.

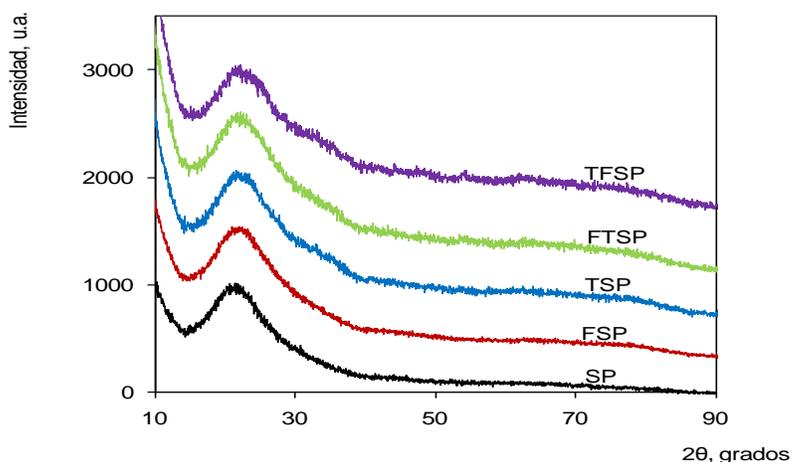


Fig. 4.4 Patrones de difracción de rayos X para los diferentes fotocatalizadores empleando como soporte SP

b) Análisis de espectroscopía vibracional IR

La espectroscopía vibracional infrarroja permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia a la que las moléculas (o los distintos grupos funcionales en ellas) vibran dando lugar a bandas de absorción en el rango de energía del infrarrojo.

En la Figura 4.5 se presentan los espectros FT-IR de los fotocatalizadores soportados en sílice pirogénica. Se observan un pico característico para todos los materiales, este se encuentra en 1100 cm^{-1} es debido a la vibración de estiramiento asimétrico de la banda Si-O-Si (Kevin y Jackson, 2004; Zhang y col., 2007).

Para los materiales soportados en SC se obtuvieron sus espectros FT-IR. En ellos se aprecia el mismo pico a 1100 cm^{-1} que es debido a la unión Si-O-Si. Al presentar las mismas vibraciones que los catalizadores soportados en SP, no se anexan sus espectros en el trabajo.

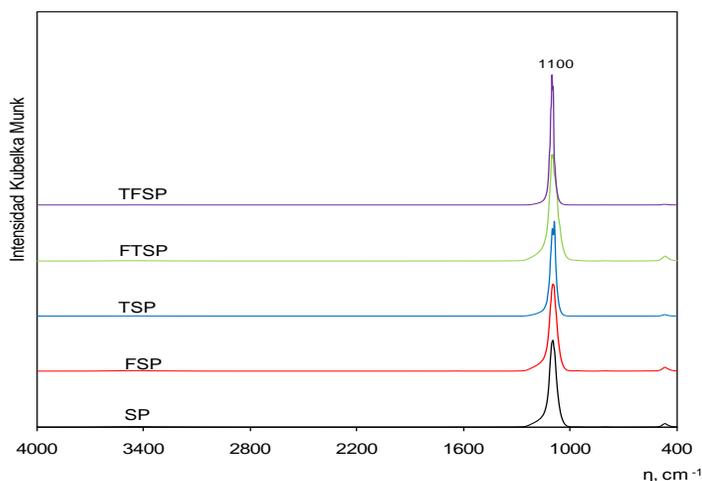


Fig.4.5 Espectros FT-IR de los fotocatalizadores, empleando como soporte SP



c) Análisis de los espectros de reflectancia difusa para los diferentes fotocatalizadores

La espectroscopía de reflectancia difusa es bien conocida como una técnica de análisis cualitativa y cuantitativa para muestras en polvo (Eickhoff y Grosse, 1990). La medida de reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas direcciones por la muestra. Para ello, se emplea un dispositivo llamado esfera integradora, consistente en una esfera hueca recubierta en su interior de un material altamente reflectante, que envía la luz reflejada por la muestra al detector. El espectro resultante se obtiene generalmente como tanto por ciento de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como 100% de la reflectancia obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado. La corrección que se aplica para linealizar estos datos es la transformación de Kubelka-Munk [$f(R_{\infty})$], donde el resultado es un espectro en formato similar a los de absorción, que puede correlacionarse con la concentración.

La ecuación de Kubelka-Munk es:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (4.1)$$

Donde

$f(R_{\infty})$ es la función de remisión

R es la reflectancia difusa de un polvo infinitamente grueso referido a un material no absorbente

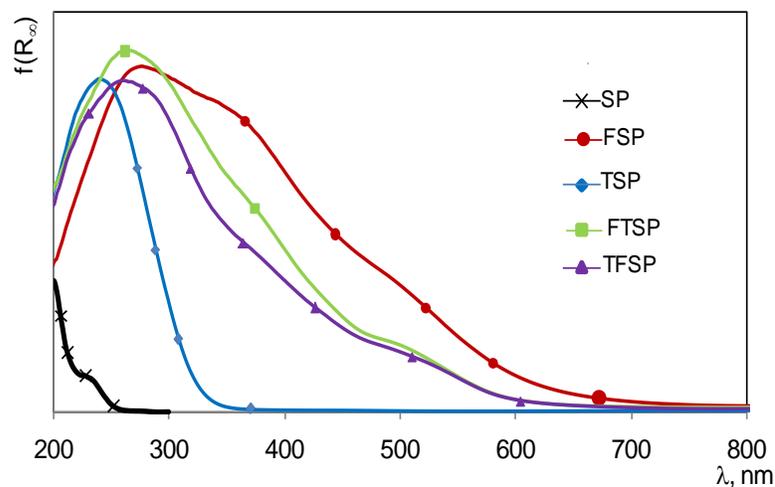
K es el coeficiente de absorción

S es el coeficiente de dispersión

La ecuación 4.1 representa la cantidad de energía que absorbe el fotocatalizador con respecto a la energía dispersada por él. El objetivo de esta medición es analizar las bandas de absorción de los diferentes fotocatalizadores.

Los resultados se presentan en las Figuras 4.6 y 4.7 empleando como soporte SP y SC, respectivamente. En la Figura 4.6 se apreció la banda de absorción del material TSP, que se encuentra en la región UV-A, debido a que es sólo titanio soportado en la matriz de sílice pirogénica. Para el material impregnado únicamente con hierro FSP, su banda de absorción se encuentra en la región visible. Al tener un material compuesto por óxidos de titanio dopado con hierro, como los materiales FTSP y TFSP, las bandas de absorción presentan un desplazamiento a la región visible. Este desplazamiento se puede atribuir a reacciones de óxido-reducción del hierro (Kukovecz y col., 2001).

De igual manera, en la Figura 4.7 se tienen los espectros de las bandas de absorción de los catalizadores soportados en SC. Para el material impregnado con titanio TSC, su banda de absorción se encuentra en la región UV-A. El material impregnado con hierro FSC, tiene su banda de absorción en la región visible y los materiales compuestos por titanio y hierro, FTSC y TFSC, presentan un desplazamiento hacia la región visible sus bandas de absorción. Este desplazamiento es debido a las reacciones de óxido-reducción del hierro introducido (Kukovecz y col., 2001).



*el material SP fue multiplicado por 200 para que apareciera en la grafica

Fig.4.6 Espectros de reflectancia difusa para los fotocatalizadores soportados en SP

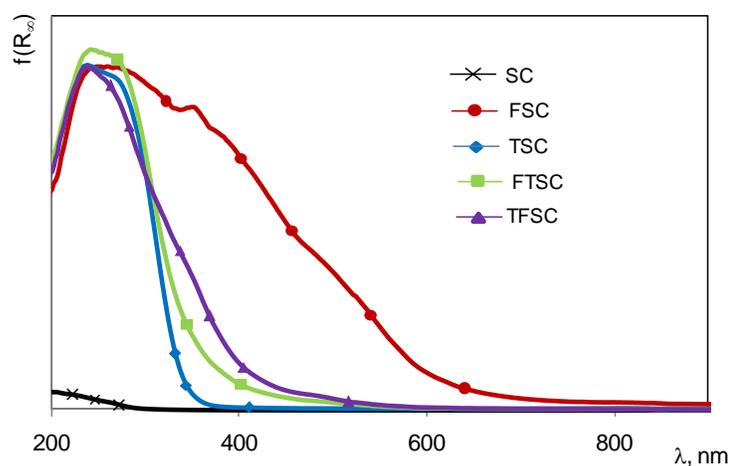


Fig. 4.7 Espectros de reflectancia difusa para los fotocatalizadores soportados en SC

Uno de los principales objetivos que persigue esta investigación es el de poder emplear la luz visible para activar los fotocatalizadores de dióxido de titanio para aprovechar en gran medida la radiación solar. Esto se puede lograr al dopar el fotocatalizador de dióxido de titanio con hierro.

d) Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de los fotocatalizadores soportados en los dos diferentes sustratos

Las isotermas de adsorción/desorción de N_2 se basan en la adsorción de nitrógeno a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido, -196°C (77 K), sobre la superficie de la muestra. La curva característica de estas medidas es la isoterma de adsorción, que puede ser obtenida por distintos métodos. Por otro lado, la IUPAC recomienda para la determinación y



medida del área superficial la metodología desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller (Brunauer y col., 1938), que desarrollaron la ecuación que hoy se conoce como ecuación BET. En este apartado se realiza el estudio del área superficial para los diferentes fotocatalizadores soportados en SP y SC.

En la Tabla 4.1 se presentan los datos de área superficial, diámetro de poro y volumen de poro para cada uno de los fotocatalizadores. Los materiales con mayor área superficial son las impregnaciones tanto con hierro y óxidos de titanio para los materiales soportados en SC.

En la Figura 4.8 se tienen las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de los fotocatalizadores soportados en SP y en la Figura 4.9 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de los fotocatalizadores soportados en SC. Los catalizadores FSP, TSP, FTSP y TFSP presentan una forma de isoterma Tipo III y V (Clasificación IUPAC), característica de materiales mesoporosos (Li y col., 2009).

Tabla 4.1 Datos de área superficial BET, diámetro de poro y volumen de poro para los diferentes foto-catalizadores soportados en SC y SP

Material	Área superficial (m^2g^{-1})	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (ccg^{-1})
FSP	315.8	1.422	1.496
TSP	344.4	1.417	2.22
FTSP	350.5	1.421	2.683
TFSP	337.9	30.99	1.558
FSC	440	4.902	0.7621
TSC	454.9	4.897	0.7716
FTSC	221.2	7.792	0.5812
TFSC	215	7.824	0.6212

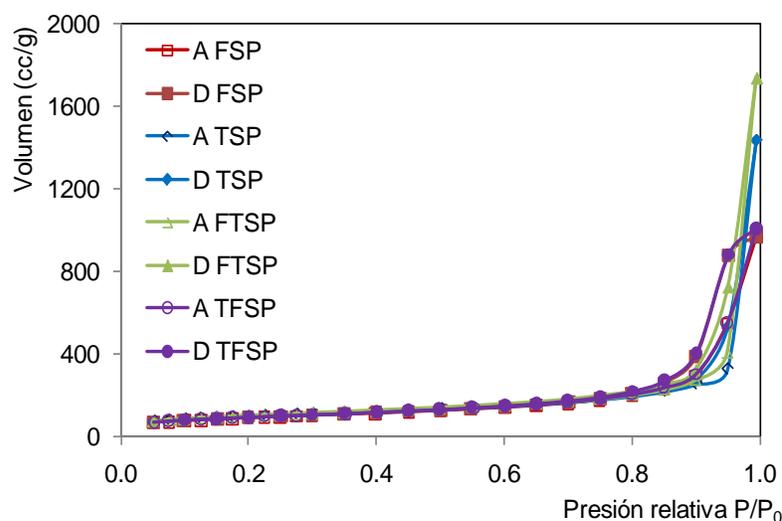


Fig.4.8 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para los materiales soportados en SP

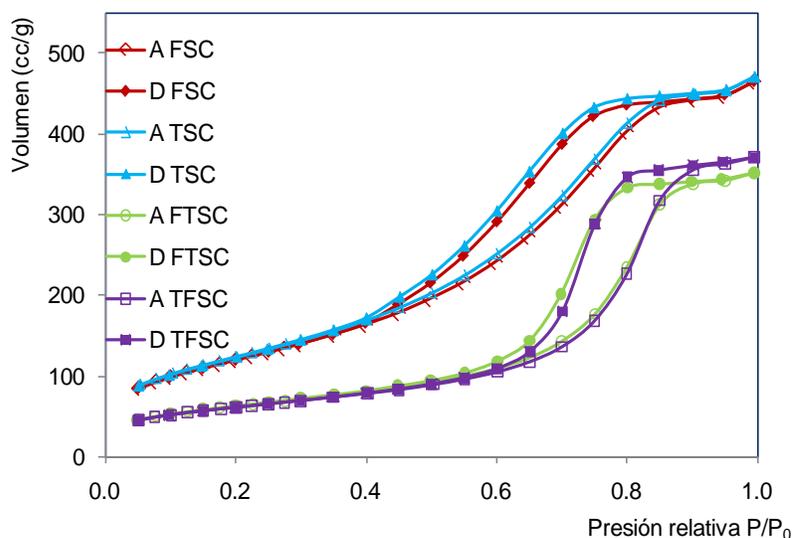


Fig. 4.9 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para los materiales soportados en SC

4.2.2 Materiales con TiO₂ Degussa P25

Para realizar la comparación de los materiales sintetizados empleando el tetraisopropóxido de titanio soportado en SP y SC, con respecto al material comercial dióxido de titanio Degussa P25, se determinan las propiedades estructurales y ópticas de los fotocatalizadores empleando como fuente de titanio (Degussa P25).

a) Patrones de difracción de rayos X

Ahora se presenta la caracterización de los materiales con Degussa P25. Comenzando con los patrones de difracción de rayos X. Estos patrones se presentan en la Figura 4.10, en la cual se aprecia que todos los fotocatalizadores presentan fases cristalinas en sus patrones de difracción de rayos X, los cuales corresponden a las fases cristalinas anatasa y rutilo para el dióxido de titanio. La intensidad de los picos varía de acuerdo con el fotocatalizador.

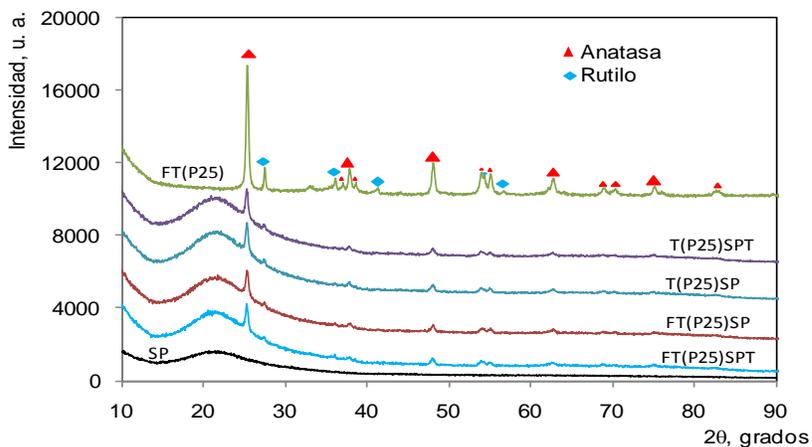


Fig.4.10 Patrones de difracción de rayos X de los materiales con TiO₂ Degussa P25



b) Espectroscopía vibracional IR

Se obtuvieron los espectros de FT-IR de los diferentes fotocatalizadores de los materiales impregnados con titanio Degussa P25 (Ver Figuras 4.11 y 4.12). En la Figura 4.11 se puede apreciar que todos los materiales soportados en SP presentan un pico a 1100 cm^{-1} debido a la vibración de estiramiento asimétrico de la banda Si-O-Si. Para el catalizador de titanio impregnado con hierro presenta un pico en 1384 cm^{-1} debido a los iones nitrato. En la Figura 4.12 se presenta un espectro amplio que va de $480\text{--}740\text{ cm}^{-1}$ para el material de dióxido de titanio impregnado con hierro. En este intervalo se pueden encontrar varios tipos de enlace para titanio y hierro: A 653 cm^{-1} el enlace Ti-O. En 626 cm^{-1} el enlace Ti-O-Ti (Urlaub y col., 2000). A 599 cm^{-1} $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ y 586 cm^{-1} $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Li y col., 2010).

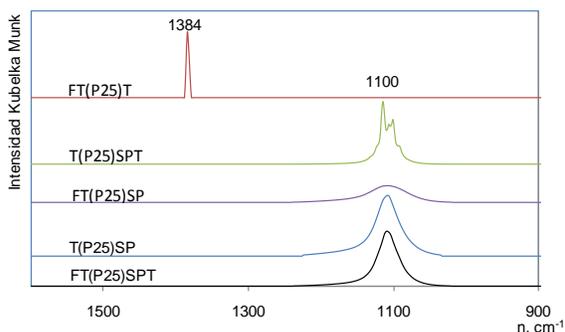


Fig. 4.11 Espectros FT-IR de los fotocatalizadores empleando Degussa P25 y SP de $900\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$

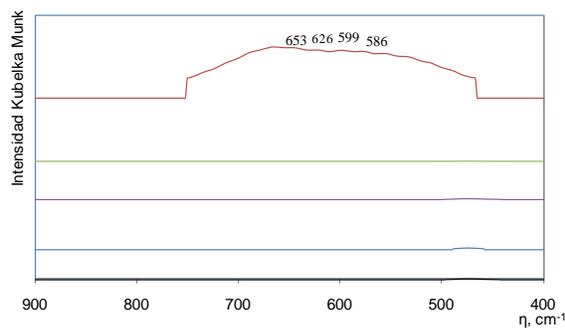


Fig. 4.12 Espectro FT-IR de los fotocatalizadores empleando Degussa P25 y SP de $400\text{--}900\text{ cm}^{-1}$

c) Análisis de los espectros de reflectancia difusa

Continuando con la caracterización óptica de los materiales con TiO_2 Degussa P25 se midió su reflectancia difusa. En la Figura 4.13 se observan los espectros de reflectancia difusa UV-Vis para los diferentes catalizadores.

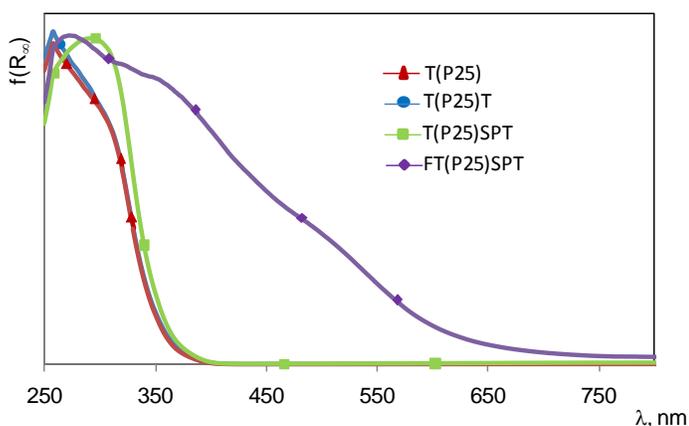


Fig.4.13 Espectros de reflectancia difusa de los materiales con TiO_2 Degussa P25



En dicha figura, aparecen las bandas de absorción de los diferentes materiales. Para los fotocatalizadores Degussa P25 (550°C) y Degussa P25 soportado en la matriz de sílice (550°C), presentan sus bandas de absorción en la región UV-A. Para el material Degussa P25 impregnado con hierro, su banda de absorción se desplaza a la región visible. Este desplazamiento se debe a la incorporación de hierro. Debido a las reacciones óxido-reducción del hierro introducido en el fotocatalizador (Kukovecz y col., 2001).

d) Isotermas de adsorción aparente de los diferentes fotocatalizadores

La adsorción de moléculas sobre la superficie del catalizador es una parte importante del proceso fotocatalítico. Debido a que todas las reacciones resultantes se llevan a cabo en la superficie del catalizador (Allen y col., 2004). Es importante, determinar la isoterma de adsorción aparente de los fotocatalizadores usando varias concentraciones del colorante. Para evaluar las constantes de adsorción en el equilibrio del colorante en los diferentes fotocatalizadores.

En esta parte del trabajo se analizó la cantidad de AM que se adsorbe en la superficie de los catalizadores. Se realizaron las pruebas para los materiales soportados en SP y SC. Al realizar los experimentos empleando la SC sus resultados no presentan un comportamiento lineal con respecto a la isoterma de Langmuir. Por tal motivo, no se realizaron los experimentos para los fotocatalizadores soportados en SC.

Los experimentos de las isotermas de adsorción aparente para los catalizadores soportados en SP se hicieron a una temperatura de 28°C, a un valor de pH 3.0 para el sistema, la cantidad de catalizador permaneció constante en 0.3 g y el volumen de disolución de la muestra problema fue de 150 mL. Para obtener los diferentes puntos en el equilibrio de las isotermas de adsorción, se modificaron únicamente las concentraciones del AM en la disolución. Las concentraciones a las cuales se llevan a cabo los experimentos fueron: 1, 2, 5, 10, 15 y 20 mg L⁻¹.

El sistema se mantuvo en completa oscuridad, ni se adicionó el agente oxidante. Se inició preparando la disolución del AM a la concentración a emplear. Se mantuvo a una temperatura de 28°C y permaneció constante durante todo el experimento. Se tomó el valor inicial de la concentración a través de la medición de la absorbancia en un espectrofotómetro. El sistema permaneció en agitación constante durante las dos horas de medición, se agregó el catalizador y se comenzó con el proceso de adsorción tomando lecturas cada determinado tiempo hasta cumplir las dos horas.

Al realizar los experimentos se obtuvieron los datos para cada concentración de colorante y se obtuvieron los parámetros en el equilibrio. Estos parámetros fueron la cantidad de colorante en disolución en el equilibrio, así como la cantidad de colorante adsorbido por gramo de catalizador en el equilibrio. Este procedimiento se realizó empleando el modelo de Langmuir que es la adsorción en monocapa del colorante sobre la superficie del catalizador. El modelo de Langmuir es:



$$\Gamma = \frac{\Gamma_{max} C_{eq} K}{1 + C_{eq} K} \quad (4.2)$$

Dónde:

Γ_{max} es la cantidad máxima de colorante adsorbido por gramo de catalizador

C_{eq} es la cantidad de colorante en solución en el equilibrio

K es la constante de equilibrio

En las Tablas 4.2 y 4.3 se encuentran los parámetros encontrados para los fotocatalizadores soportados en SP. Estos parámetros son la concentración del AM en disolución en el equilibrio (C_{eq}) y la cantidad de AM adsorbido por gramo de catalizador (Γ).

Tabla 4.2 Parámetros encontrados de las isothermas de adsorción aparente de los diferentes fotocatalizadores soportados en SP

Conc. mgL ⁻¹	FSP		TSP		FTSP		TFSP	
	C _{eq} (mgL ⁻¹)	Γ (m ^g g ⁻¹)	C _{eq} (mgL ⁻¹)	Γ (m ^g g ⁻¹)	C _{eq} (mgL ⁻¹)	Γ (m ^g g ⁻¹)	C _{eq} (mgL ⁻¹)	Γ (m ^g g ⁻¹)
0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0.859	0.0705	0.676	0.1619	0.6773	0.1613	0.8806	0.0597
2	1.8246	0.0876	1.4727	0.2636	1.6722	0.1638	1.5705	0.2147
5	4.6772	0.1613	3.9353	0.5323	4.3571	0.3214	4.4829	0.2585
10	9.3215	0.3392	8.2606	0.7908	8.9429	0.5285	8.5427	0.7286
15	14.5184	0.2407	13.1539	0.923	13.9175	0.5412	13.5338	0.733
20	19.211	0.3944	18.1094	0.9452	18.8298	0.585	17.1832	1.4083

Tabla 4.3 Parámetros encontrados en las isothermas de adsorción aparente para los diferentes catalizadores empleando como fuente de titanio Degussa P25

Conc. mgL ⁻¹	T(P25)SP		FT(P25)SP	
	C _{eq} (mgL ⁻¹)	Γ (m ^g g ⁻¹)	C _{eq} (mgL ⁻¹)	Γ (m ^g g ⁻¹)
0	0	0	0	0
1	0.6392	0.1804	0.6582	0.1708
2	1.3482	0.3258	1.3812	0.3093
5	4.1131	0.4434	3.9759	0.512
10	8.4474	0.7762	8.4436	0.7781
15	12.7308	1.1345	12.4945	1.2527
20	17.1807	1.4096	16.5861	1.7069

Teniendo los valores de la concentración del AM en disolución en el equilibrio (C_{eq}) y la cantidad de AM adsorbido por gramo de catalizador (Γ) para cada material, se grafican estos valores para ver el comportamiento del AM con respecto al fotocatalizador empleado. En la Figura 4.14 se pueden apreciar las diferentes isothermas de adsorción aparente para los materiales soportados en SP a 28°C.

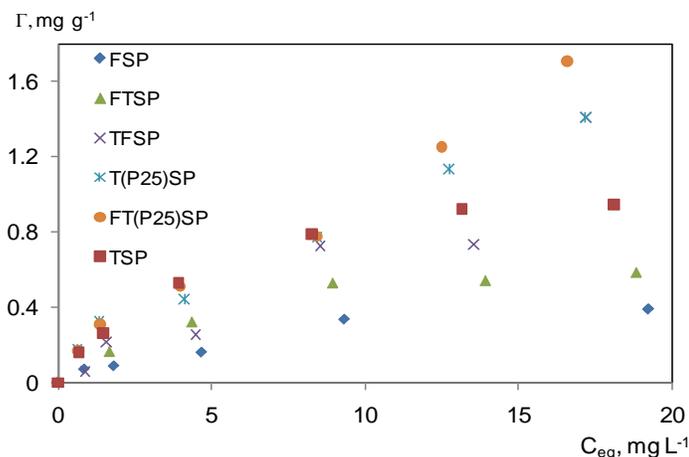


Fig. 4.14 Isothermas de adsorción aparente de los diferentes fotocatalizadores soportados en SP a 28°C

Con los valores de C_{eq} y Γ para cada material, se utiliza el modelo de Langmuir linealizado para obtener los valores de la concentración máxima de colorante adsorbido por gramo de catalizador, así como el valor de su constante de equilibrio.

El modelo linealizado de Langmuir es:

$$\frac{1}{\Gamma} = \left(\frac{1}{K \Gamma_{max}} \right) \left(\frac{1}{C_{eq}} \right) + \left(\frac{1}{\Gamma_{max}} \right) \quad (4.3)$$

Conociendo los valores de C_{eq} y Γ se obtuvo la inversa de cada valor y se graficó para cada fotocatalizador, para después aplicar una regresión lineal a los datos. Se obtuvo la ecuación de la recta y se sustituyeron los datos conocidos calculando el valor de la constante de equilibrio para cada sistema (K) y la cantidad máxima de AM absorbido por gramo de catalizador. Estos datos se presentan en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Constantes cinéticas de la ecuación de Langmuir para los diferentes fotocatalizadores

Materiales	K (Lmg ⁻¹)	Γ_{max} (mgg ⁻¹)	r^2
FSP	0.2491	0.3661	0.9039
TSP	0.2479	1.0979	0.9904
FTSP	0.6194	0.4841	0.7504
TFSP	0.1542	1.018	0.768
T(P25)SP	0.2925	1.13365	0.9643
FT(P25)SP	0.2065	1.41003	0.9837

Para los materiales donde los óxidos de titanio se encontraban más expuestos se presenta una adsorción mayor de AM sobre su superficie en comparación con los materiales en los cuales el hierro está más expuesto. El material FTSP presenta el mayor valor de constante en equilibrio



indicando que es más estable la adsorción que sucede en su superficie. Los valores de correlación para los materiales compuestos (FTSP y TFSP) indican que la correlación entre los datos es aceptable.

e) Fotos de los diferentes fotocatalizadores empleando un microscopio óptico

El tipo de microscopio más utilizado es el óptico, que utiliza la luz visible para crear una imagen aumentada del objeto. El microscopio óptico compuesto consiste en dos sistemas de lentes, el objetivo y el ocular, montados en extremos opuestos de un tubo cerrado. El objetivo está compuesto de varias lentes que crean una imagen real aumentada del objeto examinado. Las lentes de los microscopios están dispuestas en forma tal que el objetivo se encuentre en el punto focal del ocular. Utilizando el microscopio óptico Olympus se observaron los diferentes materiales a 40X y las imágenes se presentan en la Figura 4.15. En estas imágenes se tienen los soportes que son la SP o SC que representan las partículas de mayor tamaño. Para los casos en los que son impregnadas con iones de hierro se presenta una coloración anaranjada. Cuando el material es impregnado con óxidos de titanio no se observa un cambio de coloración. Empleando un aumento de 40X no se puede apreciar el titanio en el sustrato. Para los materiales compuestos se tiene la presencia de una coloración debida al hierro presente. Con el aumento del microscopio óptico no pueden apreciarse a detalle los óxidos de titanio y hierro así como la forma en que se encuentran distribuidos en la SP y SC.

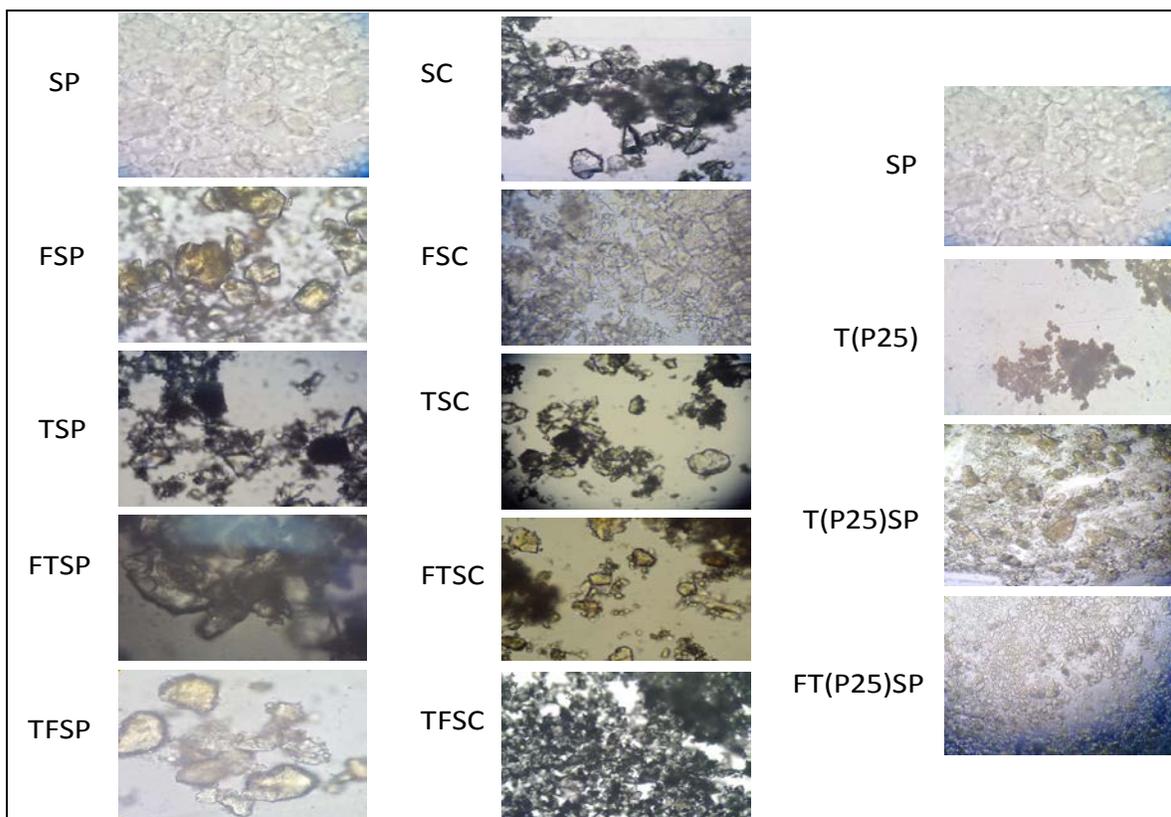


Fig. 4.15 Imágenes de los diferentes fotocatalizadores a 40X



4.3 Evaluación del desempeño fotocatalítico de los fotocatalizadores sintetizados

Se continuó con el estudio de la actividad catalítica a 120°C y con tratamiento térmico 550°C. En el trabajo se reportaron las actividades catalíticas encontradas para todos los materiales. Los resultados de los materiales a 120°C se colocaron en un anexo del presente trabajo. Se explica más a detalle los resultados obtenidos de los materiales calcinados, debido a que se cuenta con su caracterización física.

Comportamiento del AM en el proceso de decoloración

Al probar la eficiencia de decoloración de las soluciones acuosas modelo con AM con los diferentes fotocatalizadores empleando un espectrofotómetro UV- Vis, como se puede observar en la Figura 4.16, la absorbancia del grupo cromóforo se da a los 490 nm. Al aumentar el tiempo de reacción la coloración va disminuyendo gradualmente hasta desaparecer completamente.

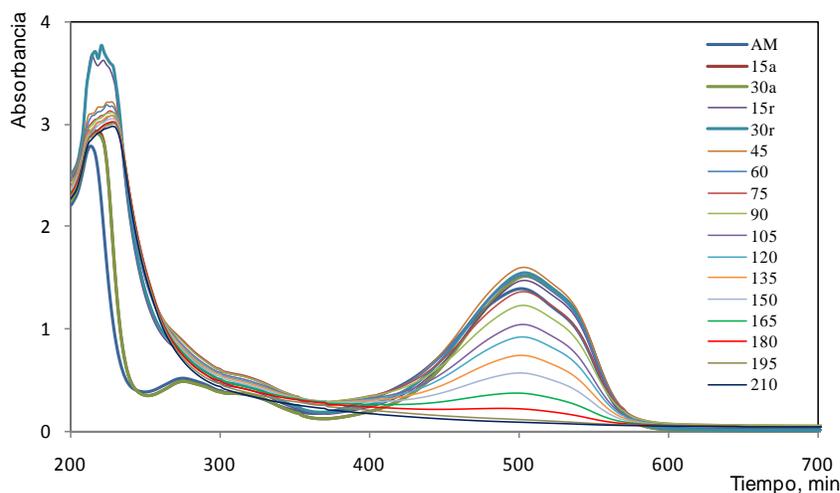


Fig. 4.16 Espectros de decoloración del AM durante el proceso de reacción

Materiales con diferente sustrato

Siguiendo la metodología descrita en el capítulo anterior (ver sección 3.8) se realizaron las pruebas para los 8 materiales (4 soportados en SP y 4 soportados en SC).

4.3.1 Materiales calcinados

Se estudió la influencia de un tratamiento térmico en los fotocatalizadores. Se calcinaron todos los materiales a 550°C por 24 horas. Se dejaron enfriar dentro de un desecador a temperatura ambiente.



4.3.1.1 Soporte de sílice pirogénica, SP

En esta parte de la investigación se analizó la actividad catalítica de los materiales soportados en SP calcinados a 550°C bajo luz UV-A. Antes de realizar cualquier experimento con los fotocatalizadores se llevó a cabo la fotólisis del colorante (AM). Este experimento consiste en preparar la solución del AM a un valor de pH 3.0, la solución de colorante se coloca en el reactor que está cubierto para no permitir el paso de la luz de otra fuente. Al reactor se le adicionó el agente oxidante (peróxido de hidrógeno) y se expuso a luz UV-A y visible. Se tomaron muestras cada 30 minutos y se analizaron en un espectrofotómetro UV-Vis para seguir el comportamiento del colorante. Este procedimiento se realizó para observar la estabilidad del colorante bajo las condiciones de experimentación de trabajo. Los resultados obtenidos bajo las dos fuentes de luz indican que el colorante AM es muy estable a estas condiciones ya que la decoloración del sistema es menor al 1%.

Los resultados se presentan en la Figura 4.18, tanto los materiales soportados en sílice pirogénica y el soporte (SP). Cada experimento se dividió en dos etapas. La etapa de adsorción que comprende hasta la línea punteada (30 minutos) en todas las curvas y después de esta línea comprende la etapa de reacción (240 minutos) Cada material presenta un comportamiento diferente en cuanto al proceso de adsorción. Los porcentajes de adsorción de AM para el material FSP presentó un 20%, para TSP fue del 17%, para FTSP fue del 10%, para el TFSP fue del 5% y la SP presentó un 10% de adsorción del AM, respectivamente. Esta característica dependía de los metales dopantes que estaban soportados en la sílice. Para los materiales que únicamente han sido impregnados con hierro y titanio tenían una carga superficial positiva. En cuanto a los materiales compuestos vario su carga superficial debido a la interacción de los grupos o elementos presentes en el sustrato.

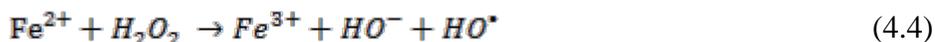
El sustrato presentaba una carga negativa a pH 3.0 aunque también se tenía la adsorción del AM. Esto se debe a que en el punto isoeléctrico de la SP se encuentra a un pH 2.25 (Arai y col., 2006) y para valores por arriba de este, se tiene una carga negativa en su superficie. La molécula de colorante al disociarse presentó una carga negativa lo que genera atracción en la superficie de algunos catalizadores y en otros tiene un efecto de repulsión por las cargas electrostáticas. En el caso de la atracción entre el colorante y el catalizador se favorecerá el proceso fotocatalítico ya que esta adsorción se da fuertemente en la superficie del catalizador y la fotocatalisis se basa principalmente en fenómenos de superficie.

Después en la etapa de reacción (240 minutos), la cual inicia al adicionar al sistema el agente oxidante y encender la fuente de luz, cada catalizador presentó un comportamiento específico debido al metal o metales presentes en él (ver la Figura 4.18). El sustrato presenta un proceso de adsorción-desorción en la los primeros 15 minutos; este comportamiento se mantiene después de iniciar la etapa de reacción. A los 105 minutos de la etapa de reacción el sustrato inicia la decoloración del AM. Este comportamiento se puede atribuir a los grupos que se encuentren presentes en la superficie del sustrato. Esta decoloración alcanza el 20% al término de los 240 minutos de reacción. Este porcentaje lo encontramos al hacer la diferencia entre lo que entra menos lo que sale y lo dividimos entre el valor de entrada y finalmente se multiplica por 100. Para el material FSP presenta adsorción-desorción del AM en su superficie hasta los 30 minutos después de haber iniciado la etapa de reacción. Alcanzando una decoloración del

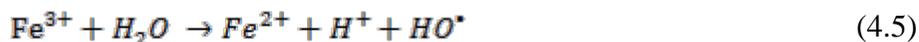


100% del AM a los 150 minutos. Esto se debe principalmente a las reacciones superficiales de Fenton y foto-Fenton en fase heterogénea y en fase homogénea. Los materiales impregnados con hierro desorberán una cantidad de éste, que estará disponible en la disolución, dando lugar a las reacciones en fase homogénea. Por lo tanto este sistema tiene dos contribuciones una la fase heterogénea por el catalizador y otra en fase homogénea por el hierro desorbido del fotocatalizador.

La reacción de Fenton representa la interacción de los iones de hierro con el peróxido de hidrógeno generando el radical hidroxilo (ver ecuación 4.4).



La reacción de foto-Fenton representa la interacción de la luz con el hidróxido de hierro generando el radical hidroxilo (ver ecuación 4.5).



El fotocatalizador impregnado con óxidos de titanio presenta un proceso de adsorción del AM e inmediatamente al iniciar la etapa de reacción se inicia la decoloración del sistema alcanzando el 100% de decoloración a los 135 minutos. Al utilizar la fuente de luz UV-A se proporciona la energía necesaria para activar al semiconductor. La activación del catalizador se logra al proporcionarle una energía igual o mayor a su banda de energía prohibida (E_g). Al absorber un fotón se promueve un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, generando un par de cargas electrón-hueco (e^-h^+) en el seno del semiconductor. El par de cargas puede emigrar eventualmente hacia la superficie del semiconductor y efectuar reacciones de óxido-reducción con las especies adsorbidas sobre la superficie. Una forma de reducir la recombinación del par hueco-electrón, es la de adicionar un agente oxidante que pueda atrapar ese electrón fotogenerado para hacer más eficiente el proceso fotocatalítico. Al sistema se adiciona el peróxido de hidrógeno que tiene la función principal de atrapar este electrón generado por la activación del dióxido de titanio al ser irradiado por la fuente de luz UV-A. Al caracterizar el material solo con titanio se presenta únicamente la reacción en fase heterogénea.

En los materiales compuestos se presenta un proceso de adsorción del AM sobre su superficie. Al comenzar con la etapa de reacción el sistema se decoloró desde el principio alcanzando un 100% de decoloración a los 90 minutos con el material FTSP y de 120 minutos con el material TFSP. Para el caso de los materiales compuestos se presentan reacciones en fase heterogénea y en fase homogénea pero, a su vez al tener dos metales en el catalizador estos pueden interactuar entre ellos generando efectos sinérgicos (Mazille y col., 2009). En fase homogénea se tiene al hierro que está disponible en la disolución por la desorción de éste del fotocatalizador, generando reacciones foto-Fenton (reacción 4.5). En fase heterogénea se tiene al catalizador con titanio el cual, al ser irradiado con la fuente de luz UV-A con una energía igual o mayor a su banda de energía prohibida se promueve el movimiento del electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Este electrón lo atrapa el hierro que está presente en la superficie del fotocatalizador y éste, a su vez, al encontrar una molécula de peróxido de hidrógeno la romperá generando un radical hidroxilo y un ion hidroxilo (ver Figura 4.17). La



generación del radical hidroxilo favorece la decoloración del sistema. Al presentar varias alternativas para generar los radicales hidroxilo en un mismo catalizador representa una gran ventaja para la aplicación de la degradación fotocatalítica usando materiales compuestos. Al estar impregnado con hierro presenta reacciones en fase homogénea contribuyendo a la decoloración del AM. Las especies de hierro disminuyen la velocidad de recombinación de cargas e^-h^+ , incrementando la actividad catalítica (Mazille y col., 2009).

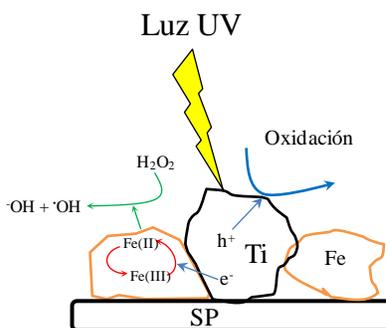


Fig.4.17 Efectos sinérgicos en los fotocatalizadores compuestos

4.3.1.2 Soporte de sílice cromatográfica, SC

Los fotocatalizadores soportados en SC presentaron un comportamiento diferente a los soportados en SP. Debido a que al modificar el sustrato las características de los catalizadores también se ven modificadas. La metodología para caracterizar estos materiales es la misma, a la empleada para los materiales soportados en SP (ver apartado 3.7 del presente trabajo).

La SC es utilizada como un material adsorbente por lo cual estos catalizadores presentan un proceso de adsorción diferente. En la Figura 4.19 se presenta el comportamiento de los materiales soportados en SC bajo luz UV-A.

Se presenta el proceso de fotólisis para el colorante bajo luz UV-A (descrito anteriormente para los materiales soportados en sílice pirogénica). El sustrato SC presenta un proceso de adsorción-desorción en los 15 minutos y continúa hasta cumplir con 120 minutos después iniciada la etapa de reacción. Después de este tiempo se da una decoloración del sistema alcanzando un 25% a los 240 minutos. Esto se debe a los grupos presentes en su superficie. Para el material impregnado sólo con hierro, FSC, presenta el proceso de adsorción-desorción después de 30 minutos de iniciada la etapa de reacción, alcanzando una decoloración del 83% del AM a los 240 minutos. Para este material se dan las reacciones de foto-Fenton en la superficie del catalizador y en fase homogénea (ecuaciones 4.4 y 4.5). El material con óxido de titanio, TSC, presentó un proceso de adsorción-desorción después de los 30 minutos de haber iniciado la etapa de reacción, con el paso del tiempo comenzó a decolorar el sistema alcanzando el 100% a los 135 minutos. Se tiene un comportamiento similar al material soportado en SP, donde se da la activación del fotocatalizador de dióxido de titanio. Para los materiales compuestos se presentan comportamientos similares ya que el material FTSC presentó adsorción-desorción después de 15 minutos de iniciada la etapa de reacción, alcanzando una decoloración del 100% a los 240 minutos y el material TFSC presentó la adsorción-desorción del AM después de los 30 minutos de haber iniciado la etapa de reacción,



alcanzando 80% de decoloración a los 240 minutos. En estos materiales compuestos también se presentan los efectos sinérgicos entre los metales (ver Figura 4.17). Sin embargo, al comparar los resultados obtenidos con el material TSC se observa que la decoloración es más rápida con este material, que con cualquiera de los dos materiales compuestos. Siendo que los resultados encontrados en la literatura señalan que los materiales compuestos al presentar efectos sinérgicos o contribuciones, tanto por el hierro como por el titanio, deberían presentar mejores características (como los resultados presentados con los materiales soportados en SP) pero esto no ocurrió en esta investigación. Posiblemente este comportamiento se atribuya al sustrato (SC).

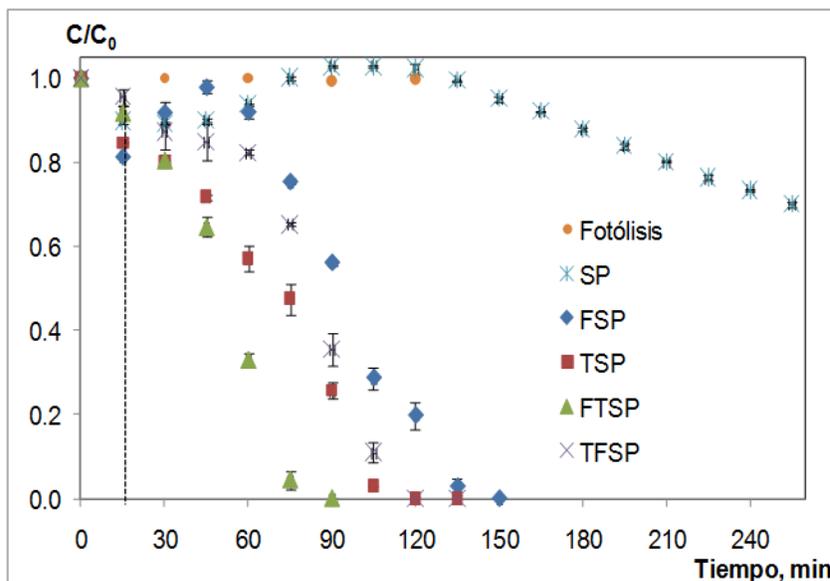


Fig.4.18 Perfiles de decoloración de AM de los foto-catalizadores soportados en SP a 550°C bajo luz UV-A

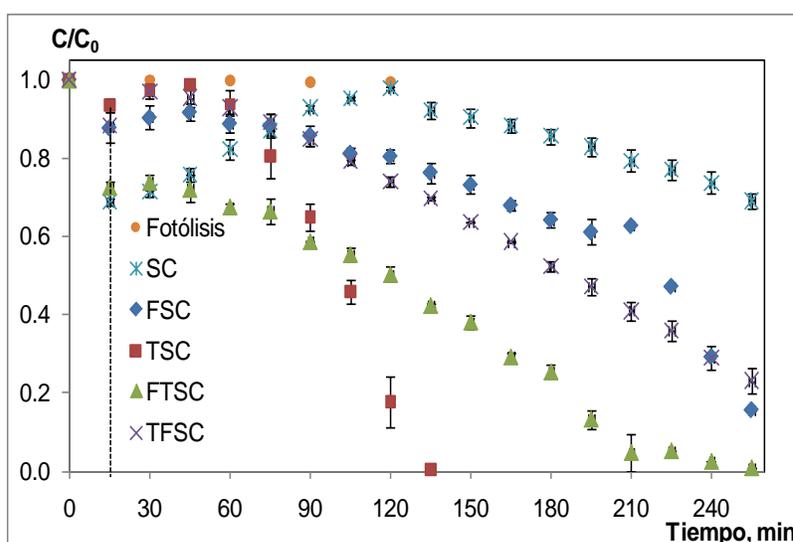


Fig.4.19 Perfiles de decoloración de AM de los foto-catalizadores soportados en SC a 550°C bajo luz UV-A



Se siguió la misma metodología (ver el apartado 3.7) empleando luz visible. Los resultados para los materiales soportados en SP bajo luz visible se presentan en la Figura 4.21. En dicha figura se observa la fotólisis del colorante bajo luz visible, la cual presentó menos del 1% de decoloración del sistema, indicando que el colorante bajo luz visible, en presencia del peróxido de hidrógeno y un valor de pH de 3.0, es muy estable. El sustrato SP presenta adsorción del AM después de 15 minutos de iniciada la reacción, alcanzando un 40% de decoloración a los 240 minutos. La decoloración es beneficiada por los grupos que están presentes en la superficie de la SP.

Para el material FSP se dio un proceso de adsorción después de 75 minutos de haber iniciado la etapa de reacción, logrando un 100% de decoloración a los 240 minutos. Esto se debe a las reacciones en fase heterogénea y homogénea del hierro (ecuaciones 4.4 y 4.5), interviniendo principalmente el hierro soportado en la SP y el disponible en solución. El catalizador TSP decolora el sistema al 100% a los 135 minutos. El material FTSP presenta adsorción del AM en la etapa de adsorción y al iniciar la etapa de reacción se comienza con la decoloración del AM alcanzando el 100% a los 240 minutos de reacción y el catalizador TFSP mostró adsorción-desorción del AM después de 75 minutos de iniciar la etapa de reacción, logrando un 96% de decoloración a los 240 de reacción.

Estos porcentajes de decoloración alcanzados por estos dos fotocatalizadores se logró por los efectos sinérgicos que presentan los materiales compuestos (ver Figura 4.20). En este tipo de materiales interviene el hierro. Al recibir la energía de la lámpara de luz visible, los iones de Fe (III) se oxidan a Fe (IV). El electrón cedido por el hierro pasa al titanio y éste es aprovechado por otro ion de Fe (III) y es reducido a Fe (II). Al estar esta especie de hierro en contacto con una molécula de peróxido de hidrógeno la disocia en un ion hidroxilo y un radical hidroxilo. Este último es el agente oxidante principal del sistema. Para cada experimento se realizó la reproducibilidad de datos teniéndose diferencias no significativas entre ellos.

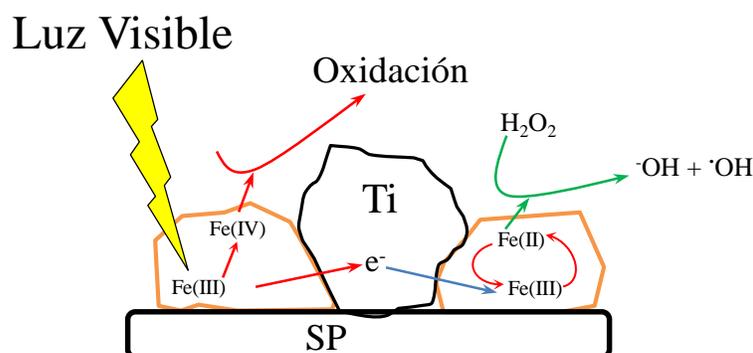


Fig. 4.20 Efectos sinérgicos de los materiales compuestos bajo luz visible

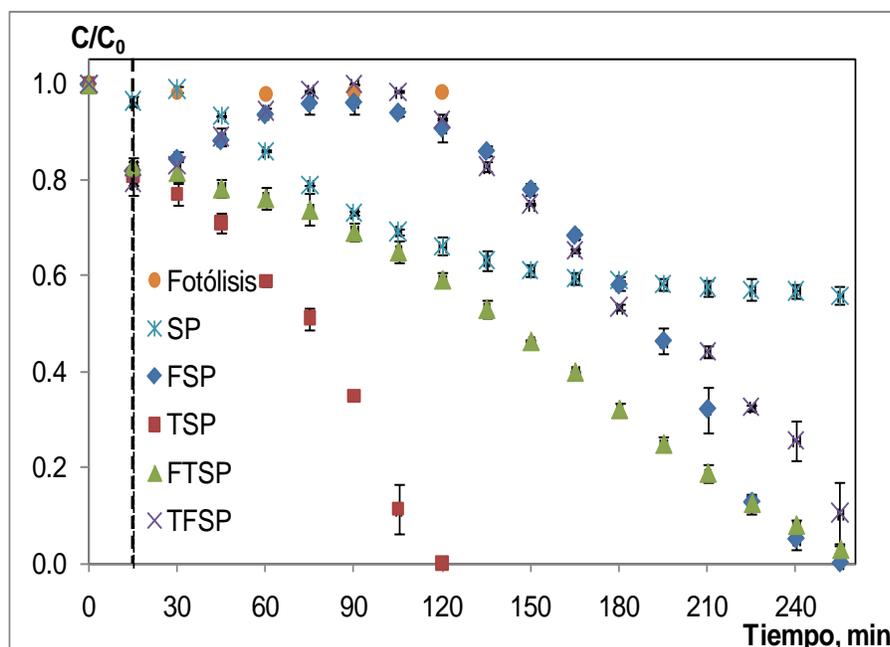


Fig.4.21 Perfiles de decoloración de AM de los fotocatalizadores soportados en SP a 550°C bajo luz visible

En el caso de los materiales soportados en SC bajo luz visible (Figura 4.22), se tiene la fotólisis del AM bajo luz visible. El sustrato tuvo adsorción-desorción durante los 135 minutos después de iniciar la etapa de reacción, alcanzando 7% de decoloración a los 240 minutos de reacción. El material FSC presentó un proceso de adsorción-desorción de 75 minutos después de iniciada la etapa de reacción, logrando un 10% de decoloración del AM a los 240 minutos.

Esta decoloración se logra por el hierro soportado en SP y el hierro que se encuentra disponible en solución (ver ecuaciones 4.4 y 4.5). El material TSC mostró un proceso de adsorción del colorante después de 45 minutos de iniciar la reacción, logrando una decoloración del 100% a los 165 minutos de reacción. Los materiales compuestos como FTSC y TFSC presentaron un proceso de adsorción-desorción después de 15 minutos de iniciada la reacción. El material FTSC tuvo una decoloración del 70% del AM a los 240 minutos, mientras que TFSC alcanzó un 30% de decoloración del AM a los 240 minutos. Estos materiales compuestos presentan efectos sinérgicos que favorecen el proceso de decoloración (ver Figura 4.20).

Aun presentando efectos sinérgicos y el hierro en disolución, la velocidad de decoloración no se ve favorecida. Esta degradación se lleva en menor grado cuando el fotocatalizador está soportado sobre SC. De esta forma se confirma la información obtenida a 120°C (Anexo I), de que al darle un tratamiento térmico a los materiales soportados en SC disminuye su actividad fotocatalítica. Respecto de la reproducibilidad de los datos, se presentaron desviaciones no considerables de un experimento a otro.

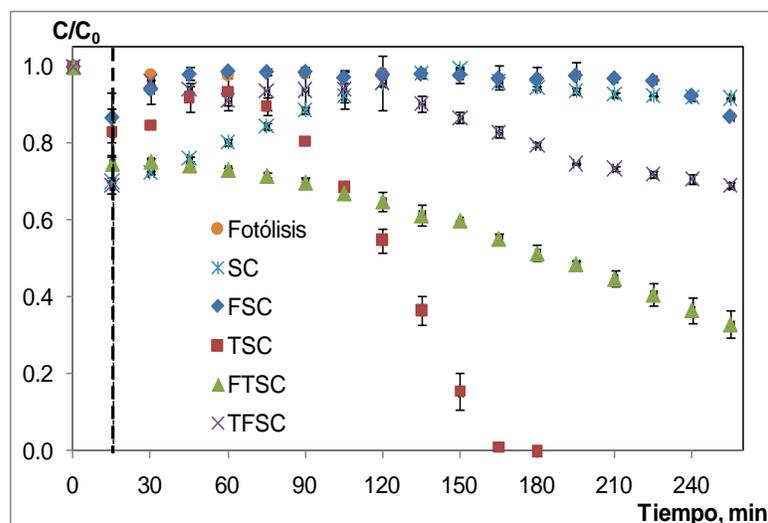


Fig.4.22 Perfiles de decoloración de AM de los foto-catalizadores soportados en SC a 550°C bajo luz visible

4.3.1.3 Caracterización en fase homogénea

Como se tienen fotocatalizadores que presentan reacciones en fase heterogénea y homogénea es necesario conocer la contribución que tiene cada una de ellas en la decoloración del sistema.

Para ello se procedió a analizar la decoloración que se presenta en el sistema en fase homogénea. Se lleva a cabo la caracterización bajo las dos fuentes luz y agregando el peróxido de hidrógeno.

a) Fuente de luz UV-A

Siguiendo la metodología del capítulo 3.8 se realizó la caracterización en fase homogénea de los fotocatalizadores impregnados con iones de hierro bajo luz UV-A. Los resultados de dichos experimentos se presentan en la Figura 4.23.

En la Figura 4.23 se muestra los resultados de los perfiles de decoloración fotocatalítica homogénea, bajo luz UV-A y empleando el hierro desorbido de los catalizadores FSP, FTSP y TFSP. Para el sistema homogéneo, con el material FSP, se alcanza una remoción de color del 90% después de 240 minutos, mientras que para el sistema con FTSP, se logra un 94% de decoloración y con el material TFSP, se logra un 80% de decoloración. Al comparar los resultados obtenidos en estos experimentos con los datos obtenidos utilizando el fotocatalizador correspondiente, se observa una participación importante de la fase heterogénea con respecto a la homogénea. A su vez indica que la cantidad de hierro desorbida no es significativa, por lo que el hierro se fija fuertemente a la matriz o sustrato que lo contiene.

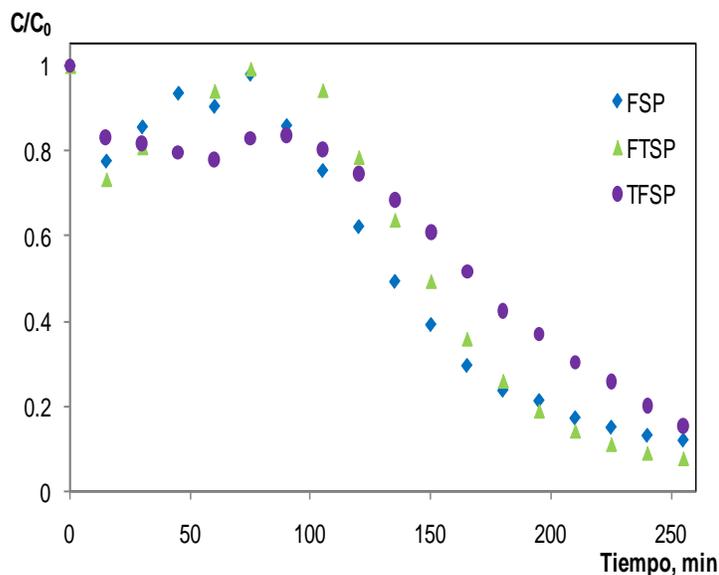


Fig.4.23 Perfiles de decoloración de AM de los catalizadores soportados en SP en fase homogénea a 550°C bajo luz UV-A

Para los materiales soportados en SC presentan los resultados de la Figura 4.24.

Los perfiles de decoloración fotocatalítica homogénea, bajo luz UV-A y empleando el hierro desorbido de los catalizadores FSC, FTSC y TFSC. Para el sistema homogéneo, con el material FSC, se alcanza una remoción de color del 70% después de 240 minutos, mientras que para el sistema con el fotocatalizador FTSC, se logra un 92% de decoloración y para el material TFSC, se logra un 74% de decoloración.

b) Fuente de luz visible

Para corroborar la participación del hierro en fase homogénea bajo luz visible, se siguió la metodología descrita en el inciso 3.8. La capacidad de decoloración de los fotocatalizadores soportados en SP presenta resultados pobres (Figura 4.25). Para el hierro desorbido del material FSP presenta una decoloración del 10%, para el catalizador FTSP presenta una decoloración del 8% y el fotocatalizador TFSP presenta una decoloración del 2% después de 240 minutos de reacción.

Para los materiales soportados en SC, se siguió la metodología descrita en el capítulo 3.8 para evaluar la participación del hierro en fase homogénea bajo luz visible. Los fotocatalizadores soportados en SC no presentan una participación importante en la decoloración de las soluciones en fase homogénea. Los resultados pueden observarse en la Figura 4.26. Para el material FSC se da una decoloración del 1%, para el catalizador FTSC presenta una decoloración del 7% y el fotocatalizador TFSC muestra una decoloración del 7% después de 240 de reacción.

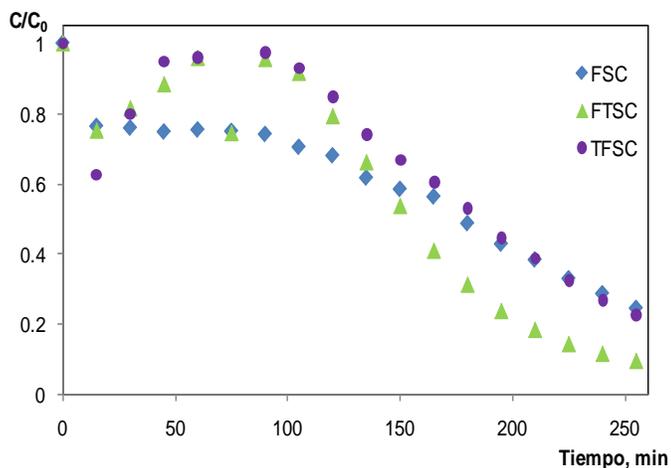


Fig.4.24 Perfiles de decoloración de AM de los catalizadores soportados en SC en fase homogénea a 550°C bajo luz UV-A

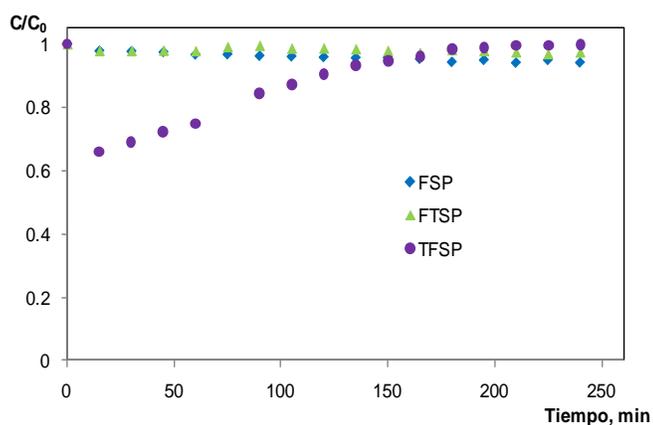


Fig.4.25 Perfiles de decoloración de AM de los catalizadores soportados en SP en fase homogénea a 550°C bajo luz visible

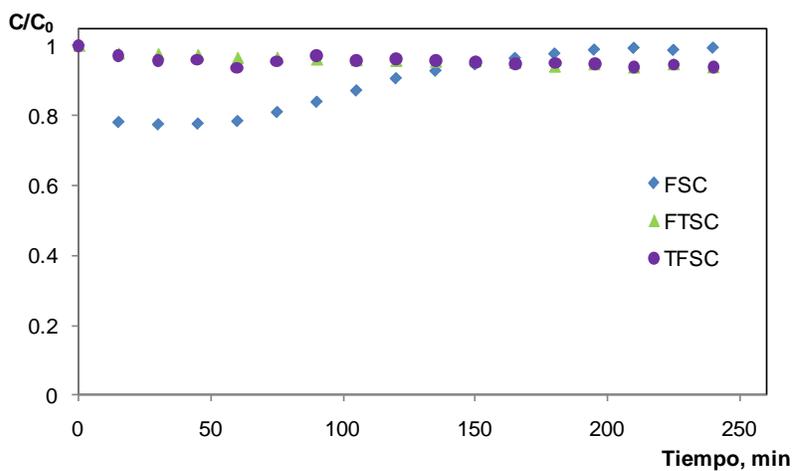


Fig.4.26 Perfiles de decoloración de AM de los catalizadores soportados en SC en fase homogénea a 550°C bajo luz visible



4.3.2 Materiales con TiO₂ Degussa P25

En esta parte del trabajo se evalúa la eficiencia de descomposición del AM en soluciones acuosas del producto comercial TiO₂ Degussa P25 para compararlo con los materiales sintetizados como un control.

4.3.2.1 TiO₂ Degussa P25

En este apartado se probó el material comercial TiO₂ Degussa P25. Este material se caracterizó catalíticamente a 550°C (ver Figura 4.27). El fotocatalizador alcanza el equilibrio en el proceso de adsorción-desorción a los 15 minutos y después inicia la etapa de reacción.

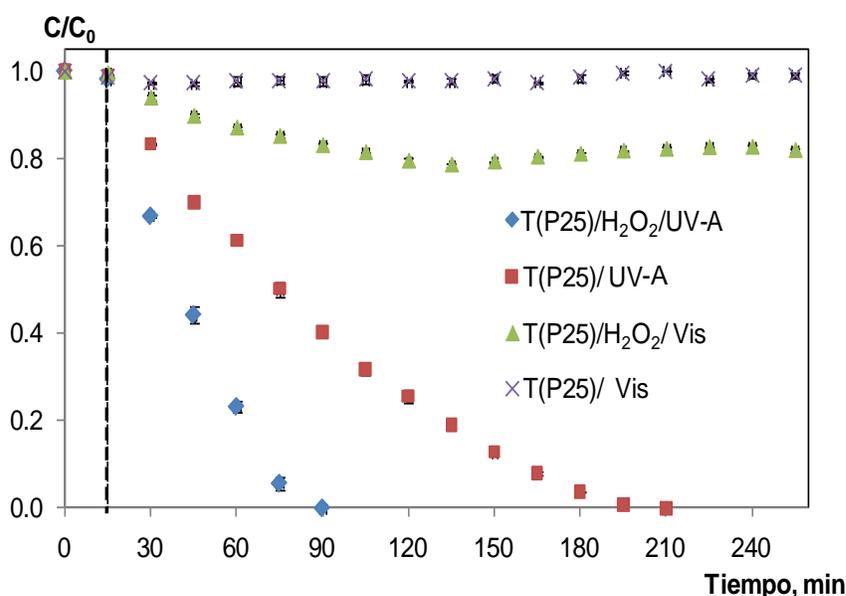


Fig. 4.27 Perfiles de decoloración de AM para el fotocatalizador de dióxido de titanio (Degussa P25) a 550°C en presencia de dos fuentes de luz

En estos primeros experimentos se analizó el dióxido de titanio Degussa P25 bajo diferentes condiciones para observar el comportamiento que presenta en cada una de ellas. En la Figura 4.27 aparece una línea punteada que separa las dos etapas. Para todos estos materiales llevan a cabo una fotocatalisis en fase heterogénea, en la que interviene el TiO₂ únicamente. La etapa de adsorción para el material T(P25)/H₂O₂/UV-A comprende los primeros 15 minutos y con el paso del tiempo presenta una decoloración del 100% del sistema a los 90 minutos. Esto es debido principalmente a que la fuente de luz le proporciona la energía suficiente para promover el movimiento de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción y, a su vez, generar el hueco que interactúa con las especies del medio. Para evitar que se dé la reacción de recombinación del par hueco-electrón se adiciona al sistema una cantidad de peróxido de hidrógeno, el cual toma el electrón generado por la excitación del semiconductor, promoviendo la generación de radicales hidroxilo.



EL catalizador T(P25)/UV-A sin agente oxidante logró una decoloración del 100% del AM en 210 minutos. Ésta toma más tiempo debido a la falta del agente oxidante. Para el sistema se tiene oxígeno disuelto en el agua, el cual cumple la función de agente oxidante. Éste se combina con el electrón generado por la excitación del catalizador.

Al ser la cantidad de oxígeno presente en el agua de 8 mgL^{-1} , al principio da una velocidad de recombinación del par hueco electrón menor. Con el paso del tiempo, la actividad catalítica disminuye. Para el catalizador bajo luz visible y con peróxido de hidrógeno presentó un 20% de decoloración del AM a los 255 minutos.

La energía proporcionada por la lámpara de luz blanca no es suficiente para promover el movimiento del electrón de la banda de valencia a la banda de conducción del dióxido de titanio. Por ello, se tiene el proceso de adsorción del colorante en la superficie del catalizador hasta lograr un equilibrio de adsorción-desorción. El material de dióxido de titanio bajo iluminación visible sin adición del peróxido de hidrógeno no presenta una decoloración del sistema después de efectuar la reacción por más de 240 minutos. Este material presenta la adsorción-desorción del colorante en la superficie del catalizador. La fuente de luz visible no proporciona la energía suficiente para generar el par hueco-electrón en el semiconductor. No se generan los radicales hidroxilo que son los principales agentes que lleva a cabo la oxidación del AM.

Las desviaciones que existen de un experimento con respecto al otro son mínimas lo cual se ve reflejado en las barras de error para cada material.

4.3.2.2 TiO₂ Degussa P25 impregnado con hierro (FT(P25))

La caracterización del producto comercial TiO₂ Degussa P25 impregnado con hierro se llevó a cabo en este apartado. Primero se sintetizó el material, se secó a 120°C y, finalmente, se le aplicó un tratamiento térmico (550°C). Se impregnó con la misma cantidad de hierro que tienen los demás fotocatalizadores y así tener un punto de comparación entre los materiales sintetizados y el producto TiO₂ Degussa P25.

Al continuar con la caracterización del fotocatalizador de TiO₂ impregnado con hierro, se calcinó el material a 550°C y los perfiles de decoloración para el fotocatalizador se presentan en la Figura 4.28.

En la Figura 4.28 se presenta el caso para el material FT (P25) al agregar el agente oxidante y bajo luz UV-A, la decoloración del AM alcanzó un 70% a los 255 minutos. Este material presenta reacciones en fase heterogénea y homogénea. En fase heterogénea interviene el dióxido de titanio y el hierro soportados en el catalizador. En éste se llevan a cabo procesos sinérgicos debido a la combinación de estos dos metales (ver Figura 4.17). Al tener al dióxido de titanio dopado con hierro se reduce la banda de energía prohibida del dióxido de titanio. Se presentaron activaciones para los dos semi-conductores: el dióxido de titanio y el hierro, generando así el par hueco-electrón. El catalizador, al desorber una cantidad de hierro, da lugar a que en solución se den reacciones foto-Fenton en fase homogénea (ecuación 4.5), teniendo por este tipo de sistemas dos contribuciones.

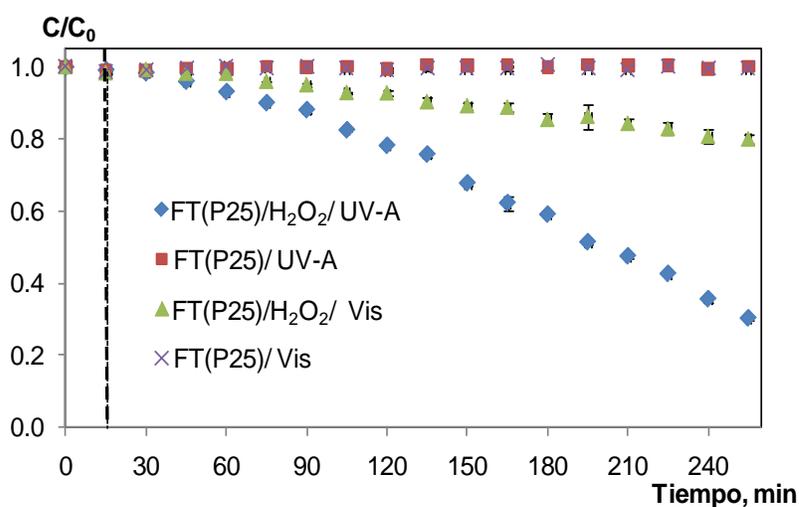


Fig.4.28 Perfiles de decoloración de AM para el fotocatalizador de dióxido de titanio (Degussa P25) impregnado con hierro a 550°C en presencia de dos fuentes de luz

Al cambiar la fuente de luz a visible y adicionando el peróxido de hidrógeno se logró un 20% de decoloración del AM a los 255 minutos. Este catalizador presenta su banda de absorción en la región visible. Esto se ve reflejado en la decoloración del sistema. Se da en la adsorción de la energía por el hierro, promoviendo la oxidación de la especie de hierro. El electrón generado lo toma el dióxido de titanio. Este electrón interacciona con otra especie de hierro reduciéndola. Esta especie de hierro reducida está en contacto con la molécula de peróxido de hidrógeno promoviendo su disociación, generando un ion y un radical hidroxilos (ver Figura 4.20). Este último es el agente oxidante que lleva a cabo la oxidación del AM. A su vez, se presentan reacciones foto-Fenton en la superficie del catalizador y también en fase homogénea.

Cuando el fotocatalizador está bajo luz UV-A y/o visible sin adición del agente oxidante (peróxido de hidrógeno) los sistemas no presentaron decoloración. Esto se da principalmente por la falta del agente oxidante que evite la recombinación del par hueco-electrón. Por tanto, estos sistemas solamente presentaron adsorción-desorción del AM en la superficie del catalizador. La reproducibilidad de los datos en estos sistemas presenta desviaciones no significativas dando como resultado barras de error pequeñas.

4.3.2.3 TiO₂ Degussa P25 soportado en una matriz de sílice (T(P25)/SP)

El TiO₂ Degussa P25 se soportó en sílice pirogénica para estudiar el comportamiento del mismo material al encontrarse en una matriz de sílice. Se comparó con los materiales sintetizados.

En la Figura 4.29 se presentan los resultados obtenidos para el material de TiO₂ Degussa P25 soportado en una matriz de sílice bajo dos fuentes de luz. Para el material calcinado y bajo luz UV-A se presentó una decoloración del 100% del AM a los 90 minutos. El dióxido de titanio



es excitado por la energía UV-A generando el par hueco-electrón y se reduce la recombinación de ellos con el peróxido de hidrógeno. A su vez, la decoloración del AM al tener el material de dióxido de titanio soportado comparándolo con el dióxido de titanio sin soportar no presenta diferencia alguna, ya que al aplicar el catalizador de dióxido de titanio al sistema en las mismas condiciones de reacción se logró una decoloración del 100% como cuando el dióxido de titanio está soportado sobre SP. Para el material T(P25)/SP a 550°C bajo luz visible sólo se da adsorción-desorción del AM en la superficie del catalizador. Esto se observa claramente en la Figura 4.29 donde la cantidad de colorante en disolución aumenta y disminuye en diferentes puntos. Manteniendo así una tendencia o un equilibrio en este caso.

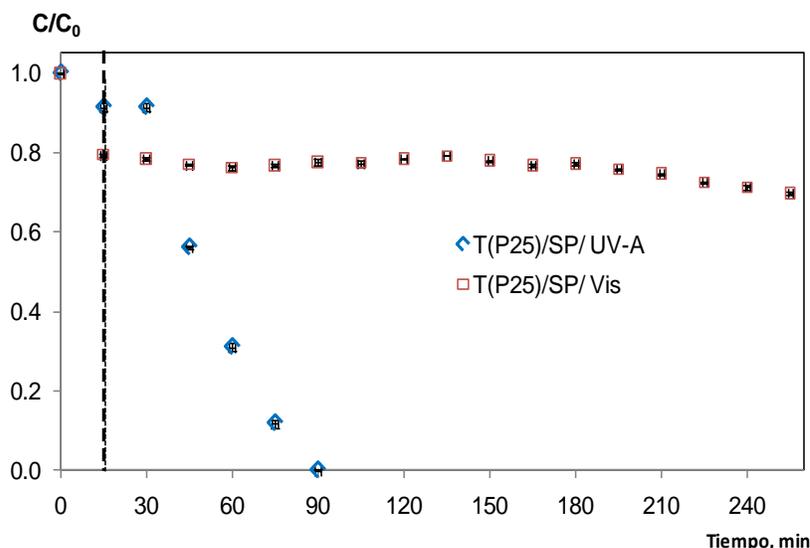


Fig. 4.29 Perfiles de decoloración de AM para el fotocatalizador de dióxido de titanio (Degussa P25) soportado en una matriz de sílice en presencia de dos fuentes de luz

4.3.2.4 TiO₂ Degussa P25 soportado en una matriz de sílice e impregnado con hierro (F/T(P25)/SP)

En este apartado se sintetizó el catalizador de TiO₂ Degussa P25 (T(P25)) impregnándolo con hierro y soportándolo en una matriz de sílice. Se analizó la actividad catalítica del material calcinado bajo dos fuentes de luz adicionando a todos los sistemas el peróxido de hidrógeno.

En la Figura 4.30 se presentan los perfiles de decoloración para el material F/ T(P25)/SiO₂. Para este catalizador calcinado bajo luz UV-A se tuvo una decoloración del sistema del 100% del AM a los 120 minutos. Además hubo reacciones en fase heterogénea y homogénea. Al contener dos metales en el catalizador mostró efectos sinérgicos (ver Figura 4.17). Aunque se requiere de 15 minutos más para decolorar el agua con anaranjado de metilo. Cuando se compara el material sintetizado por el método sol-gel con el precursor de tetraisopropóxido de titanio, se tiene una actividad catalítica más alta en comparación con el material con Degussa P25, bajo las mismas condiciones, ya que decolora la solución de AM en un tiempo menor (90 minutos). Cuando el material se calcina y está bajo iluminación visible, se logra una decoloración del 100% a los 210 minutos. Este material también presenta reacciones en fase heterogénea y homogénea y efectos sinérgicos debidos a la combinación de los metales (ver



Figura 4.20). Al comparar este material con Degussa P25 impregnado con hierro, se observa que el catalizador de Degussa dopado con hierro sólo alcanzó 20% de decoloración del AM. El material compuesto sintetizado por el método sol-gel y empleando el precursor de tetraisopropóxido de titanio, se tiene que el material que utiliza el precursor Degussa P25 presenta mejor actividad catalítica en comparación con el otro. Sin embargo, solamente se tiene la diferencia en el tiempo de decoloración, ya que el material con Degussa P25 lo alcanza a los 210 minutos y el material con tetraisopropóxido de titanio requiere de 240 minutos. Esto indica que los materiales sintetizados con el precursor de tetraisopropóxido de titanio presentan una actividad catalítica buena, debido a que se obtienen resultados similares a los del producto comercial Degussa P25. La reproducibilidad de datos para estos sistemas se lleva a cabo realizando tres experimentos para cada uno obteniendo la desviación para cada dato y graficándolo como barras de error.

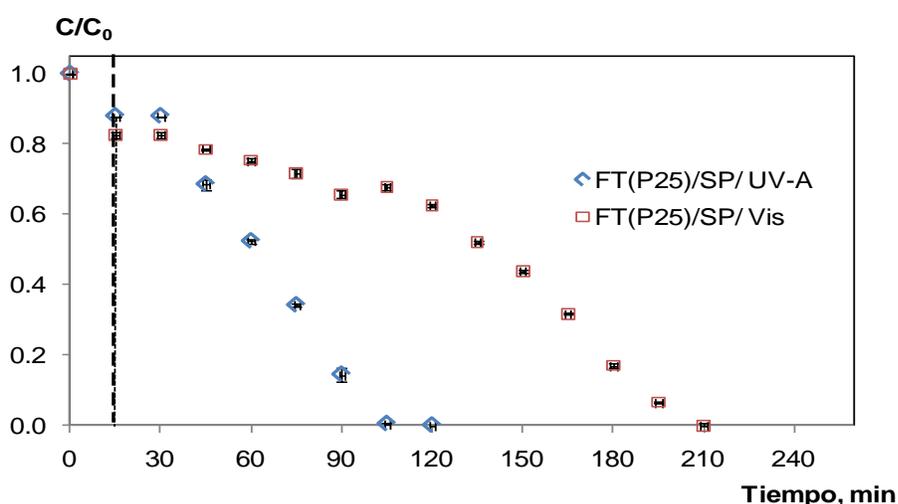


Fig. 4.30 Perfiles de decoloración de AM para el fotocatalizador de dióxido de titanio (Degussa P25) soportado en sílice e impregnado con hierro en presencia de dos fuentes de luz

4.4 Vida media de los catalizadores

Un estudio importante para un catalizador es conocer su vida útil o media, para saber el número de veces que puede ser regenerado sin que se vea afectada su actividad catalítica.

Un catalizador dado presenta una actividad catalítica específica bajo luz UV-A. Para ello se evaluó la vida media de cada uno de ellos.

Esto se logró al emplear el mismo catalizador llevando a cabo varios procesos de decoloración, obteniendo resultados favorables con el paso del tiempo, hasta llegar al momento en que el catalizador no degrada a una velocidad adecuada, haciéndose más lenta o incompleta a lo largo del tiempo de experimentación (ver Figura 4.31).

Al emplear el mismo catalizador y efectuar la segunda decoloración del sistema todos los catalizadores presentaron una actividad catalítica mayor reduciendo el tiempo de la



decoloración del sistema. Al efectuar el tercer proceso de decoloración, los fotocatalizadores presentaron una disminución del tiempo de decoloración para algunos materiales, viendo así reducida su actividad. En el cuarto proceso de decoloración, se observó que para todos los catalizadores se presentaba una disminución de la decoloración del sistema tomando más tiempo. Se encontró que la actividad catalítica de los fotocatalizadores se redujo en la cuarta etapa, en comparación con la segunda.

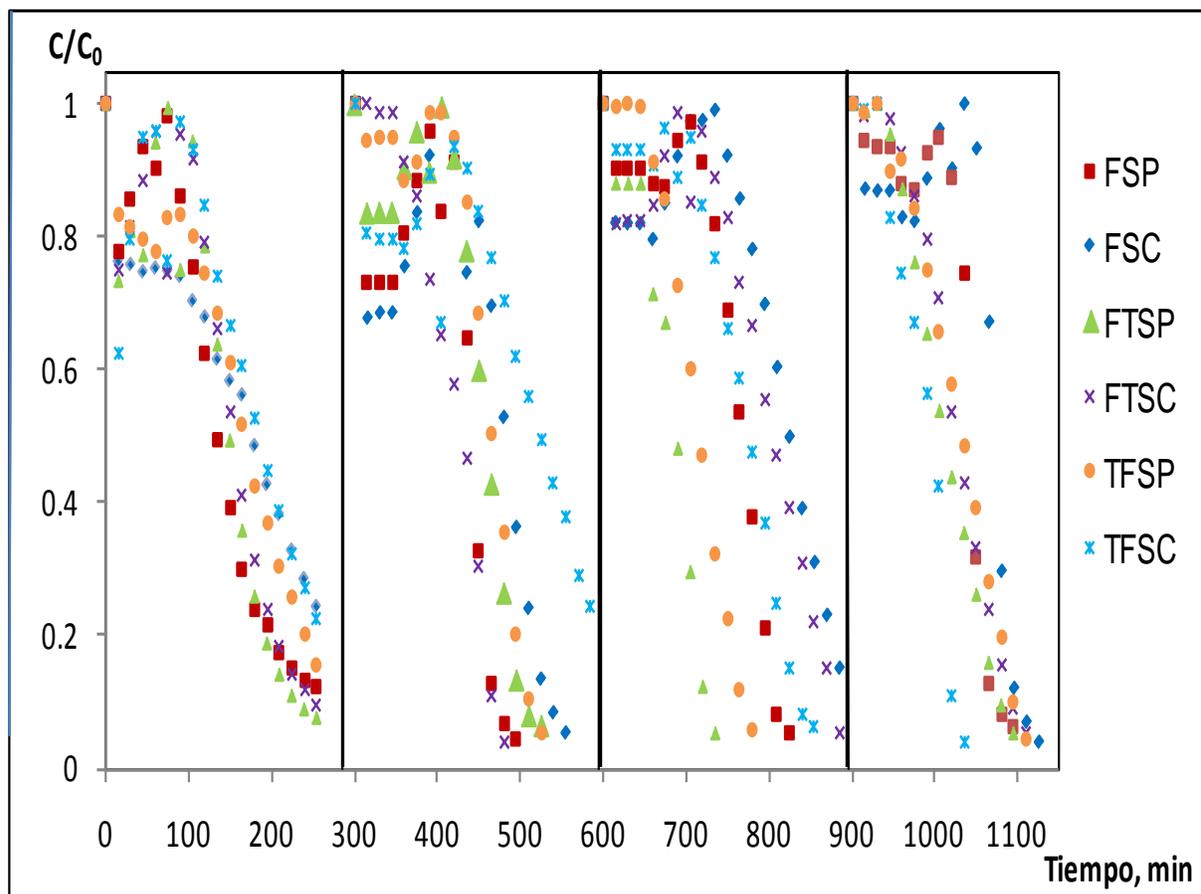


Fig. 4.31 Perfiles de decoloración de AM para los diferentes fotocatalizadores estudiando la vida media de cada uno de ellos bajo luz UV-A

4.5 Desorción de hierro de los materiales

Para los materiales impregnados con hierro es necesario estudiar el comportamiento de éste al ser soportado sobre la sílice. Al entrar en contacto el fotocatalizador con el agua, el hierro tiende a desorberse de él, pasando al agua, teniendo influencia en el proceso de decoloración del sistema.

Para todos los materiales impregnados con hierro se analizó su comportamiento, su contribución en el proceso de decoloración del AM y la cantidad que pierde al estar en contacto con la disolución de colorante. Al llevar a cabo los experimentos se evaluó la



desorción del hierro para todos los fotocatalizadores que contienen hierro bajo las dos fuentes de luz. Los resultados pueden verse en las Figuras 4.32 para luz UV-A y 4.33 para luz visible.

En ellos se aprecia que la cantidad de hierro desorbido para los materiales bajo luz UV-A es menor a 0.12 mgL^{-1} y cuando los materiales están bajo luz visible es menor a 0.18 mgL^{-1} . Esto indica que la mayor cantidad de hierro permanece en el fotocatalizador favoreciendo la reacción en fase heterogénea, como se comprobó con los resultados obtenidos en este trabajo.

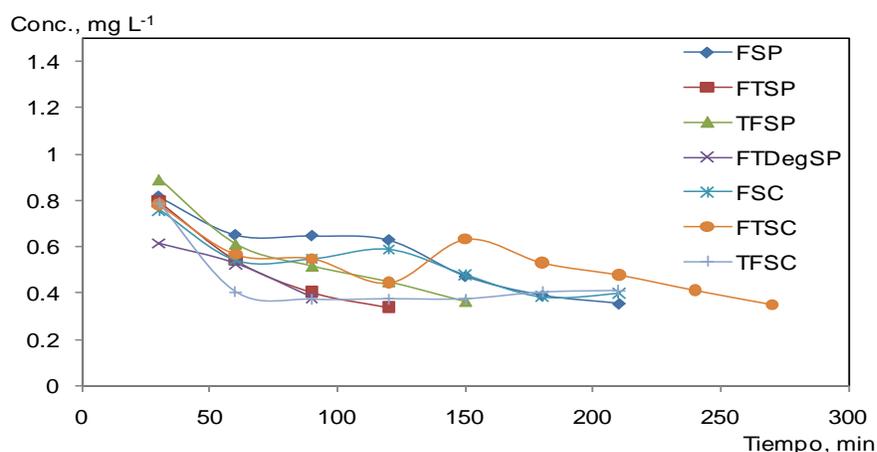


Fig.4.32 Desorción de hierro de los diferentes fotocatalizadores bajo luz UV-A

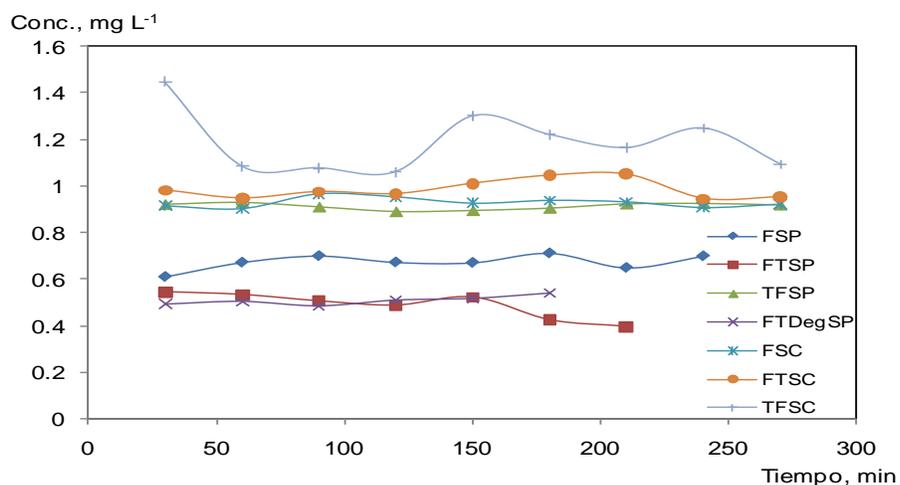


Fig.4.33 Desorción de hierro de los diferentes fotocatalizadores bajo luz visible

4.6 Consumo de peróxido de hidrógeno

Durante el proceso de decoloración fotocatalítica para todos los materiales se determinó el consumo de peróxido de hidrógeno, tanto con luz UV-A como visible. Como los resultados son muy similares, solamente se presenta un comportamiento del consumo de peróxido para cada material. Los resultados se muestran en la Figura 4.34. Se puede observar que la



concentración de H_2O_2 no muestra decremento importante durante el proceso de decoloración, para todos los catalizadores, lo cual es interesante ya que no es necesario reponer este insumo.

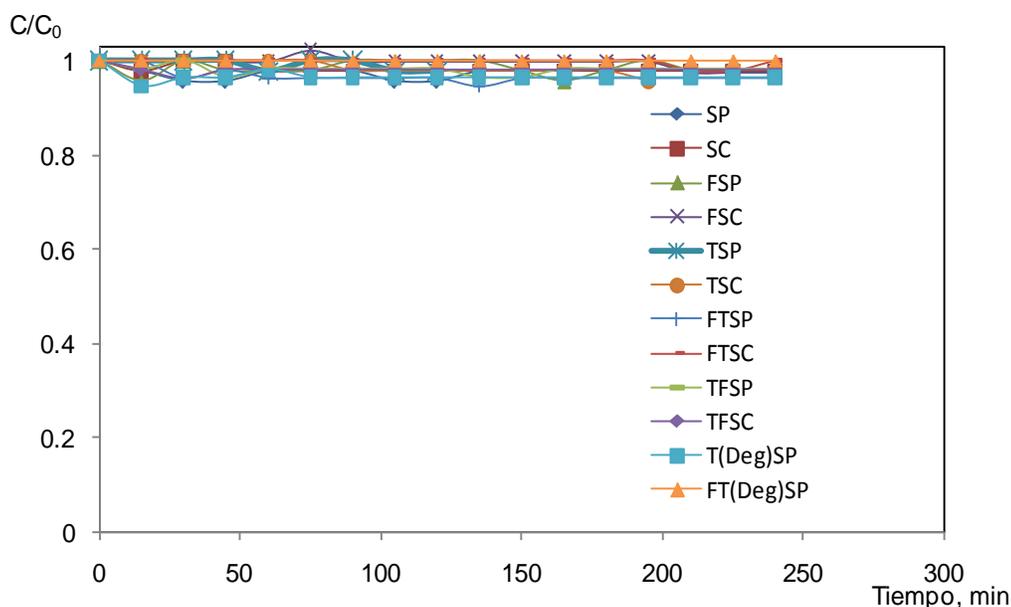


Fig.4.34 Consumo de peróxido de hidrógeno para los diferentes fotocatalizadores

4.7 Cálculo *grosso modo* de los costos de los diferentes fotocatalizadores

Al preparar los diferentes fotocatalizadores y compararlos con un producto comercial como Degussa P25 se tiene un punto de referencia para saber qué tan eficaces son los materiales sintetizados. Otra forma de evaluar y comparar los materiales es a través del costo de su síntesis.

Para encontrar los costos para cada catalizador se tiene que partir de los precios de los reactivos y así desglosar el costo de cada uno de ellos y al final sumarlos. Para obtener el costo de un catalizador no se consideró la mano de obra, ni los materiales, equipo, energía, etc., ya que es un ejercicio muy preliminar.

Los precios de los reactivos en pesos mexicanos a febrero de 2011 son los siguientes:

Nitrato férrico nonahidratado (10 g)	717.00
Tetraisopropóxido de titanio (100 mL)	634.00
Sílice cromatografica (1 kg)	7918.00
Sílice pirogénica (500 g)	810.00
Alcohol isopropílico (2 L)	1559.00
Degussa P25 (100 g)	1673.00



Se realiza el cálculo para un solo material, en este caso la impregnación de iones de hierro sobre la sílice pirogénica (FSP). Este mismo procedimiento se hace para los demás materiales.

Se pesan 0.9393 g de nitrato férrico nonahidratado

Se preparan 10 g de material (SP)

Costo por el nitrato férrico

$$F = \frac{0.9393 * 717}{10}$$

$$F = \$67.34$$

Costo por la SP

$$SP = \frac{10 * 810}{500}$$

$$F = \$16.2$$

Costo total del catalizador

$$CT = F + SP$$

$$CT = 67.34 + 16.2$$

$$CT = \$83.54$$

Los 10 g de catalizador sintetizado tendrán un costo por materiales de \$83.54 pesos mexicanos. Haciendo el mismo ejercicio para todos se tienen los datos presentados en la Tabla 4.5.

Aunque parecería que el material FTSP, que fue el que mostró el mejor desempeño con luz visible, tiene un costo equivalente al material de importación de Degussa, además de evitar la dependencia de otro país. En realidad, al material de importación debe sumársele el costo de su separación del efluente tratado (su tamaño de partícula no le permite sedimentar fácilmente ya que es muy pequeño).

En el caso del material probado, FTSP, éste precipita sin problemas al quitar la agitación y el efluente puede decantarse completamente clarificado.



Tabla 4.5 Costo por materiales de los diferentes catalizadores sintetizados por cada 10 g
(Degussa: \$167.30/10 g)

Material	Hierro (\$)	Titanio (\$)	Alcohol (\$)	Sustrato (SP o SC) (\$)	Total (\$)
FSP	67.34	0	0	16.20	83.54
TSP	0	8.55	77.95	16.20	102.70
FTSP	67.34	8.55	77.95	16.20	170.04
TFSP	67.34	8.55	25.95	16.20	118.04
FSC	67.34	0	0	79.18	146.52
TSC	0	8.55	77.95	79.18	165.68
FTSC	67.34	8.55	77.95	79.18	233.02
TFSC	67.34	8.55	25.95	79.18	181.02

4.8 Discusión final

Con objeto de visualizar los resultados de toda la investigación realizada a continuación se presentan en la Tabla 4.6 los datos obtenidos de todos los experimentos de eficiencia de decoloración de las soluciones acuosas de anaranjado de metilo.

Los fotocatalizadores sintetizados en esta investigación presentaron actividad catalítica bajo las dos fuentes de iluminación. El material compuesto preparado por el método sol-gel presentó los mejores resultados en la decoloración del AM. Comparando el material con el precursor el tetraisopropóxido de titanio y el material comercial Degussa P25 presentaron decoloración de las soluciones de AM del 100% en tiempos de 210 y 255 min. Los costos de estos catalizadores son semejantes entre ellos.

El mejor sustrato para la elaboración de este tipo de fotocatalizadores es la sílice pirogénica, debido a que presenta una mayor área superficial y un tamaño de partícula más pequeño en comparación con el gel de sílice.



Tabla 4.6 Datos de eficiencia de decoloración obtenidos en esta investigación para los materiales con hierro y titanio soportados en una matriz de sílice y con el control de titanio de Degussa P25

Material	Sustrato	Tratamiento térmico (°C)	Fuente de luz	Eficiencia de decoloración*, (tiempo, min)	Eficiencia de decoloración* a 240 min, %	Eficiencia de decoloración**, (tiempo, min)	Eficiencia de decoloración** a 240 min, %
Blanco	SP	120	UV-A	—	55	—	—
			Vis	—	38	—	—
		550	UV-A	—	25	—	—
			Vis	—	40	—	—
	SC	120	UV-A	—	60	—	—
			Vis	—	40	—	—
	550	UV-A	—	30	—	—	
F	SP	120	UV-A	(60)	100	(45)	100
			Vis	(60)	100	—	12
		550	UV-A	(150)	100	—	88
			Vis	(255)	100	—	10
	SC	120	UV-A	(135)	100	(120)	100
			Vis	(150)	100	—	12
	550	UV-A	—	82	—	74	
T	SP	120	UV-A	(90)	100	—	—
			Vis	(105)	100	—	—
		550	UV-A	(135)	100	—	—
			Vis	(135)	100	—	—
	SC	120	UV-A	(135)	100	—	—
			Vis	(180)	100	—	—
	550	UV-A	(135)	100	—	—	
FT	SP	120	UV-A	(105)	100	(135)	100
			Vis	—	70	—	11
		550	UV-A	(90)	100	—	93
			Vis	(255)	100	—	7
	SC	120	UV-A	(90)	100	(210)	100
			Vis	(190)	100	—	9
	550	UV-A	(255)	100	—	92	
TF	SP	120	UV-A	(135)	100	—	85
			Vis	—	90	—	6
		550	UV-A	(120)	100	—	81
			Vis	—	91	—	1
	SC	120	UV-A	(135)	100	—	86
			Vis	—	36	—	8
	550	UV-A	—	75	—	75	
T(P25)	H ₂ O ₂	120	UV-A	(90)	100	—	—
			Vis	—	22	—	—
	Sin H ₂ O ₂		UV-A	(180)	100	—	—
			Vis	—	1	—	—
	H ₂ O ₂	550	UV-A	(90)	100	—	—
			Vis	—	20	—	—
Sin H ₂ O ₂		UV-A	(210)	100	—	—	
		Vis	—	0	—	—	

- No se alcanzó

*Fase heterogénea

**Fase homogénea



Tabla 4.6 Continuación. Datos de eficiencia de decoloración obtenidos en esta investigación para los materiales con hierro y titanio soportados en una matriz de sílice y con el control de titanio de Degussa P25

Material	Sustrato	Tratamiento térmico (°C)	Fuente de luz	Eficiencia de decoloración*, (tiempo, min)	Eficiencia de decoloración* a 240 min, %	Eficiencia de decoloración**, (tiempo, min)	Eficiencia de decoloración** a 240 min, %
F/T(P25)	H ₂ O ₂	120	UV-A	(105)	100	—	—
	Sin		UV-A	—	43	—	—
			Vis	—	43	—	—
	H ₂ O ₂	550	UV-A	—	70	—	—
			Vis	—	17	—	—
	T(P25)/SP	Sin		UV-A	—	1	—
Vis				—	1	—	—
H ₂ O ₂		120	UV-A	(105)	100	—	—
			Vis	—	7	—	—
H ₂ O ₂		550	UV-A	(90)	100	—	—
			Vis	—	28	—	—
F/T(P25)/SP	H ₂ O ₂	120	UV-A	(105)	100	—	—
			Vis	(120)	100	—	—
	H ₂ O ₂	550	UV-A	(120)	100	—	—
			Vis	(210)	100	—	—

*Fase heterogénea

**Fase homogénea



Capítulo V

Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

El objetivo general de esta investigación era el de evaluar la degradación de una sustancia modelo tóxica o difícil de degradar preparando y caracterizando materiales de dióxido de titanio impregnados con hierro para su empleo como catalizadores en la depuración de agua contaminada con esa sustancia, considerando el efecto del valor del pH en el equilibrio: adsorción-desorción de hierro de los materiales de TiO_2 , para lo cual se probaron los materiales caracterizados en la degradación de anaranjado de metilo en solución acuosa, empleando técnicas espectrofotométricas, para alcanzar la total decoloración de las soluciones acuosas. Con base en los resultados siguientes:

- * Se elige a la sílice pirogénica como sustrato de soporte, con respecto a la cromatográfica, debido a que los materiales presentaron los mejores resultados bajo un tratamiento térmico a 550°C . Además, ofrece un área superficial mayor (aproximadamente $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), mejorando con ello la actividad catalítica del fotocatalizador. Esto es debido a que las reacciones que se llevan a cabo tienen lugar en la superficie del catalizador
- * Se sintetizó el material $\text{Fe/TiO}_2/\text{SiO}_2$ empleando el método sol-gel, así como los catalizadores de control $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ y Fe/SiO_2
- * Los resultados demostraron que el hierro se adsorbe en el material compuesto ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) y en el sustrato (SiO_2), presentando una baja desorción de él en comparación con la cantidad con la cual se impregnó el material (de 1 a 2%, dependiendo de la temperatura de tratamiento del material, del agente oxidante y del tipo de luz)
- * Los catalizadores presentaron actividad catalítica en la región visible, ya que se logró el desplazamiento de la banda de absorción del dióxido de titanio debido a la incorporación del hierro

Se puede concluir que:

- * El material compuesto (FTSP) soportado en SP presentó mejores resultados de decoloración del AM bajo luz UV-A comparado con los materiales de control (FSP y TSP) a 550°C (90 min versus 150 y 120 min, respectivamente).
- * Los materiales soportados en SC a 550°C y bajo luz UV-A presentaron actividad catalítica; sin embargo, el catalizador con sólo titanio presentó mayor actividad catalítica que los materiales compuestos (135 min).
- * Los materiales soportados en SP y SC a 550°C bajo luz visible presentaron actividad catalítica, aunque lenta (tiempos mínimos de 130 a 250 min).
- * Los materiales soportados en SP y SC sin tratamiento térmico (120°C) presentaron una actividad catalítica mayor a los materiales con tratamiento térmico, debido a los compuestos que se encuentran presentes en sus superficies.



- * Los materiales sintetizados empleando el método sol-gel presentaron mejor actividad catalítica en comparación con los materiales sintetizados usando el método de inserción. La mayor actividad catalítica se presentó al soportar al dióxido de titanio en la sílice pirogénica y después dopado con hierro (FTSP).
- * La aportación de las reacciones en fase homogénea en la decoloración del sistema no fue significativa ($p < 0.05$).
- * El agente oxidante (peróxido de hidrógeno) no se consumió a lo largo de los experimentos, pero favorece la velocidad de decoloración de los diferentes catalizadores.
- * En el caso del material de dióxido de titanio Degussa P25 dopado con hierro soportado en una matriz de sílice pirogénica presentó una diferencia de poco más de 30 minutos de reacción para alcanzar una decoloración del 100% del sistema con el material de tetraisopropóxido de titanio (de 210 y 255 min, respectivamente). En este caso, el material Degussa P25 presentó una decoloración del 100% del AM en un tiempo relativamente más corto (210 min).
- * Los costos por material indican que el material más caro es el compuesto soportado en SC. Los demás materiales se encuentran en un intervalo de 100 a 150 pesos mexicanos por cada 10 g.

5.2 Recomendaciones

En próximas investigaciones a desarrollar se sugiere:

- ✓ Llevar a cabo un análisis de los productos resultantes del proceso de decoloración y corroborar que se está llevando a cabo una mineralización total o la identificación de los productos intermedios que se están formando.
- ✓ Si se continúa trabajando con el colorante AM se debe tomar en cuenta que es muy sensible a variaciones de pH ya que, con diferencias de tan solo 3.0 ± 1 , se intensifica la coloración naranja lo que induce a errores en la evaluación de la decoloración.



Anexo I

I.1 Materiales sin calcinar

Todos los materiales fueron caracterizados catalíticamente a 120°C, presentando un comportamiento diferente en comparación con sus contra partes con tratamiento térmico a 550°C. Esto se puede atribuir a las especies presentes sobre la superficie del sustrato, que pueden ser grupos hidroxilo o alcóxidos. Estas especies favorecen la decoloración del sistema. Al aplicar un tratamiento térmico se eliminan estas especies.

En la Figura I.1 se presentan los resultados del proceso de decoloración del anaranjado de metilo para los materiales soportados en sílice pirogénica a 120°C bajo luz UV-A. En dicha figura se presenta una separación de las dos etapas del experimento dada por una línea discontinua. La etapa del proceso de adsorción comprende los primeros 15 minutos. Después de este tiempo se tiene la etapa de reacción para el sistema (240 minutos). Estas etapas se encuentran marcadas en todos los gráficos de la caracterización catalítica de todos los catalizadores.

Los fotocatalizadores a la temperatura de 120°C presentan actividad catalítica bajo luz UV-A. El fotocatalizador que presentó mejor resultado fue FSP. A los 60 minutos se alcanzó la decoloración del 100% del anaranjado de metilo, donde se tienen los dos tipos de reacción: en fase heterogénea (superficie del catalizador) y en fase homogénea. Para el material TSP presentó una decoloración del 100% del AM a los 90 minutos. Para este catalizador sólo se presenta la reacción del dióxido de titanio que se encuentra soportado en la SP. El material FTSP alcanzó el mismo porcentaje de decoloración a los 105 minutos. Este material presenta reacciones en fase heterogénea y homogénea por lo que su decoloración resultaría más rápida. Además, presenta efectos sinérgicos (ver Figura 4.17). Sin embargo, tarda más, por interacciones entre los compuestos que estén sobre la superficie del catalizador. El catalizador TFSP lo logró a los 135 minutos, presentando efectos sinérgicos debidos a la interacción entre el hierro y el titanio. Se realizó el experimento empleando el sustrato de sílice pirogénica para conocer la influencia que tiene en la decoloración. Al principio del experimento se presentó el fenómeno de adsorción-desorción pero, con el paso del tiempo, el sistema presenta a un 50% de decoloración del AM al final la etapa de reacción a los 255 minutos. Este comportamiento se le puede atribuir a las especies presentes en la superficie de la sílice pirogénica.

En la prueba de reproducibilidad de datos para estos fotocatalizadores, los experimentos demostraron un comportamiento similar teniéndose barras de error no significativas.

En el caso de los materiales soportados en sílice cromatográfica se tiene que a los 90 minutos el material FTSC alcanzó la decoloración del 100% del AM. En este caso, la interacción entre el titanio y hierro da como resultado una decoloración más rápida. Esto se debe a los efectos sinérgicos que suceden bajo luz UV-A (ver Figura 4.17). Para los demás fotocatalizadores se presenta una decoloración del 100% del anaranjado de metilo en menos de 135 minutos. Para estos materiales se tiene una característica que favorece a que se lleve a cabo de manera más rápida la decoloración de AM y es la presencia de grupos hidroxilo y alcóxido en la superficie del sustrato. En la reproducibilidad de datos se tuvieron valores cercanos entre los diferentes



experimentos obteniéndose desviaciones no significativas. Estos resultados están en la Figura 4.15. De igual manera, se tiene el proceso de decoloración para el sustrato (sílice cromatográfica). Éste presenta una decoloración del 60% del AM a los 255 minutos de reacción.

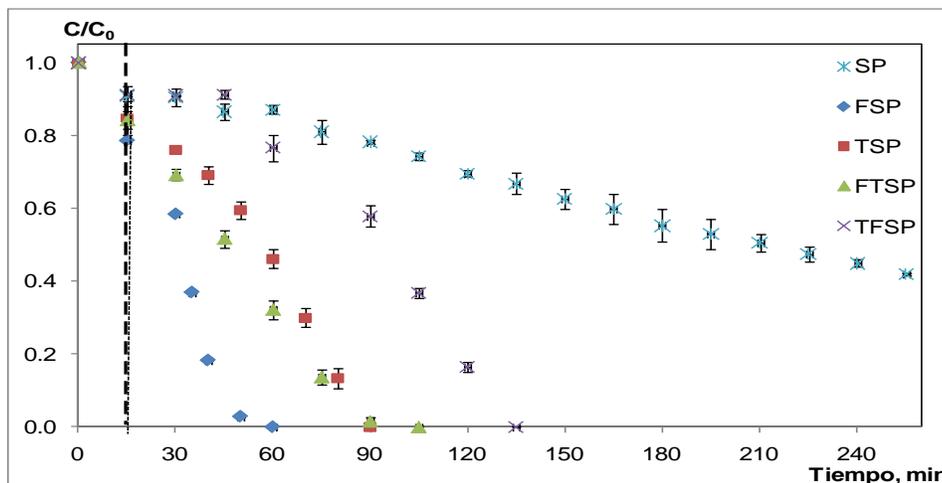


Fig.I.1 Perfiles de decoloración de AM de los fotocatalizadores soportados en SP a 120°C bajo luz UV-A

En este apartado se analizó la actividad catalítica de los fotocatalizadores soportados en sílice pirogénica bajo luz visible. En la Figura I.3 se tienen los resultados. En dicha figura, el material TSP alcanzó la decoloración del 100% del AM a los 60 minutos. Para el material FSP, la decoloración del 100% del AM se obtuvo a los 105 minutos. Para el material TFSP se decolora el 92% del AM a los 255 minutos. En el caso del material FTSP se tiene una decoloración del 70%. Bajo las mismas condiciones se analizó la actividad catalítica del sustrato (sílice pirogénica), alcanzando un 35% de decoloración del AM. La decoloración se ve influenciada por las especies presentes en la superficie de la SP.

Los fotocatalizadores soportados en sílice cromatográfica bajo luz visible presentan actividad catalítica. Teniendo una decoloración del 100% del AM a los 150 minutos con el material FSC y el material TSC logra alcanzar una decoloración del 100% del AM a los 195 minutos.

Para el material FTSC la decoloración del 100% del AM se obtiene a los 210 minutos. Para el material TFSC presenta un 60% de decoloración del AM a los 255 minutos. Se realizaron las pruebas de reproducibilidad de datos para obtener desviaciones que resultaron ser no significativas, teniendo comportamientos semejantes entre los experimentos. Ver la Figura I.4.

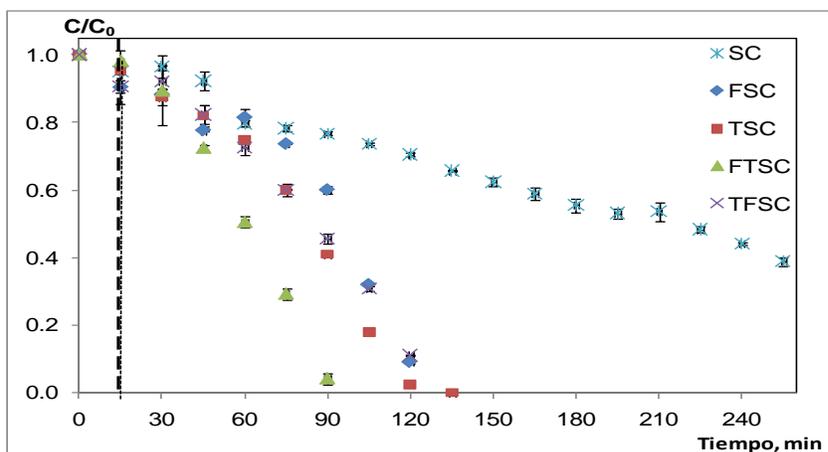


Fig.I.2 Perfiles de decoloración de AM de los fotocatalizadores soportados en SC a 120°C bajo luz UV-A

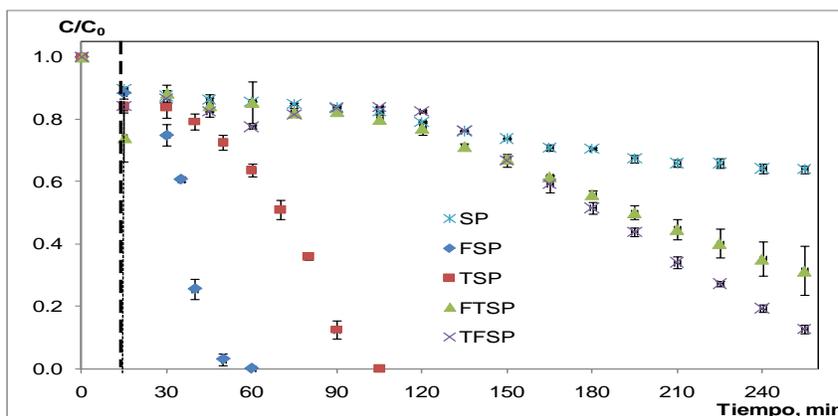


Fig.I.3 Perfiles de decoloración de AM de los fotocatalizadores soportados en SP a 120°C bajo luz visible

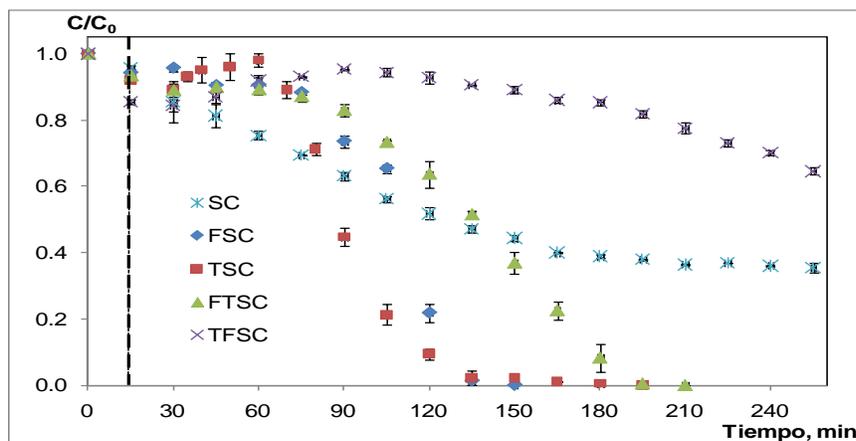


Fig.I.4 Perfiles de decoloración de AM de los fotocatalizadores soportados en SC a 120°C bajo luz visible



Anexo II

Estabilización y disposición controlada de los residuos generados en esta investigación

Para tratar los residuos de esta investigación se tomaron en cuenta los tipos de sistemas que se ponen a reaccionar. De acuerdo con ellos se pueden generar mayor o menor cantidad.

Para los sistemas de reacción bajo luz UV-A y visible se tiene que separar el catalizador del medio acuoso. Esto se logra hacer aplicando una filtración, logrando separar la mayor cantidad de catalizador del agua. Este catalizador recuperado se puede regenerar aplicándole un tratamiento térmico por un periodo de tiempo. El filtrado resultante puede ser vertido a la tarja directamente. La concentración del AM es menor a 20 mgL^{-1} .

Cuando se tienen reacciones en fase homogénea (desorción de hierro) se eliminó al variar el valor de pH del sistema. Al aumentar el valor del pH adicionando hidróxido de sodio, el hierro precipita y se elimina por sedimentación o filtración. La solución resultante puede ser vertida al drenaje directamente.

En las determinaciones de hierro se tiene la presencia de complejos de hierro en disolución. Se eliminaron de igual manera, al aumentar el valor de pH de las muestras, precipitando esos complejos, separándolos por filtración y vertiendo la fase líquida al drenaje.



Bibliografía

1. Allen S.J., McKay G., Porter J.F. 2004. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. **J. of Colloid and Interface Science**. **280**:322–333.
2. Almquist C. B., Biswas P. 2001. The photo-oxidation of cyclohexane on titanium dioxide: an investigation of competitive adsorption and its effects on product formation and selectivity. **Applied Catalysis A: General**. **214**:259–271.
3. Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Martota, R. 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for purification and recovery. **Catal. Today**. **53**:51-59.
4. Arai Y., Tanaka K., Khlaifat A.L. 2006. Photocatalysis of SiO₂-loaded TiO₂. **J. Mol. Catal. A: Chem**. **243**:85–88.
5. Bauer R., Fallmann H. 1997. The photo-Fenton oxidation - a cheap and efficient wastewater treatment method. **Res. Chem. Intermed**. **23**:341-354.
6. Bellardita M., Addamo M., Di Paola A., Marci G., Palmisano L., Cassar L., Borsa M. 2010. Photocatalytic activity of TiO₂/SiO₂ systems **J. Hazards. Mater**. **174**:707-713.
7. Bossman S., Oliveros E., Göb S.; Siegwart S.; Dahlen E., Payanwan L. Jr., Straub M., Wörner M., Braun A. 1998. New evidence against hydroxyl radical as reactive intermediates in the thermal and photochemical enhanced Fenton reactions. **J. Phys. Chem. A**. **102**:5542-5550.
8. Brinker C.J., Scherer G.W. 1990. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. Nueva York, NY. EEUU.
9. Brunauer S., P. H. Emmett, E. Teller. 1938. **J. Am. Chem. Soc.** **60**: 309.
10. Chen D., Ray K. A. 1998. Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension **Wat. Res.** **32**: 3223-3234.
11. Coleman H.M., V. Vimonses, G. Leslie, R. Amal. 2007. Degradation of 1,4-dioxane in water using TiO₂ based photocatalytic and H₂O₂/UV processes. **J. Hazards. Mater**. **146**:496–501.
12. Comisión Nacional del Agua. 2004. **Informe anual**. Dirección electrónica: www.conagua.gob.mx
13. Cotton, F.A., Wilkinson, G. 1988. **Advanced Inorganic Chemistry**. 5a ed. Wiley. Nueva York, NY. EEUU.
14. Cozzolino M., Di Serio M., Tesser R., Santacesaria E.. 2007. Grafting of titanium alkoxides on high-surface SiO₂ support: An advanced technique for the preparation of nanostructured TiO₂/SiO₂ catalysts. **Appl. Catal. A: General**. **325**: 256–262.
15. Dvoranová D., Brezová V., Mazúra M., Malati M. 2002. Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**. **37**:91–105.
16. Eickhoff T., P. Grosse W. 1990. **Theiss Vibrational Spectroscopy**. **1**:229-233.
17. Farhataziz, X., Ross, A.B. 1997. Selective specific rates of reaction of transients in water and aqueous solution. Part III. Hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radical ions. **Natl. Std. Ref. Data Ser. (USA Natl. Bur. Stds.)**. **59**. Washington D.C. EEUU.
18. Fenton, H.J.H. 1894. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **J. Chem Soc.** **65**:899-901.
19. Fenton, H.J.H., Jackson, H. 1899. The oxidation of polyhydric alcohols in presence of iron. **J. Chem. Soc. Trans.** **75**:1-11.



20. Gallard H.; De Laat J.; Legube B. 1999. Spectrophotometric study of the formation of iron (III)-hidroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions. *Wat. Res.* **33**:229-243.
21. García-M. J., Ríos-E. M., Rentería-T. V.M., Valverde-A. M.G. 2009. CO oxidation over Au/TiO₂ supported on silica. En *Nanotech 2009*. Lunes 28 al miércoles 30 de Septiembre. Berlín, Alemania.
22. Gelover S., Mondragón P., Jiménez A. 2004. Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* **165**:241-246.
23. Ghorai T.K., Dhakb D., Biswas S.K., Dalai S., Pramanik P. 2007. Photocatalytic oxidation of organic dyes by nano-sized metal molybdate incorporated titanium dioxide (M_xM_{0x}Ti_{1-x}O₆) (M = Ni, Cu, Zn) photocatalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* **273**:224-229.
24. Gude K., Gun'ko V., Blitz J. 2008. Adsorption and photocatalytic decomposition of methylene blue on surface modified silica and silica-titania. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* **325**:17-20.
25. Herrmann J.M., Matos J., Disdier J., Guillard C., Laine J., Malato S., Blanco J. 1999. Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension. *Catal. Today.* **54**:255-265.
26. Hernández, M.A., González, A.I., Corona, I., Hernández, F., Rojas, F., Asomoza, A., Solís, S., Portillo, R., Salgado, M.A. 2009. Chlorobenzene, chloroform, and carbon tetrachloride adsorption on undoped and metal-doped sol-gel substrates (SiO₂, Ag/SiO₂, Cu/SiO₂ and Fe/SiO₂). *J. Hazards. Mater.* **162**:254-263.
27. Hoigné J., Bader H. 1983. Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water. Part II. Dissociating organic compounds. *Wat. Res.* **17**:185-186.
28. Kevin D.O. Jackson. 2004. A Guide to Identifying Common Inorganic Fillers and Activators Using Vibrational Spectroscopy. **Jonh Wiley & Sons, Ltd.**
29. Kirchnerova J., Herrera Cohen M.-L., Guy C., Klvana D. 2005. Photocatalytic oxidation of n-butanol under fluorescent visible light lamp over commercial TiO₂ (Hombicat UV100 and Degussa P25). *Applied Catalysis A: General* **282**:321-332
30. Kukovec A., Kónya Z., Mönster D., Reschetilowski W., Kiricsi I. 2001. UV-Vis investigations on Co, Fe and Ni incorporated into sol-gel SiO₂-TiO₂ matrices. *J. Mol. Structure* **563-564**:403-407.
31. Lafjaha M., Djafri F., Bengueddach A., Keller N., Keller V. 2011. Beta zeolite supported sol-gel TiO₂ materials for gas phase photocatalytic applications. *J. Hazard. Mater.* **186**:1218-1225.
32. Legrini, O., Oliveros E., Braun A.M. 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* **93**:671-698.
33. Li Y-S., Church J. S., Woodhead A. L., Moussa F. 2010. Preparation and characterization of silica coated iron oxide magnetic nano-particles. *Spectrochimica Acta Part A.* **76**: 484-489.
34. Li Z., Hou B., Xu Y., Wu D., Yuhan S. 2005. Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic performance of silica-modified titanium dioxide nanoparticles. *J. Colloid and Interface Science.* **288**:149-154.
35. Li, F. Jiang Y., Xia M., Sun M., Xue B., Ren X. 2009. A high-stability silica-clay composite: Synthesis, characterization and combination with TiO₂ as a novel photocatalyst for Azo dye. *J. Hazard. Mater.* **165**:1219-1223.



36. Li F.B., Li X.Z. 2002. Photocatalytic properties of gold/gold ion-modified titanium dioxide for wastewater treatment. *Applied Catalysis A: General*. **228**:15–27.
37. Litter M. I. 1999. Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*. **23**:89–114.
38. Malato S., Blanco J., Campos A., Caceres J., Guillard C., Herrmann J.M., Fernández-Alba A.R. 2003. Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale. *Appl. Catal. B*. **42**:349–357.
39. Marco A., Esplugas S., Saum G. 1997. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. *Wat. Sci. Technol.* **35**:321-327.
40. Mazille F., Schoettl T., Pulgarin C. 2009. Synergistic effect of TiO₂ and iron oxide supported on fluorocarbon films. Part 1: Effect of preparation parameters on photocatalytic degradation of organic pollutant at neutral pH, *Appl. Catal. B: Environ.* **89**:635-644.
41. Menéndez-Flores V.M., López-Atamoros L.G., Ríos-Enríquez M.Á., Durán-Domínguez-de-Bazúa M.C. 2004; Degradación de p-clorofenol en solución acuosa con reactivo de Fenton empleando un sistema fotocatalítico. *Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)*. **19(1)**:36-43.
42. Mishra V.S., Pelizzetti E., Pichat P., Sega M., Vicenti M. 1995. The photocatalytic degradation of dichlorophenols in TiO₂. *Environ. Sci. Technol.* **29**:2226-2234.
43. Neppolian B., Choi H.C., Sakthivel S., Banumathi Arabindoo, Murugesan V.2002. Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes. *J. Hazard. Mater.* **B89**:303–317
44. O'Rourke Ch., Mills A. 2010. Adsorption and photocatalytic bleaching of acid orange 7 on P25 titania, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. **216**:261-267.
45. Orozco-Cerros S.L., Barrera-Andrade J.M., Valverde-Aguilar G., García-Macedo J.A., Ríos-Enríquez M.Á., Durán-de-Bazúa C. 2010. Decoloración fotocatalítica homogénea y heterogénea de un colorante azoico, empleando como catalizador dióxido de titanio dopado con hierro soportado sobre sílice (Fe/TiO₂/SiO₂) / Homogeneous and heterogeneous photocatalytic decoloration of azo dye, employing iron doped titanium dioxide support on silica (Fe/TiO₂/SiO₂) as catalyst. *Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)*. **25(2)**:113-121.
46. Pignatello, J.J. 1992. Dark and photoassisted iron (3+) catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, **26**:944-951.
47. Pozzo R.L., Giombi J.L., Baltanás M.A., Cassano A.E. 2000. The performance in a fluidized bed reactor of photocatalysts immobilized onto inert supports, *Catal. Today*. **62**:175–187
48. Pozzo, R.L.; Baltanás M.A.; Cassano A.E. 1997. Supported titanium oxide as photocatalyst in water descontamination: State of the art. *Catal. Today*. **39**:219-231.
49. Rubiano C. M. 2004. *Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso*. Trabajo para obtener título de Ingeniero Químico, Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.
50. Ruppert G., Bauer R., Heisler G. 1994. UV-O₃, UV-H₂O₂, UV-TiO₂, and the Photo-Fenton Reaction - Comparison of Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *Chemosphere*. **28**:1447-1454.
51. Saquib M., Tariq Abu M., Haque M.M., Muneer M. 2008. Photocatalytic degradation of disperse blue 1 using UV/TiO₂/H₂O₂ process. *J. Environ. Management*. **88**:300–306.



52. Shiraishi Y., Sugano Y., Inoue D., Hirai T. 2009. Effect of substrate polarity on photocatalytic activity of titanium dioxide particles embedded in mesoporous silica. *J. Catalysis*. **264**:175–182.
53. Urlaub R., U. Posset, R. Thull. 2000. FT-IR spectroscopic investigations on sol-gel-derived coatings from acid-modified titanium alkoxides *J. Non-Crystalline Solids*. **265**:276-284.
54. Vamathevan V., Amala R., Beydoun D., Lowb G., McEvoy S. 2002. Photocatalytic oxidation of organics in water using pure and silver-modified titanium dioxide particles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **148** :233–245.
55. Vione D., Minero C., Maurino V., Carlotti M. E., Picatonotto T., Pelizzetti E. 2005. Degradation of phenol and benzoic acid in the presence of a TiO₂-based heterogeneous photocatalyst. *Appl. Catal. B: Environ.* **58**:79–88.
56. Walling C. 1975. Fentons reagent revisited. *Acc. Chem. Res.* **8**:129-131.
57. Wang Z., Charles K. 1995. Photocatalytic mineralization of 2,4,6 Trinitrotolueno inaqueous suspension of titanium dioxide. *Chemosphere*. **30**:1125-1 136.
58. Wang K-H, Hsieh Y-H, Chou M-Y, Chang Ch-Y. 1999. Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution, *Appl. Catal. B: Environ.* **21**:1-8.
59. Zhang D. 2010. Enhanced photocatalytic activity for titanium dioxide by co-modification with copper and iron. *Transition Met. Chem.* **35**:933–938.
60. Zhou M., Jiaguo Y., Bei C., Huogen Yu. 2005. Preparation and photocatalytic activity of Fe-doped mesoporous titanium dioxide nanocrystalline photocatalysts, *Mater. Chem. Physics*. **93**:159–163.