



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE  
QUERÉTARO  
FACULTAD DE INGENIERÍA**

**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA  
HETEROGÉNEA DE  
CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN  
EL AGUA**

**TESIS**

**QUE COMO PARTE DE LOS REQUISITOS  
PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**DOCTOR EN INGENIERÍA**

**PRESENTA**

**YULIANA DE JESÚS ACOSTA SILVA**

**C.U. SANTIAGO DE QUERÉTARO, QRO. AGOSTO DE 2013**



Universidad Autónoma de Querétaro  
Facultad de Ingeniería  
Doctorado en Ingeniería de Materiales

**Degradación Fotocatalítica Heterogénea de Contaminantes Orgánicos en el Agua**

**TESIS**

Que como parte de los requisitos para obtener el diploma/grado de (o la)

Doctora en Ingeniería en Materiales

**Presenta:**

Yuliana de Jesús Acosta Silva

**Dirigido por:**

Dr. Rufino Nava Mendoza

**SINODALES**

Dr. Rufino Nava Mendoza  
Presidente

Dra. María Lucero Gómez Herrera  
Secretario

Dra. Karen Esquivel Escalante  
Vocal

Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz  
Suplente

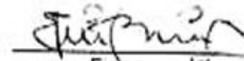
Dra. Janet Ledesma García  
Suplente

Dr. Aurelio Domínguez González  
Director de la Facultad

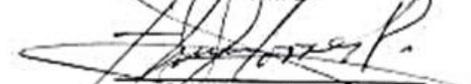
  
Firma

  
Firma

  
Firma

  
Firma

  
Firma

  
**Dr. Irineo Torres Pacheco**  
Director de Investigación y  
Posgrado

Centro Universitario  
Querétaro, Qro  
5-Agosto  
México 2013

## RESUMEN

Los materiales de sílice mesoporosa SBA-15 (Santa Bárbara Amorfo No.15) y SMD-1 (Sílice Mesoporosa Desordenada No.1) se decoraron con cantidades variables de  $\text{TiO}_2$  (7-35% en peso,  $x\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  o  $x\%\text{TiO}_2/\text{SMD-1}$ ) y se doparon con 0.7% en peso de rutenio (Ru). Las partículas de  $\text{TiO}_2$  se depositaron en los materiales mesoporosos mediante el método post-síntesis a partir de la SBA-15 y la SMD-1 previamente sintetizadas. Y el dopado con rutenio mediante el método de impregnación. La actividad fotocatalítica se realizó para la fotodegradación de azul de metileno (AM). Se utilizaron surfactantes neutros como agentes directores de la mesoestructura y el tetraetil ortosilicato (TEOS) como precursor de las sílices mesoporosas. Se compararon las actividades fotocatalíticas de los materiales  $x\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  y  $x\%\text{TiO}_2/\text{SMD-1}$  dopados y no dopados con rutenio. Además las sílices mesoporosas decoradas con partículas de  $\text{TiO}_2$  y dopadas con Ru se caracterizaron mediante: Isotermas de Adsorción-Desorción de  $\text{N}_2$ , Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis (UV-Vis DRS), Espectroscopia Micro-Raman, Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM). Los fotocatalizadores  $x\%\text{TiO}_2/\text{SMD-1}$ ,  $x\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ ,  $0.7\%\text{Ru-}x\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  y  $0.7\%\text{Ru-}x\%\text{TiO}_2/\text{SMD-1}$  presentaron mayor actividad que el  $\text{TiO}_2$  puro en la fase anatasa y este incremento fue lineal con la carga de  $\text{TiO}_2$ , con un porcentaje de degradación de AM del 99%. La alta actividad de los fotocatalizadores se explicó en términos de la combinación de factores como: la alta cristalinidad de la fase anatasa, la preservación de alta área superficial, la gran cantidad de grupos hidroxilo y la alta accesibilidad a los sitios fotoexcitados. Se encontró una correlación lineal entre la constante de velocidad aparente de primer orden ( $K_{\text{app}}$ ) y la cantidad de especies de  $\text{TiO}_2$  dentro de los poros de los substratos SMD-1 y SBA-15.

**(Palabras clave:** SBA-15, SMD-1,  $\text{TiO}_2$ , Fotodegradación, Azul de metileno, Fotocatalizadores).

## SUMMARY

Mesoporous Materials silica SBA-15 (Santa Barbara Amorpho No.15) and DMS-1 (Disordered Mesoporous Silica No.1) were decorated with vary amount of  $\text{TiO}_2$  (7-35 wt.%,  $x\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  or  $x\%\text{TiO}_2/\text{DMS-1}$ ) and doped with 0.7wt.% ruthenium (Ru).  $\text{TiO}_2$  particles were deposited in mesoporous materials by post synthesis method from SBA-15 and SMD-1 previously synthesized. And ruthenium doped by impregnation method. The photocatalytic activity was performed for the photodegradation of methylene blue (MB). Neutral surfactants were used as mesostructure directing agents and tetraethyl orthosilicate (TEOS) as a precursor of mesoporous silicas. Photocatalytic activities were compared materials  $x\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  y  $x\%\text{TiO}_2/\text{SMD-1}$  doped and undoped with ruthenium. Besides the mesoporous silica particles decorated with  $\text{TiO}_2$  and doped with Ru were characterized by: Adsorption-Desorption Isotherms of  $\text{N}_2$ , X-Ray Diffraction (XRD), Diffuse Reflectance Spectroscopy UV-Vis (UV-Vis DRS), Micro-Spectroscopy Raman spectroscopy, X-ray Photoelectron (XPS) and Transmission Electron Microscopy High Resolution (HRTEM). The photocatalysts  $x\%\text{TiO}_2/\text{DMS-1}$ ,  $x\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ , 0.7%Ru- $x\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  and 0.7%Ru- $x\%\text{TiO}_2/\text{DMS-1}$  showed higher activity than the pure  $\text{TiO}_2$  (P-25, Degussa, Co) and this increase was linear with  $\text{TiO}_2$  loading, with a percentage of degradation of 99% MB. The high activity of the photocatalyst was explained in terms of the combination of factors such as high crystallinity of the anatase phase, the preservation of high surface area, a large amount of hydroxyl groups and high photoexcited site accessibility. A linear correlation was found between the apparent rate constant of the first order ( $K_{\text{app}}$ ) and the amount of  $\text{TiO}_2$  species within the pores of the substrates DMS-1 and SBA-15.

**(Keywords:** SBA-15, DMS-1, Photodegradation, Methylene Blue, Photocatalysts).

**A mis padres Isabel y Bernardo,**

**hermanas Yaneli y Lucero y a mi sobrina Ivanna.**

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis padres Isabel y Bernardo y hermanas por su apoyo y comprensión.

Al Dr. Rufino Nava Mendoza por su apoyo y dirección en esta tesis.

## ÍNDICE CONTENIDO

<b>1. INTRODUCCION</b> .....	16
<b>2. REVISION DE LITERATURA</b> .....	19
2.1 Importancia del agua .....	19
2.2 Tratamiento y uso de agua residual .....	19
2.3 Contaminación del agua.....	22
2.4 Emergencia sobre las aguas residuales textiles hacia la salud pública y el medio ambiente.....	23
2.5 Azul de metileno.....	25
2.6 Efectos en la salud del azul de metileno .....	27
2.7 Procesos para la destrucción de contaminantes orgánicos .....	27
2. 8 Procesos Avanzados de Oxidación.....	29
2.9 Fotocatálisis heterogénea .....	30
2. 10 Parámetros que influyen en el proceso de fotocatálisis .....	31
2.10.1 Intensidad de la luz .....	31
2.10.2 Naturaleza y concentración del sustrato.....	32
2.10.3 Naturaleza del fotocatalizador .....	33
2.10.4 Concentración del fotocatalizador .....	33
2.10.5 pH.....	35
2.10.6 Temperatura de reacción .....	36
2.11 El $\text{TiO}_2$ como semiconductor .....	36
2.12 Fotocatálisis heterogénea basada en el $\text{TiO}_2$ .....	37
2.13 Estructura y propiedades del $\text{TiO}_2$ .....	37
2.14 Proceso electrónico en el fotocatalizador de $\text{TiO}_2$ .....	39
2.15 Recombinación.....	41
2.16 Adsorción .....	42
2.17 Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.....	42
2.18 Métodos utilizados para la fotocatálisis con $\text{TiO}_2$ .....	44
2.19 Nuevas preparaciones del fotocatalizador.....	45
2.20 Dopado con rutenio (Ru) .....	46
2.21 Catalizadores soportados utilizados para la degradación de azul de metileno .....	47
2.22 Materiales mesoporosos .....	48
2.23 El material mesoporoso SBA-15 .....	49

2.24 El material mesoporoso SMD-1 .....	51
2.25 Proceso Sol-Gel .....	52
<b>HIPÓTESIS Y OBJETIVOS .....</b>	<b>57</b>
<b>JUSTIFICACIÓN .....</b>	<b>59</b>
<b>DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA .....</b>	<b>61</b>
<b>3. METODOLOGÍA .....</b>	<b>63</b>
3.1 Síntesis del material mesoporoso SBA-15 .....	63
3.2 Síntesis del material mesoporoso desordenado SMD-1 .....	64
3.3 Modificación de los materiales mesoporosos SBA-15 y SMD-1 con partículas de TiO <sub>2</sub> .....	66
3.4 Dopado con rutenio .....	68
3.5 Pruebas de fotodegradación .....	69
3.6 Caracterización de los materiales mesoporosos .....	71
3.6.1 Análisis Químico.....	71
3.6.2 Difracción de Rayos X: DRX .....	71
3.6.3 Fisisorción de Nitrógeno a 77K: SBET .....	71
3.6.4 Espectroscopia Micro-Raman .....	72
3.6.5 Espectroscopia de reflectancia difusa: DRS-(UV-vis).....	72
3.6.6 Espectroscopia de Infrarrojo: IR .....	72
3.6.7 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X: XPS.....	73
3.6.8 Microscopia Electrónica de Transmisión: TEM.....	73
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN MATERIALES x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 .....</b>	<b>74</b>
4.1 Propiedades químicas y texturales.....	74
4.2 Características Estructurales.....	77
4.2.1 Difracción de rayos X a bajos ángulos (DRX) .....	77
4.2.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	78
4.2.3 Difracción de rayos X a altos ángulos (DRX) .....	79
4.2.4 Espectroscopia Infrarroja.....	81
4.2.5 Espectroscopia Micro-Raman .....	82
4.2.6 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS).....	83
4.2.7 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	85
4.2.8. Actividad fotocatalítica.....	89
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN MATERIALES x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 .....</b>	<b>97</b>
5.1 Propiedades químicas y texturales.....	97
5.2 Difracción de rayos X a altos ángulos (DRX) .....	102

5.3 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución: HRTEM .....	104
5.4 Espectroscopia Infrarroja.....	105
5.5 Espectroscopia Micro-Raman .....	106
5.6 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS).....	107
5.7 Espectroscopia de fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	109
5.8 Actividad fotocatalítica.....	111
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN MATERIALES x%Ru-x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15.....</b>	<b>119</b>
6.1 Propiedades texturales: Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> .....	119
6.2 Difracción de rayos X: (DRX) .....	122
6.3 Espectroscopia Micro-Raman .....	123
6.4 Espectroscopia de reflectancia difusa Uv-vis: (DRS) .....	124
<b>7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN MATERIALES x%Ru-x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 .....</b>	<b>125</b>
7.1 Propiedades texturales: Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> .....	125
7.2 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución: (TEM).....	128
7.3 Difracción de rayos X: (DRX) .....	130
7.4 Espectroscopia Micro-Raman .....	131
7.5 Espectroscopia de reflectancia difusa Uv-vis: (DRS) .....	132
7.6 Actividad fotocatalítica de los materiales x%Ru-x%TiO <sub>2</sub> /SBA-15 y x%Ru-x%TiO <sub>2</sub> /SMD-1 .....	133
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>135</b>
<b>8. LITERATURA CITADA.....</b>	<b>137</b>

## INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Principales procesos de tratamiento de aguas residuales municipales (CONAGUA, 2011).....	21
Figura 2.2 Molécula de azul de metileno.....	26
Figura 2.3 Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor (Doménech <i>et al.</i> , 2001).....	31
Figura 2.4 Estructuras cristalinas del dióxido de titanio (a) anatasa, (b) rutilo y (c) brokita. (Re-impresión con permiso de Katsuhiko Nomura Katsuhiko Nomura (nomura-k@aist.go.jp;http://staff.aist.go.jp/nomura-k/english/itscgallery-e.htm) Copyright (2000).....	38
Figura 2.5 Esquema fotocatalítico del TiO <sub>2</sub> .....	41
Figura 2.6 Mecanismo de síntesis del material mesoporoso SBA-15.....	51
Figura 3.1 Procedimiento de síntesis del material mesoporoso SBA-15.....	64
Figura 3.2 Procedimiento de preparación del material mesoporoso desordenado SMD-1.....	65
Figura 3.3 Procedimiento de modificación de los materiales mesoporosos (SBA-15 y SMD-1) con partículas de TiO <sub>2</sub> .....	67
Figura 3.4 Procedimiento de dopado de las partículas de TiO <sub>2</sub> soportadas en los materiales SBA-15 o SMD-1.....	68
Figura 3.5 Procedimiento de desarrollo de las pruebas de fotodegradación.....	70
Figura 4. 1 Isotermas de adsorción-desorción de los materiales mesoporosos x%TiO <sub>2</sub> /SBA-15: (a), SBA-15 pura; (b), 7%TiO <sub>2</sub> ; (c), 12%TiO <sub>2</sub> ; (d), 18%TiO <sub>2</sub> ; (e), 22%TiO <sub>2</sub> ; (f), 26%TiO <sub>2</sub> , (g); y 31%TiO <sub>2</sub> .....	75
Figura 4.2 Distribución de tamaño de poro de las muestras SBA-15 pura y x%TiO <sub>2</sub> /SBA-15 a partir de la rama de adsorción de la isoterma de N <sub>2</sub> utilizando el método BJH.....	76
Figura 4.3 Patrones de DRX a bajos ángulos de las muestras mesoporosas SBA-15 pura y x%TiO <sub>2</sub> /SBA-15: (a), SBA-15 pura; (b), 12%TiO <sub>2</sub> ; (c), 22%TiO <sub>2</sub> ; (d), 26%TiO <sub>2</sub> y (e), 31%TiO <sub>2</sub> .....	78
Figura 4.4 Imágenes TEM del material 22%TiO <sub>2</sub> /SBA-15 mostrando un arreglo hexagonal de mesoporos (a) y poros paralelos nanotubulares (b).....	79

Figura 4.5 Patrones de DRX a altos ángulos de las muestras mesoporosas de SBA-15 pura y x%TiO <sub>2</sub> /SBA-15: (a), SBA-15; (b), 7%TiO <sub>2</sub> ; (c), 12%TiO <sub>2</sub> ; (d), 18%TiO <sub>2</sub> ; (e), 22%TiO <sub>2</sub> ; (f), 26%TiO <sub>2</sub> , (g); y 31%TiO <sub>2</sub> . .....	80
Figura 4.6 Espectros FT-IR-KBr de las muestras x%TiO <sub>2</sub> /SBA-15 y la SBA-15 pura. ....	81
Figura 4.7 Espectros Micro-Raman de las muestras x%TiO <sub>2</sub> /SBA-15 y TiO <sub>2</sub> puro. ....	82
Figura 4.8 Espectros DRS-UV-vis de las muestras x%/TiO <sub>2</sub> /SBA-15 y TiO <sub>2</sub> puro. ....	85
Figura 4.9 Espectros de nivel interno O 1s de las muestras mesoporosas x%TiO <sub>2</sub> /SBA-15. ....	88
Figura 4.10 (a) Comparación de la relación atómica Si/Ti de las muestras de x%TiO <sub>2</sub> /SBA-15. (b) Superficie Ti/Si radio atómico (de XPS) versus bulk Ti/Si radio atómico (de ICP-AES). La línea sólida muestra los valores esperados para una distribución homogénea de TiO <sub>2</sub> . ....	89
Figura 4.11 (a), Descomposición fotocatalítica de azul de metileno sobre las muestras x%TiO <sub>2</sub> /SBA-15 y TiO <sub>2</sub> puro. (b), Un solo punto de las medidas de absorción al tiempo de irradiación de 255 minutos. ....	94
Figura 4.12 a), Constantes aparentes de velocidad de reacción de primer orden (k <sub>app</sub> ) para la fotodegradación de AM sobre las muestras x%TiO <sub>2</sub> /SBA-15. (b) Correlación entre la constante k <sub>app</sub> y la relación atómica Si/Ti de los catalizadores. ....	96
Figura 5.1 Isotermas de adsorción-desorción de los materiales mesoporosos x%TiO <sub>2</sub> /SMD-1 y la SMD-1 pura. ....	99
Figura 5.2 Distribución de tamaño de poro de las muestras SMD-1 y x%TiO <sub>2</sub> /SMD-1 a partir de la rama de adsorción de la isoterma de N <sub>2</sub> utilizando el método BJH. ....	101
Figura 5.3 Patrones de DRX a altos ángulos de los fotocatalizadores x%TiO <sub>2</sub> /SMD-1 y de la SMD-1 pura. ....	103
Figura 5.4 (a) Inversa de la Transformada rápida de Fourier de la zona del recuadro después de aplicar un filtro mediante el software Digital Micrograph de Gatan ® del fotocatalizador 50%TiO <sub>2</sub> /SMD-1 (b) Planos (002) y (100)	

correspondientes al TiO <sub>2</sub> en la fase cristalina anatasa PDF#71-1166 del fotocatalizador 50%TiO <sub>2</sub> /SMD-1.....	105
Figura 5.5 Espectros FT-IR-KBr de las muestras x%TiO <sub>2</sub> /SMD-1 y la SMD-1 pura. ....	106
Figura 5.6 Espectros Micro-Raman de las muestras x%TiO <sub>2</sub> /SMD-1 y TiO <sub>2</sub> puro. ....	107
Figura 5.7 Espectros DRS-UV-vis de las muestras x%/TiO <sub>2</sub> /SMD-1 y TiO <sub>2</sub> puro. ....	108
Figura 5.8 (a) Espectros de nivel interno O 1s de los fotocatalizadores (x=7-35% de TiO <sub>2</sub> ) x%TiO <sub>2</sub> /SBA-15. (b) Superficie de radio atómico Si/Ti (de XPS) versus radio atómico Ti/Si en bulto (de ICP-AES). La línea sólida muestra los valores esperados para una distribución homogénea de Ti dentro del sólido. ....	111
Figura 5.9 (a) Adsorción de AM (en oscuro) y fotodegradación bajo radiación UV durante 1-10 horas sobre las muestras x%TiO <sub>2</sub> /SMD-1 (x=7-35%) y TiO <sub>2</sub> comercial (P-25, Degussa Co.). (b) Comparación de la degradación de AM después de 10 horas de adsorción.....	115
Figura 5.10 Influencia de la morfología de soporte (SBA-15 vs SMD-1) sobre la degradación de AM mediante los materiales x%TiO <sub>2</sub> /SBA-15 y x%TiO <sub>2</sub> /SMD-1. ....	117
Figura 6.1 Isotermas de adsorción-desorción de los materiales mesoporosos 0.78%Ru-30%TiO <sub>2</sub> /SBA-15 y 0.74%Ru-40%TiO <sub>2</sub> /SBA-15.....	119
Figura 6.2 Distribución de tamaño de poro de las muestras 0.78%Ru-30%TiO <sub>2</sub> /SBA-15 y 0.74%Ru-40%TiO <sub>2</sub> /SBA-15 a partir de la rama de adsorción de la isoterma de N <sub>2</sub> utilizando el método BJH. ....	121
Figura 6.3 Patrones de DRX de los materiales x%TiO <sub>2</sub> /SBA-15 y x%Ru-x%TiO <sub>2</sub> /SBA-15.....	122
Figura 6.4 Espectros Micro-Raman de las muestras x%TiO <sub>2</sub> /SBA-15 y x%Ru-x%TiO <sub>2</sub> /SBA-15.....	123
Figura 6.5 Espectros DRS-UV-vis de las muestras x%/TiO <sub>2</sub> /SBA-15 y x%Ru-x%TiO <sub>2</sub> /SBA-15.....	124
Figura 7.1 Isotermas de adsorción-desorción de los materiales mesoporosos 0.79%Ru-30%TiO <sub>2</sub> /SMD-1 y 0.76%Ru-40TiO <sub>2</sub> -SMD-1.....	126

Figura 7.2 Distribución de tamaño de poro de las muestras $x\%Ru-x\%TiO_2/SMD-1$ a partir de la rama de adsorción de la isoterma de $N_2$ utilizando el método BJH.128	
Figura 7.3 (a) Inversa de la Transformada rápida de Fourier de la zona del recuadro después de aplicar un filtro mediante el software Digital Micrograph de Gatan ® fotocatalizador $0.79\%Ru-30TiO_2/SMD-1$ (b) Plano (110) correspondiente al RuSi PDF#71-1166 del fotocatalizador $0.79\%Ru-30TiO_2/SMD-1$ . ....	130
Figura 7.4 Patrones de DRX de los materiales $x\%TiO_2/SMD-1$ y $x\%Ru-x\%TiO_2/SMD-1$ . ....	130
Figura 7.5 Espectros Micro-Raman de las muestras $x\%TiO_2/SMD-1$ y $x\%Ru-x\%TiO_2/SMD-1$ . ....	131
Figura 7.6 Espectros DRS-UV-vis de las muestras $x\%/TiO_2/SMD-1$ y $x\%Ru-x\%TiO_2/SMD-1$ . ....	132
Figura 7.7 Fotodegradación bajo radiación UV durante 1-10 horas sobre las muestras $x\%Ru-x\%TiO_2/SMD-1$ y $x\%Ru-x\%TiO_2/SBA-15$ . ....	133

## INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Características generales del azul de metileno. ....	26
Tabla 2.2 Límites máximos permisibles de contaminantes para las industrias de pigmentos orgánicos y colorantes. ....	26
Tabla 2. 3 Procesos para la destrucción de contaminantes orgánicos.....	28
Tabla 2. 4 Efecto de la carga del catalizador sobre la degradación fotocatalítica de colorantes en aguas residuales.....	34
Tabla 2.5 Características del semiconductor de $\text{TiO}_2$ (Carp <i>et al.</i> , 2004).....	37
Tabla 2.6 Propiedades físicas y estructurales del ( $\text{TiO}_2$ ) la anatasa y rutilo.....	39
Tabla 2.7 Catalizadores soportados utilizados en la fotodegradación de azul de metileno.....	48
Tabla 2.8 Clasificación de los materiales mesoporosos.....	49
Tabla 2.9 Propiedades texturales de la SBA-15.....	49
Tabla 2.10 Propiedades texturales de la SMD-1.....	52
Tabla 4.1 Propiedades químicas <sup>a</sup> y texturales <sup>b</sup> de los materiales mesoporosos SBA-15 y $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ .....	74
Tabla 4.2 Energías de enlace (eV) de los electrones internos y la relación de la superficie atómica de los materiales $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ .....	86
Tabla 4.3 Constante aparente de velocidad de reacción de primer orden ( $k_{\text{app}}$ ) de la fotodegradación de azul de metileno sobre los materiales $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ y $\text{TiO}_2$ .....	93
Tabla 5.1 Propiedades químicas <sup>a</sup> y texturales <sup>b</sup> de los materiales mesoporosos SMD-1 y $x\%\text{TiO}_2/\text{SMD-1}$ .....	98
Tabla 5.2 Energías de enlace (eV) de los electrones internos y la relación de la superficie atómica de los materiales $\text{TiO}_2/\text{SMD-1}$ .....	110
Tabla 5.3 Constantes de velocidad aparente de primer orden ( $K_{\text{app}}$ ) de la fotodegradación de azul de metileno sobre los materiales $x\%\text{TiO}_2/\text{SMD-1}$ y $\text{TiO}_2$ puro.....	114
Tabla 6.1 Propiedades texturales <sup>a</sup> y químicas <sup>b</sup> de los fotocatalizadores $x\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ y $x\%\text{Ru-x}\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ .....	120

Tabla 7.1 Propiedades texturales <sup>a</sup> y químicas <sup>b</sup> de los fotocatalizadores x%TiO <sub>2</sub> /SMD-1 y x%Ru-x%TiO <sub>2</sub> /SMD-1. ....	127
Tabla 7.2 Constantes de velocidad aparente de primer orden (K <sub>app</sub> ) de la fotodegradación de azul de metileno sobre los materiales x%Ru-x%TiO <sub>2</sub> /SMD-1 y x%Ru-x%TiO <sub>2</sub> /SBA-15. ....	134

## 1. INTRODUCCION

Existen aproximadamente 12 mil kilómetros cúbicos de agua contaminada en el planeta y 2.2 millones de personas mueren por enfermedades relacionadas a la falta de agua limpia. Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), unos 1.100 millones de personas no tienen acceso al agua potable. Las industrias textiles, del papel y plásticos usan colorantes en sus productos y consumen grandes volúmenes de agua. Como resultado generan cantidades considerables de aguas residuales coloreadas. Existen más de 10,000 tipos de colorantes disponibles comercialmente y se producen  $7 \times 10^5$  toneladas de desechos anualmente (Rafatullah *et al.*, 2010).

Por su diseño, los colorantes son moléculas muy resistentes a la decoloración por la exposición a la luz, calor y agentes oxidantes. Las ineficiencias en los sectores de coloración generan baños de color no biodegradables, tóxicos e inhibidores, los cuales se pierden en los canales de agua constituyendo un impacto acumulativo, persistente, tóxico, carcinogénico y perjudicial para la supervivencia de la flora, fauna y la matriz ambiental (suelo y agua) (Foo y Hameed, 2010).

El color es el primer contaminante en reconocerse en las aguas residuales. La presencia de pequeñas cantidades de colorantes en el agua, menos de 1 ppm es altamente visible e indeseable. El azul de metileno es uno de los colorantes más usados para dar color al algodón, seda y lana. Este puede ocasionar quemaduras en los ojos y lesiones permanentes en humanos y animales.

La inhalación de AM durante periodos cortos dificulta la respiración, mientras que la ingestión a través de la lengua produce sensación de quemadura, causa náuseas, vomito, confusión mental y metahemoglobina.

Se han usado varios métodos para la remoción de colorantes del agua como: adsorción sobre carbono activado, ultrafiltración, coagulación por agentes

químicos y resinas de adsorbentes sintéticos. Estos métodos solo transfieren el compuesto orgánico del agua a otra fase creando una fuente secundaria de contaminación (Akpan y Hameed, 2009).

Los procesos de descomposición microbiológica o enzimática, biodegradación y ozonización también se han utilizado para la remoción de colorantes de aguas residuales. Estos procesos tradicionales son inefectivos debido a la alta estabilidad química de los colorantes.

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO), como la fotocatalisis heterogénea, presentan una alternativa eficiente para la degradación de colorantes obteniendo una completa mineralización del contaminante a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

El  $\text{TiO}_2$  es el semiconductor más utilizado en la degradación de colorantes debido, a su alta estabilidad química, disponibilidad y bajo costo. Para la fotocatalisis heterogénea es muy importante tener una gran cantidad de sitios activos, lo cual se logra obteniendo partículas muy pequeñas, pero estas a su vez generan dificultad en su filtración una vez terminado el proceso de fotodegradación (Chong *et al.*, 2010).

Para evitar estas desventajas es necesario soportar el  $\text{TiO}_2$  en materiales de sílice mesoporosa con altas áreas superficiales ( $> 200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) como la SBA-15 y la SMD-1. Al enlazar químicamente y dispersar las partículas de  $\text{TiO}_2$  en el interior de los poros de estos materiales mesoporosos permite controlar su crecimiento, uniformidad en el tamaño, estabilizar y prevenir su aglomeración.

Debido a que el proceso de recombinación de los pares electrón-hueco que se producen en el  $\text{TiO}_2$  y que actúan como agentes reductores u oxidantes ocurre en nanosegundos es necesario dopar las partículas de  $\text{TiO}_2$  soportadas con rutenio

de esta manera aumenta su eficiencia fotocatalítica y además se pueden obtener materiales fotoactivos con luz solar.

## 2. REVISION DE LITERATURA

### 2.1 Importancia del agua

El agua es empleada de diversas formas prácticamente en todas las necesidades humanas, ya sea para subsistir o para producir e intercambiar bienes y servicios. En la tierra existen aproximadamente 1, 385, 000, 000 km<sup>3</sup> de agua, de los cuales el 97.3% es salada, el 2.08% se encuentra congelada en los polos y tan sólo el 0.62% se encuentra disponible (Jiménez, 2001). Del cual el 65% es destinado al sector agrícola, el 25% al industrial y el 10% al consumo doméstico, comercial y a otros servicios urbanos municipales (PNUMA, 2000).

En México los usos consuntivos del agua son de 61.8 Km<sup>3</sup> para el sector agrícola, 11.4Km<sup>3</sup> para abastecimiento publico, 3.3 Km<sup>3</sup> para industria autoabastecida y 4.1 Km<sup>3</sup> para termoeléctricas (INEGI, 2011).

Sin embargo el volumen de consumo de agua potable en el año 2010 fue de 79.8 km<sup>3</sup> los cuales produjeron 7.44 km<sup>3</sup> de aguas residuales municipales y 6.01 km<sup>3</sup> industriales de estas solo se trataron 2.64 km<sup>3</sup> y 1.07 km<sup>3</sup> respectivamente (CONAGUA, 2011). El costo de metro cúbico de agua residual tratada varía entre \$1.48 a 5.00 por m<sup>3</sup> dependiendo del nivel y tipo de tratamiento comparando éstos costos con las tarifas promedio del agua potable que fluctúan entre \$4.00 y \$14.00 por m<sup>3</sup>, esto hace viable el reúso del agua residual (Escalante *et al.*, 2001).

### 2.2 Tratamiento y uso de agua residual

Se consideran aguas residuales a los líquidos que han sido utilizados en las actividades diarias de una ciudad (domésticas, comerciales, industriales y de servicios). Comúnmente las aguas residuales suelen clasificarse como:

- Aguas Residuales Municipales. Residuos líquidos transportados por el alcantarillado de una ciudad o población y tratados en una planta de tratamiento municipal.
- Aguas Residuales Industriales. Las aguas residuales provenientes de las descargas de industrias de manufactura.

Por otro lado, las descargas de aguas residuales se clasifican en municipales e industriales. Las primeras corresponden a las que son manejadas en los sistemas de alcantarillado urbano y rural, en tanto que, las industriales se refieren a las descargas directas en mantos acuíferos (CONAGUA, 2011).

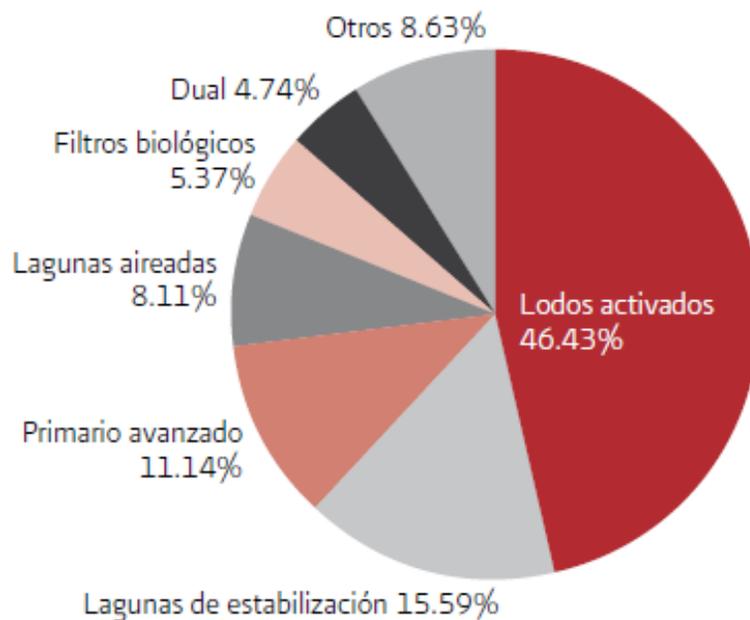
Del total de las aguas residuales municipales se trata el 37.1%, en tanto que de las industriales, el porcentaje de tratamiento es el 19.3% (CONAGUA, 2011). En México se trataron 88.1 m<sup>3</sup>/s de agua residual entre las 2,029 plantas tratadoras municipales, es decir el 42% de los 209.1 m<sup>3</sup>/s son recolectados en los sistemas de alcantarillado. Mientras que en el sector industrial solo se trataron 36.7 m<sup>3</sup>/s entre las 2,186 plantas registradas en este sector; lo cual nos habla que el consumo de agua potable es mayor en el municipio que en la industria.

Los principales procesos de tratamiento de aguas residuales municipales son: lodos activados con un porcentaje de 46.43%, lagunas de estabilización 15.59%, primario avanzados 11.14% y dual 4.74% entre otros (CONAGUA, 2011).

- Dual. Tratamiento secundario de aguas residuales que combina dos procesos del mismo nivel (secundario); estos dos procesos se utilizan en secuencia, y se obtiene una mayor remoción de contaminantes. Por ejemplo, a un mismo volumen se le puede tratar inicialmente con filtros biológicos y después hacerlo con lodos activados. Este proceso tiene eficiencias medias de 90 a 95%.
- Lagunas de estabilización. Estanques naturales o artificiales, normalmente construidos en tierra. Dependiendo del propósito del tratamiento y del tipo

de actividad biológica que en ellas se realiza, las lagunas se pueden clasificar en lagunas anaerobias (para remoción de sólidos suspendidos y de materia orgánica concentrada), lagunas facultativas (para la remoción de materia orgánica y microorganismos patógenos) y lagunas aeróbicas (para remoción de microorganismos patógenos y de materia orgánica soluble). En estas lagunas los procesos de depuración se realizan en forma lenta y con eficiencias menores, en comparación con los procesos mecanizados; sus eficiencias medias van de 75 al 85%.

- **Primario avanzado.** Incluye la filtración por arena o grava y la desinfección con cloro, luz ultravioleta u ozono. Permite una depuración significativa de organismos patógenos, sólidos suspendidos, DBO, fósforo, H<sub>2</sub>S y metales pesados (SEMARNAT, 2012).



**Figura 2.1 Principales procesos de tratamiento de aguas residuales municipales (CONAGUA, 2011).**

Para dar tratamiento al total de aguas residuales que generan la industria y el sector urbano se requerirán para los próximos años una inversión mínima de 3 mil 765 millones de dólares. Actualmente estos sectores, que consumen 16% del agua en el país, vierten líquidos residuales a los drenajes.

La mayor parte del agua (83%) lo consume la agricultura. En el ámbito nacional se utilizan 2,500 m<sup>3</sup>/s, indica el análisis Infraestructura ambiental, del Centro de Estudios para el Desarrollo Sustentable.

En las ciudades, 11% de la población carece de servicio de agua potable y 25% de alcantarillado, pero los mayores rezagos se presentan en el medio rural, donde 40% de la población no tiene agua entubada y 70% carece de alcantarillado (La jornada, 2002).

En el 2009 en México se reutilizaron 5,051 millones de m<sup>3</sup> de agua, el reúso del agua de origen municipal se utilizó para los siguientes sectores: servicios municipales 320 hm<sup>3</sup> (Un millón de m<sup>3</sup> de agua)/año, termoeléctricas 47 hm<sup>3</sup>/año, industria y servicios 561 hm<sup>3</sup>/año, agricultura, ganadería, silvicultura y caza y pesca 2,766 m<sup>3</sup>/año. Y el reúso del agua de origen industrial se utilizó principalmente para agricultura, ganadería, silvicultura, caza y pesca 1,357 hm<sup>3</sup>/año (CONAGUA, 2011).

### 2.3 Contaminación del agua

Los contaminantes más frecuentes del agua son de origen químico, biológico, físico y orgánico. Estos últimos contaminantes son compuestos disueltos o dispersos en el agua que provienen de desechos domésticos, agrícolas, industriales y de la erosión del suelo. Los contaminantes orgánicos consumen el oxígeno disuelto en el agua y afectan la vida acuática (Tchobanoglus, 2002).

La fuente principal de contaminantes orgánicos en el agua residual de la industria, provienen básicamente del sector petroquímico y derivados, así como el sector farmacéutico, procesadoras de papel y pintura (Ahmed *et al.*, 2011; Busca *et al.*, 2008).

Durante las últimas décadas, el crecimiento de la población exponencial, la expansión de la civilización social, los cambios de estilos de vida opulentos, el uso

de los recursos y el progreso continuo de las tecnologías industriales han sido acompañados de una modernización y fuerte crecimiento metropolitano.

#### 2.4 Emergencia sobre las aguas residuales textiles hacia la salud pública y el medio ambiente

Desde la reciente época, el control de la contaminación del agua es una tarea ardua de la comunidad científica. La disponibilidad limitada de suministros de alta calidad de agua potable, está obligando a la aplicación de medidas durante el proceso de ahorro del agua y a los procesos de tratamiento avanzados para reciclar los efluentes industriales (Chaudhary *et al.*, 2009; Foo y Hameed, 2009).

Con la creciente demanda de la fabricación de tela, cuero, tejidos y dispositivos de confección, la industria textil es una de las fuentes más impredecibles de contaminación (manufactura de colorantes, pulpa y papel, cosméticos, café, productos farmacéuticos, procesamiento de alimentos, galvanoplastia y destilerías) responsables de la continua perturbación al medio ambiente. En la sección de colorantes de la industria textil, aproximadamente 1,000 L de agua son utilizados por cada 1,000 kg de ropa procesada (Juang *et al.*, 1996; Weisburger, 2002).

En consecuencia, la Agencia de Protección Ambiental (EPA), ha clasificado las aguas residuales textiles en cuatro grupos principales: dispérsales, difíciles de tratar, de gran volumen y de desechos tóxicos y peligrosos (Tsui *et al.*, 2003). Las aguas residuales textiles son generalmente una mezcla compleja de partículas, sales, surfactantes, ácidos y álcalis con diversidad en composición química, demanda química de oxígeno y de biodegradabilidad que van desde compuestos inorgánicos, polímeros y productos orgánicos.

Entre los diferentes compuestos auxiliares a los ecosistemas acuáticos, colorantes (ácido, básico, directo, reactivo, dispersos y colorantes oscuros) son un grupo grande y significativo de sustancias químicas industriales con más de

700,000 toneladas de basura producida anualmente (Dong *et al.*, 2012). Estadísticamente, los colorantes y pigmentos disponibles en el mercado es de más de 10,000 tipos y un estimado de 10 a 15% terminan durante en proceso de coloración (Rafatullah *et al.*, 2010), mientras que cerca de 9,000 de ellos han sido incorporados en el índice de color (Gupta *et al.*, 2007).

El color es el primer contaminante, reconocido en aguas residuales. La presencia de pequeñas cantidades de colorantes en el agua, menos de 1 ppm es altamente indeseable y visible (Rafatullah *et al.*, 2010).

Por su diseño, los colorantes son moléculas muy estables, resistentes a la decoloración específicamente a la exposición de luz, calor y agentes oxidantes) (Bhatnagar y Jain, 2005).

Las ineficiencias en los sectores de coloración generan enormes cantidades de naturaleza no-biodegradable, tóxica e inhibidora ocasionada por el gasto de baños de color, los cuales inician su pérdida en los canales de agua, que constituyen una acumulativa y persistente fuente de contaminación. Además los colorantes tienen efectos cancerígenos, mutagénicos y son perjudiciales para la supervivencia de los compartimientos acuáticos, flora, fauna y la matriz ambiental (suelo y agua) (Akpan y Hameed, 2009).

El verdadero peligro dejando de lado las consideraciones estéticas se agrava cuando las agentes de color interfieren con la transmisión de la luz (reflexión y absorción de luz solar) reduciendo la acción de la fotosíntesis, inhiben el crecimiento de los ecosistemas, afectan el proceso de simbiosis, daño a la calidad de aguas receptoras e impiden la propagación de algas, alterando así los procesos biológicos dentro de los arroyos (Vadivelan y Vasanth, 2005).

Más del 90% de algunos 4,000 colorantes probados en la Asociación Ecológica y Toxicológica del Colorante (ETAD) el estudio LD50 tenía valores más

grandes que 200 mg/kg. Las mayores tasas de toxicidad fueron encontradas entre los colorantes básicos y los diazo-directo (Shore, 1996). La industria textil por sí sola representa dos terceras partes de la producción total de colorantes, alrededor del 10-15% utilizados salen a través de los efluentes (Zollinger, 1987). Por lo tanto la eliminación de los colorantes de los efluentes de color, es uno de los principales problemas ambientales en estos días (Chong *et al.*, 2010).

La exposición esporádica y excesiva a los efluentes de color es susceptible a un espectro amplio de inmune-supresión respiratorio, circulatorio y nervioso central así como trastornos neuroconductuales, alergia, enfermedades autoinmunes, mieloma múltiple, leucemia, vómito, hiperventilación, insomnio, diarrea profusa, salivación, cianosis, ictericia, cuadriplejía, necrosis de tejidos, infecciones en ojo o piel e irritación de pulmones o edema pulmonar (Anliker, 1986).

## 2.5 Azul de metileno

En México se generan, cada segundo, casi 200 m<sup>3</sup> de aguas residuales industriales, 40% de las cuales son efluentes, es decir, aguas contaminadas por compuestos orgánicos tóxicos y/o persistentes, desechadas por las industrias química, farmacéutica, textil, siderúrgica, eléctrica, de papel y celulosa.

Del total de efluentes industriales, sólo alrededor de 13% son tratados principalmente para eliminar la materia orgánica; de éste porcentaje, no todos los compuestos tóxicos son eliminados (El universal, 2008).

El azul de metileno es uno de los colorantes más comunes se usa para dar color al algodón, lana y seda. Ya que los colorantes son de origen sintético y con estructuras moleculares aromáticas complejas son inertes y difíciles de biodegradar cuando se descargan a las corrientes de desecho. Este aspecto ha sido pasado por alto en su descarga (Ho *et al.*, 2005; Rafatullah *et al.*, 2010).

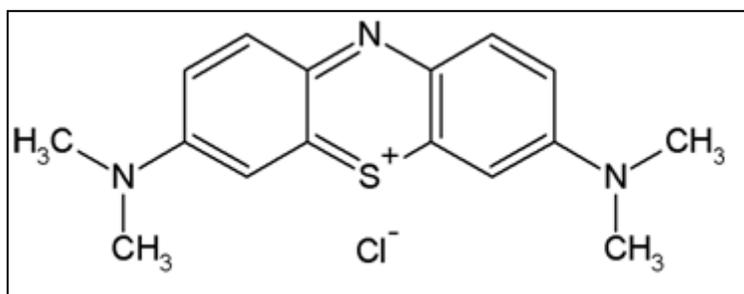


Figura 2.2 Molécula de azul de metileno.

Desde el punto de vista ambiental, la eliminación de colorantes sintéticos es de gran preocupación, ya que algunos colorantes y sus productos de degradación pueden ser cancerígenos, tóxicos y en consecuencia su tratamiento no puede depender solo de la biodegradación (Reife, 1993; Pagga y Braun, 1986).

Tabla 2.1 Características generales del azul de metileno.

<b>Nombre químico</b>	3,7-bis (dimetilamino)- Cloruro de fenazationio Cloruro de tetrametiltionina
<b>Formula química</b>	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> ClS
<b>Masa molar</b>	319.85 g/mol
<b>Densidad</b>	1.757 g/cm <sup>3</sup>
<b>Punto de fusión</b>	100 °C

La NORMA Oficial Mexicana NOM-065-ECOL-1994, establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de las industrias de pigmentos y colorantes.

Tabla 2.2 Límites máximos permisibles de contaminantes para las industrias de pigmentos orgánicos y colorantes.

PARÁMETROS	LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES	
	PROMEDIO DIARIO	INSTANTÁNEO
pH (unidades de pH)	6-9	6-9
Demanda química de oxígeno (mg/L)	300	360
Grasas y aceites (mg/L)	40	50
Sólidos sedimentables (ml/L)	1.0	2.0
Sólidos suspendidos totales (mg/L)	200	250

La Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización, establece el límite permisible para las sustancias activas al azul de metileno (SAAM) de 0.50 mg/l.

## 2.6 Efectos en la salud del azul de metileno

Aunque el azul de metileno no es muy peligroso, puede causar algunos efectos perjudiciales. La exposición aguda al azul de metileno puede causar quemaduras en los ojos y lesiones permanentes en humanos y animales. Su inhalación puede ocasionar dificultad respiratoria, mientras que la inhalación a través de la boca produce sensación de quemadura, puede ocasionar náuseas, vomito, confusión mental, metamoglobinemia, aumento en el ritmo cardiaco, shock, la formación de cuerpos de Heinz, cianosis, ictericia, cuadriplejía y necrosis de los tejidos en los seres humanos (Rafatullah *et al.*, 2010; Vadivelan y Vasanth, 2005). Por lo tanto la eliminación del colorante de los efluentes del proceso se vuelve de importancia ambiental.

## 2.7 Procesos para la destrucción de contaminantes orgánicos

La degradación de colorantes de aguas residuales industriales ha incrementado su atención debido a sus efectos nocivos sobre aguas receptoras. Y algunos métodos de remediación han sido desarrollados.

Técnicas físicas tradicionales como: adsorción sobre carbón activado, ultrafiltración, osmosis inversa, coagulación por agentes químicos y resinas de intercambio iónico sobre adsorbentes sintéticos, se han usado para la remoción de contaminantes como los colorantes (Akpan y Hameed, 2009).

Estos métodos sólo transfieren el contaminante del agua a otra fase, creando así una contaminación secundaria. Esto requerirá un tratamiento adicional de los desechos sólidos y la regeneración del adsorbente, lo cual genera un costo adicional al proceso. La descomposición microbiológica o enzimática,

biodegradación, procesos avanzados de oxidación como reacciones catalíticas con fenton y foto-fenton, procesos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-UV, se han utilizado para la remoción de colorantes de aguas residuales (Dong *et al.*, 2012).

Muchos de los contaminantes orgánicos contenidos en agua pueden ser removidos por oxidación biológica natural y por otros procesos, generalmente químicos (Hoffmann *et al.*, 1995; Frank y Bard 1977; Matthews, 1993). En algunos casos la presencia de compuestos tóxicos y compuestos industriales, en el medio ambiente requieren la aplicación de nuevas tecnologías.

**Tabla 2.3 Procesos para la destrucción de contaminantes orgánicos.**

Proceso para la destrucción de contaminantes orgánicos	Proceso	Desventajas
<b>Biofiltración</b>	Utilizan los microorganismos presentes en el agua para transformar los contaminantes orgánicos en otros compuestos. Microorganismos utilizados: <i>Exophiala</i> , <i>Scedosporium</i> y <i>Paecomyces</i> entre otros. (Busca <i>et al.</i> , 2008).	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Solo pueden emplearse en bajas concentraciones del contaminante.</li> <li>• Es un proceso lento que requiere del almacenamiento de grandes volumen de agua.</li> </ul>
<b>Oxidación Térmica</b>	Los compuestos orgánicos se destruyen transformándose en CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O. La EPA exige 1,600 °C como temperatura de operación de operación para este proceso (Busca <i>et al.</i> , 2008).	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Costoso.</li> <li>• Se producen subproductos por la combustión incompleta.</li> </ul>
<b>Procesos de oxidación convencionales</b>	Utilizan reactivos como ozono, hipocloritos, permanganatos y peróxidos. En ellos el contaminante orgánico es transformado por la acción oxidante de estos a CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O. (Busca <i>et al.</i> , 2008).	Este método es costoso por: <ul style="list-style-type: none"> <li>• La demanda de reactivos.</li> <li>• Su posterior separación del agua.</li> <li>• Control que el proceso exige particularmente en la manipulación de los mismos.</li> </ul>
<b>Separación por adsorción</b>	Transferencia del contaminante desde la fase acuosa hacia una superficie sólida. (adsorbente). <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Carbón activado.</li> <li>✓ Biopolímeros.</li> <li>✓ Resinas poliméricas.</li> </ul> (Rafatullah <i>et al.</i> , 2010).	Es un proceso costoso ya que se debe de realizar algún tipo de tratamiento adicional para reutilizar el adsorbente y obtener la mayor concentración del contaminante orgánico.
<b>Fotocatálisis heterogénea con TiO<sub>2</sub>.</b>	Degradar los contaminantes orgánicos mediante los fotocatalizadores de TiO <sub>2</sub> /SBA-15, TiO <sub>2</sub> /SMD-1, x%Ru-TiO <sub>2</sub> /SBA-15 y x%Ru-TiO <sub>2</sub> /SMD-1a CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O.	Este método es fotoestable, no tóxico y además puede reutilizarse por un largo periodo de tiempo.

## 2. 8 Procesos Avanzados de Oxidación

Una tecnología actual para la purificación del agua es el proceso de oxidación mediante foto-actividad de materiales sintetizados, esta tecnología pertenece a los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) para la destrucción de especies orgánicas sintéticas resistentes a métodos convencionales (Gaya y Abdullah, 2008; Chong *et al.*, 2010).

Los PAO dependen de la generación *in situ* de especies radicales altamente reactivas, principalmente ( $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^\cdot^-$  y  $\text{O}_3$ ) usando energía solar, química u otras formas de energía (Chong *et al.*, 2010). La oxidación fotocatalítica es la destrucción del contaminante orgánico en presencia de un fotocatalizador y radiación ultravioleta con el objetivo de generar radicales hidroxilo los cuales tienen un efecto oxidante sobre el contaminante.

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas, por ejemplo el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$  y  $\text{GaP}$ . Estos materiales son económicos, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza (Hermann, 2005; Domènech *et al.*, 2001; Malato *et al.*, 2009).

Además, la mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ( $\lambda > 310 \text{ nm}$ ), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar. Sin embargo, algunos de estos semiconductores tienden a fotocorroerse en condiciones de reacción y pierden su eficiencia fotocatalítica. Entre los catalizadores semiconductores, el  $\text{TiO}_2$  es el fotocatalizador más activo bajo la energía de un fotón entre  $300 \text{ nm} < \lambda < 390 \text{ nm}$  y permanece estable después de ciclos catalíticos repetitivos, mientras que el  $\text{CdS}$  o  $\text{GaP}$  se degradan y producen productos tóxicos (Malato *et al.*, 2009). Además posee estabilidad química y térmica, resistencia a la degradación química y

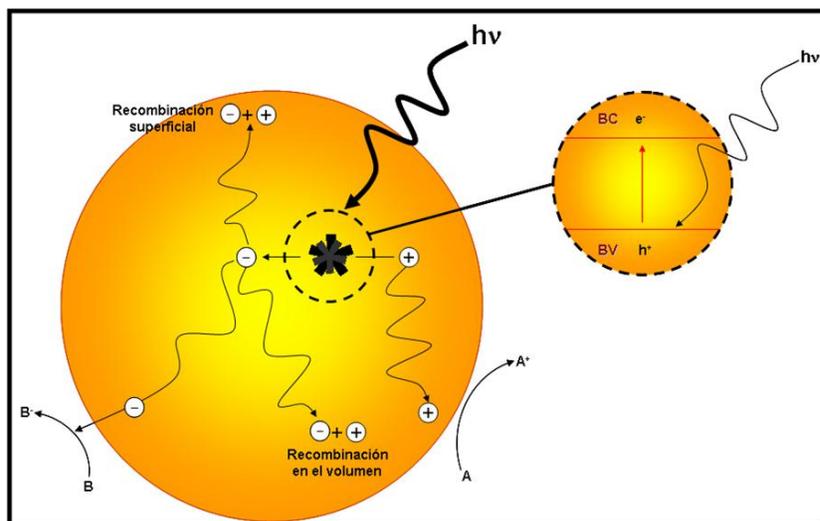
propiedades mecánicas fuertes, las cuales promueven su amplia aplicación fotocatalítica en el tratamiento de agua (Fujishima *et al.*, 2008; Timofeeva *et al.*, 2007; Pelaez *et al.*, 2012).

## 2.9 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (Visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha) (Domènech *et al.*, 2004; Akpan y Hameed, 2009). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas (Mills y Hunte, 1997):

- a) Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- b) Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

La reacción de fotocatalisis (Figura 2.3) se inicia cuando el  $\text{TiO}_2$  absorbe un fotón de igual o mayor energía que la de subband gap (banda de energía prohibida) promoviendo que un electrón de la banda de valencia pase a la banda de conducción, generando así un hueco en la banda de valencia y un electrón en la banda de conducción. De esta manera se generan los pares electrón hueco ( $e^- \cdot h^+$ ) los cuales emigran por el sólido llegando a recombinar si se encuentran de nueva cuenta. Estos pares ( $e^- \cdot h^+$ ) sirven como agentes reductores u oxidantes al encontrarse con grupos superficiales ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{O}_2$ ) o moléculas adsorbidas sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  produciendo radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\cdot$ ), anión superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot -}$ ) y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (De witte *et al.*, 2008; Ochiai y Fujishima, 2012).



**Figura 2.3 Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor (Doménech *et al.*, 2001).**

La fotocatalisis heterogénea tiene una gran variedad de aplicaciones las cuales incluyen: purificación de agua, protección de la salud, terapia anti-cáncer, producción de hidrógeno y remoción de contaminantes gaseosos (Carp *et al.*, 2004; Herrmann, 1999; Ochiai y Fujishima, 2012).

## 2. 10 Parámetros que influyen en el proceso de fotocatalisis

### 2.10.1 Intensidad de la luz

La velocidad de reacción fotocatalítica depende ampliamente de la adsorción de la radiación del fotocatalizador (Curcó *et al.*, 2002). Se han revelado (Qamar *et al.*, 2006; Karunakaran y Senthilvelan, 2005) incrementos en la velocidad de degradación cuando hay un incremento en la intensidad de la luz durante la degradación fotocatalítica.

Las bajas intensidades involucran recombinaciones de los pares  $e^-h^+$  insignificantes. Se investigó el efecto de la radiación solar en la destrucción fotocatalítica de disulfuro de tetrametiluram con varias intensidades de luz y en días nublados. La eficiencia incremento rápidamente con el incremento en la

intensidad de la luz arriba de 0.4 mW/cm<sup>2</sup>, gradualmente aumento la eficiencia fotocatalítica (Kaneco *et al.*, 2009).

La naturaleza o forma de la luz no tiene efectos relevantes en la reacción (Stylidi *et al.*, 2004). Desafortunadamente, solo el 5% de la radiación solar tiene suficiente energía para ocasionar el efecto de fotosensibilización (Wilke y Breuer, 1999).

Además la energía perdida debido a la reflexión de la luz, transmisión y la energía perdida como calor es inevitable en el fotoproceso.

Los cuantos totales de energía absorbida por cualquier fotocatalizador están dados por  $\Phi_{total}$ .

$$\Phi_{total} = \frac{\text{Velocidad de reacción}}{\text{Velocidad de absorción de la radiación}}$$

La luz dispersada entre el sólido-líquido es un parámetro importante otro factor que limita la fotoeficiencia es la recombinación del electrón-hueco (Serpone *et al.*, 1996).

### 2.10.2 Naturaleza y concentración del sustrato

Las moléculas orgánicas, las cuales pueden adherirse a la superficie del fotocatalizador son más susceptibles a la oxidación directa (Abu Tariq *et al.*, 2007).

De esta manera, la degradación de contaminantes orgánicos depende de los grupos sustituyentes. Se ha reportado que el nitrofenol presenta mayor adsorción hacia el sustrato y por lo tanto es más difícil su degradación comparada con la del fenol que se degrada más rápidamente (Bhatkhande *et al.*, 2004; Ahmed *et al.*, 2011).

Durante la oxidación fotocatalítica, la concentración del contaminante orgánico sobre el sustrato es dependiente del tiempo (Friesen *et al.*, 2000).

Con una alta concentración en el sustrato de cualquier manera, la eficiencia fotocatalítica disminuye y la superficie del dióxido de titanio se ve saturada conduciéndola a la desactivación catalítica (Araña *et al.*, 2004).

### 2.10.3 Naturaleza del fotocatalizador

Hay una correlación directa entre el contaminante orgánico y el tratamiento superficial del fotocatalizador de  $\text{TiO}_2$ . Kogo *et al.*, (1980), reportó que hay un número notable de fotones que actualmente controlan la velocidad de reacción.

Más tarde la reacción se lleva a cabo en la fase de adsorción de las partículas del semiconductor. Otros parámetros muy importantes son la morfología de la superficie, es decir el tamaño de partícula y tamaño de aglomerados (Dinga *et al.*, 2005).

Numerosas formas del  $\text{TiO}_2$  han sido sinterizadas por diferentes métodos obteniendo un fotocatalizador el cual exhibe propiedades físicas deseables como actividad y estabilidad para su aplicación en fotocatálisis (Gao y Liu, 2005).

Hay una conexión directa entre las propiedades superficiales y el desarrollo de mejores rutas de síntesis y la posible utilidad del material en alguna aplicación (Mohammadi *et al.*, 2006). Un tamaño de partícula en escala nano del fotocatalizador ha reportado una mayor conversión dentro de la fase gaseosa de mineralización de componentes orgánicos (Maira *et al.*, 2001).

### 2.10.4 Concentración del fotocatalizador

La velocidad de reacción fotocatalítica es fuertemente influenciada por la concentración del fotocatalizador. En las reacciones de fotocatálisis heterogénea

muestran un incremento en la velocidad de fotodegradación con la carga catalizador (Krysa *et al.*, 2004).

La concentración óptima de catalizador puede ser determinada, para evitar el exceso del catalizador y garantizar la adsorción total (Saquib y Munner, 2003). Cuando la concentración de  $\text{TiO}_2$  se encuentra arriba del nivel de saturación el coeficiente de absorción de la luz disminuye (Chong *et al.*, 2010).

Si no se obtiene una concentración adecuada del fotocatalizador puede ser desfavorable en cuanto a la dispersión de luz y reducción en la penetración dentro de la solución (Chun *et al.*, 2000).

Se reportó un aumento en la actividad de fotodegradación con una carga óptima de catalizador entre 0.4-0.5 g/l, esto puede variar como se muestra en la tabla 2.4. El exceso de catalizador previene una adecuada iluminación ocasionando una disminución en la formación del radical  $\cdot\text{OH}$ , un oxidante primario en el sistema fotocatalítico y en consecuencia disminuye la eficiencia fotocatalítica.

**Tabla 2.4 Efecto de la carga del catalizador sobre la degradación fotocatalítica de colorantes en aguas residuales.**

Contaminante	Fuente de luz	Fotocatalizador	Rango de peso del catalizador	Peso óptimo del catalizador	%Degradación n	Referencia
Naranja de metilo	UV	Pt- $\text{TiO}_2$	0.5-0.6	3	90.5 <sup>a</sup>	(Huang <i>et al.</i> , 2008).
Naranja de metilo	Visible	$\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$	0-1.0	0.055	-	(Liu <i>et al.</i> , 2006).
Acid Blue	UV	$\text{TiO}_2$	0.5-0.4	2.9	b	(Saquib <i>et al.</i> , 2008).

<sup>a</sup> En incremento continuo.

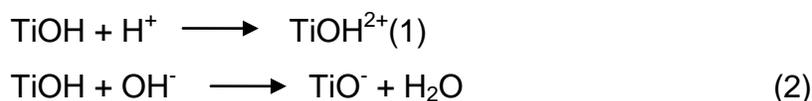
<sup>b</sup> No indicado.

El incremento en la concentración más allá del valor óptimo puede resultar en la aglomeración de las partículas, por lo tanto parte de la superficie del fotocatalizador, no se encuentra disponible para la fotoadsorción y la velocidad de fotodegradación decrece (Akpan y Hameed, 2009).

#### 2.10.5 pH

Un parámetro importante en la reacción fotocatalítica es el pH de la solución, pues este afecta las partículas ocasionando cambios en la superficie como el tamaño del fotocatalizador y la formación de aglomerados (Hanque y Muneer, 2007).

Degussa P-25 en cual presenta 80% anatasa y 20% rutilo reportó que el  $\text{TiO}_2$  presenta un punto isoeléctrico en 6.9 (Kosmulski y Coll, 2006). Bajo condiciones ácidas o alcalinas la superficie de la  $\text{TiO}_2$  puede ser protonada o desprotonada respectivamente de acuerdo con las siguientes reacciones:



De esta manera, la superficie de la titania permanecerá cargada positivamente en un medio ácido ( $\text{pH} < 6.9$ ) y cargada negativamente en un medio alcalino ( $\text{pH} > 6.9$ ). Se ha reportado que la titania presenta una alta actividad oxidante a pH más bajo por el exceso de  $\text{H}^+$  (Sun *et al.*, 2006).

El pH de la solución afecta la formación de los radicales hidroxilos por la reacción entre los iones hidronio y los huecos fotoinducidos sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ . Los huecos positivos son considerados como los principales oxidantes a pH bajos, mientras los radicales hidroxilos son las especies predominantes a pH neutros o altos. La eficiencia en el proceso de degradación aumenta a pH altos debido a la formación de los radicales  $\text{OH}^\cdot$  los cuales tienen un alto poder oxidante (Wei *et al.*, 2009).

Cambios en el pH pueden resultar en un aumento en la eficiencia de fotoremovición de contaminantes orgánicos en la presencia del dióxido de titanio.

#### 2.10.6 Temperatura de reacción

Los estudios experimentales sobre la dependencia de la velocidad de reacción de degradación de compuestos orgánicos sobre la temperatura han sido estudiados desde 1970 (Kraeutler y Bard, 1978).

Generalmente, el incremento de la temperatura aumenta la recombinación resultado de los procesos de desorción y absorción de las especies reactivas.

El incremento de temperatura en la reacción fotocatalítica (>80 °C) promueve la recombinación de los portadores de carga y desfavorece la adsorción de compuestos orgánicos dentro de la superficie del TiO<sub>2</sub>. La temperatura de reacción por debajo de 0 °C ocasiona un incremento en la energía de activación aparente. Como consecuencia la temperatura de reacción óptima se encuentra entre el rango de 20-80 °C (Malato *et al.*, 2009)

#### 2.11 El TiO<sub>2</sub> como semiconductor

Muchos semiconductores semejantes al TiO<sub>2</sub> han sido utilizados como fotocatalizadores para la degradación de contaminantes orgánicos, algunos de ellos son ZnO, ZrO<sub>2</sub>, CdS, MoS<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y WO<sub>3</sub> (Chong *et al.*, 2010).

De ellos el más utilizado para aplicaciones ambientales entre otras, es el TiO<sub>2</sub>, dado que es biológicamente y químicamente inerte, además de económico y resistente a la corrosión química y la fotocorrosión, oxidando tanto los compuestos tóxicos iniciales como los intermediarios generados en las reacciones de oxidación y no agota su fotoactividad tras una única utilización (por lo que, idealmente, también puede ser reutilizados durante un largo periodo de tiempo) (Konstantinoun *et al.*, 2002; Ji *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2012).

**Tabla 2.5 Características del semiconductor de TiO<sub>2</sub> (Carp *et al.*, 2004).**

<b>Estructura cristalina</b>	<b>GAP</b>	<b>Tiempo de recombinación</b>
<b>Anatasa</b>	3.2 eV	250 ns
<b>Rutilo</b>	3.0 eV	230 ns

### 2.12 Fotocatálisis heterogénea basada en el TiO<sub>2</sub>

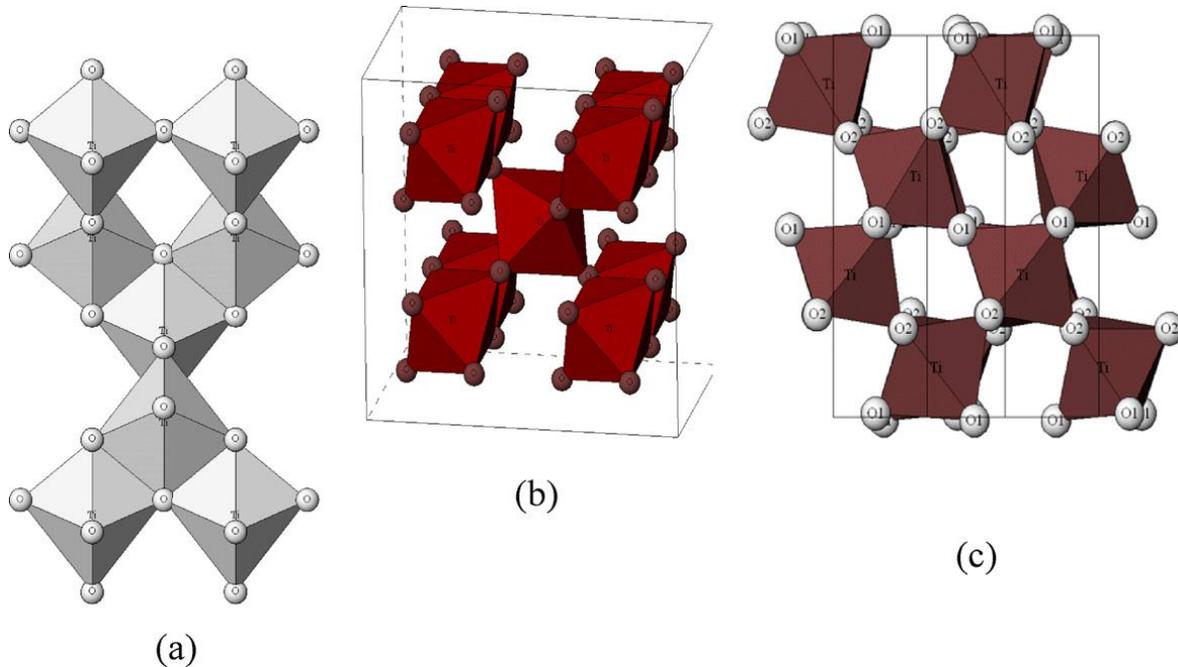
La fotocatalisis heterogénea basada en el TiO<sub>2</sub> se ha convertido en un método alternativo para la purificación de agua y aire. Esto debido, a que los pares de electrón-hueco que se generan en el semiconductor de TiO<sub>2</sub> puede servir como agentes reductores u oxidantes (electrones o huecos respectivamente) al encontrarse con grupos o moléculas adsorbidas en la superficie del TiO<sub>2</sub> (Huang *et al.*, 2011).

Los pares electrón-hueco fotogenerados son inestables en los semiconductores y por ello pueden recombinarse en tiempos muy cortos, disipando la energía en forma de calor (Valente *et al.*, 2006). En el TiO<sub>2</sub> estas especies tienen un tiempo de vida relativamente largo ( $\approx$  250 ns) lo que les permite llegar a la superficie del cristal y generar allí diferentes tipos de radicales, de los cuales el OH $\cdot$  es el más común (Bahnemann, 2004).

### 2.13 Estructura y propiedades del TiO<sub>2</sub>

El TiO<sub>2</sub> existe como tres estructuras polimorfas; anatasa, rutilo y brokita (Nolan *et al.*, 2009). La fuente principal y la más estable es el rutilo. Los tres polimorfos pueden sintetizarse fácilmente en el laboratorio y la anatasa y la brokita metaestables pueden transformarse termodinámicamente a la fase rutilo estable a temperaturas superiores de calcinación de 600 °C. En las tres formas, los átomos de titanio (Ti<sup>4+</sup>) están coordinados a seis átomos de oxígeno (O<sup>2-</sup>) formando octaedros TiO<sub>6</sub>.

La anatasa está formada de esquinas (vértices) compartiendo octaedros los cuales forman planos (100) (Fig. 2.4a) resultando en una estructura tetragonal. En el rutilo comparte los bordes octaédricos a los planos (001) para obtener una estructura tetragonal (Fig. 2.4b) y en la brokita ambos bordes y esquinas son compartidas para formar una estructura ortorrómbica (Fig. 2.4c) (Pelaez *et al.*, 2012).



**Figura 2.4 Estructuras cristalinas del dióxido de titanio (a) anatasa, (b) rutilo y (c) brokita. (Reimpresa con permiso de Katsuhiko Nomura Katsuhiko Nomura (nomura-k@aist.go.jp;http://staff.aist.go.jp/nomura-k/english/itscgallery-e.htm) Copyright (2000).**

El dióxido de titanio es típicamente un semiconductor tipo n, debido a la deficiencia de oxígeno. La energía de gap es de 3.2 eV para la anatasa, 3.0 eV para el rutilo y 3.2 eV para la brokita (Wisitorsaat *et al.*, 2009; Pelaez *et al.*, 2012). La anatasa y el rutilo son los principales polimorfos y sus propiedades se resumen en la tabla 2.6.

Tabla 2.6 Propiedades físicas y estructurales del (TiO<sub>2</sub>) la anatasa y rutilo.

Propiedad	Anatasa	Rutilo
Peso molecular (g/mol)	79.88	79.88
Punto de fusión (°C)	1825	1825
Punto de ebullición (°C)	2500-300	2500-3000
Absorción de luz (nm)	<390	<415
Dureza Mohr	5.5	6.6-7.0
Índice de refracción	2.55	2.75
Constante dieléctrica	31	114
Estructura cristalina	Tetragonal	Tetragonal
Constante de red (Å)	a = 3.78 c = 9.52	a = 4.59 c = 2.96
Longitud de enlace Ti-O (Å)	1.94 (4) 1.92 (2)	1.95 (4) 1.98 (2)

El TiO<sub>2</sub> es el fotocatalizador más estudiado debido a su alta fotoactividad, bajo costo, baja toxicidad y buena estabilidad química y térmica (Wang *et al.*, 2009). El TiO<sub>2</sub> fue el primer fotocatalizador usado en la remediación de contaminantes en el medio ambiente en (1977) cuando Frank y Bard reportaron la reducción de CN<sup>-</sup> en el agua.

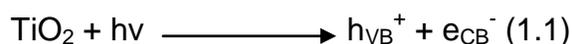
#### 2.14 Proceso electrónico en el fotocatalizador de TiO<sub>2</sub>

Los fotocatalizadores se utilizan ampliamente para describir procesos en los cuales ocurren aceleración de reacciones, cuando un material, usualmente un semiconductor interacciona con luz o suficiente energía (o de cierta longitud de onda), producen especies reactivas oxidantes (ERO), las cuales pueden conducir a la transformación fotocatalítica del contaminante.

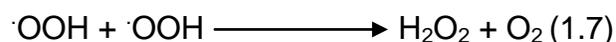
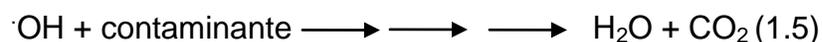
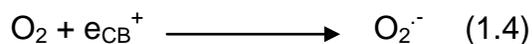
Durante la reacción fotocatalítica, al menos dos eventos deben ocurrir simultáneamente, con el fin de la producción exitosa de especies reactivas oxidantes. Típicamente la primera involucra, la oxidación del H<sub>2</sub>O adsorbida disociativamente por los huecos fotogenerados, la segunda involucra la reducción

de un electrón aceptor (típicamente oxígeno disuelto) por los electrones fotoexcitados. Estas reacciones conducen a la producción de un anión (radical hidroxilo) y un superóxido respectivamente (Millis y Hunte, 1997).

En el fotocatalizador, cuando la energía de la luz es más grande que la energía de gap del semiconductor, excita un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción (Fig. 2.3). En el caso de la anatasa la energía de banda prohibida (gap) es de 3.2 eV, por lo tanto la luz ultravioleta requerida es de ( $\lambda \leq 387$  nm). La absorción de un fotón excita un electrón de la banda de conducción ( $e_{CB}^-$ ) generando un hueco positivo en la banda de valencia ( $h_{VB}^+$ ) (Ec. (1.1)).



Los portadores de carga pueden quedar atrapados en los defectos de sitio del  $\text{Ti}^{3+}$  y  $\text{O}^-$  en la red del  $\text{TiO}_2$ , o pueden recombinarse disipando la energía. Los huecos positivos pueden oxidar  $\text{OH}^-$  o agua en la superficie para producir radicales  $\cdot\text{OH}$  (Ec.(1.2)), los cuales son oxidantes muy potentes (2.80 eV). Los radicales hidroxilo pueden oxidar posteriormente mineralizan especies orgánicas produciendo sales minerales,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (Ec. (1.5)).



Los electrones en la banda de conducción pueden ser rápidamente atrapados por el oxígeno molecular absorbido sobre la partícula de  $\text{TiO}_2$ , que se

reduce para formar el anión (radical superóxido,  $O_2^{\cdot-}$ ), (Ec (1.4)) que puede favorecer al reaccionar con el  $H^+$  generando el radical superóxidril ( $\cdot OOH$ ) (Ec. (1.6)) y la reducción electroquímica ( $H_2O_2$ ) (Ec. (1.7)). Estas especies reactivas de oxígeno también pueden contribuir a la oxidación como la degradación de contaminantes (Ecs. (1.8 y 1.9)) (Pelaez *et al.*, 2012; Tachikawa *et al.*, 2007).

## 2.15 Recombinación

La recombinación de los portadores de carga fotogenerados en el semiconductor es la limitación mayor en fotocatalisis, ya que reduce la eficiencia cuántica. Cuando la recombinación ocurre, los electrones excitados regresan a la banda de valencia sin reaccionar con las especies absorbidas (Ec. (1.2)) no radiativamente o radiativamente, disipando la energía en forma de luz o calor.

La recombinación puede ocurrir ya sea en la superficie de la partícula o en bulto y es facilitada por las impurezas, defectos o por todos los factores los cuales introducen imperfecciones superficiales dentro del cristal (Choi *et al.*, 1994).

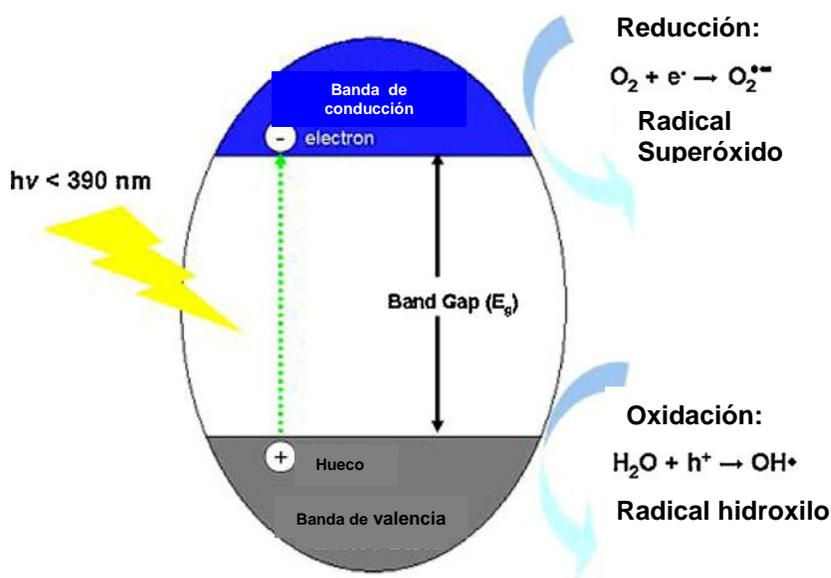


Figura 2.5 Esquema fotocatalítico del  $TiO_2$ .

Serpone *et al.*, (1997). Encontró que los electrones excitados atrapados como especies  $Ti^{3+}$  se producen en una escala de tiempo de  $\sim 30$  ps y que aproximadamente el 90% de los electrones fotogenerados o más se recombinan dentro de 10 ns.

### 2.16 Adsorción

La velocidad de recombinación tanto de electrones como de huecos fotogenerados es tan rápida (del orden de picosegundos), la transferencia interfacial de electrones es cinéticamente competitiva sólo cuando es preabsorbido algún donador o aceptor relevante antes de la fotólisis.

En suspensiones acuosas de óxidos metálicos, los grupos hidroxilos o moléculas de agua pueden actuar como trampas superficiales para los huecos fotogenerados, formando radicales hidroxilo enlazados superficialmente, que podrán actuar en procesos de transferencia de carga con grupos funcionales específicos y que previamente hayan sido adsorbidos.

La transferencia de carga entre la superficie del óxido y la molécula adsorbida producirá una alteración dentro de los posibles estados excitados de ésta que pueden ser detectados. Estos cambios espectrales están asociados a un desplazamiento o ensanchamiento de las bandas de absorción (Akpan *et al.*, 2010).

### 2.17 Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood

La preadsorción en una reacción de catálisis heterogénea puede ser representada a través del empleo de modelos cinéticos. Uno de estos modelos es el de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Este modelo supone que:

1. En el equilibrio el número de puntos de adsorción es fijo.
2. Sólo un sustrato puede unirse a cada punto superficial.

3. La energía de adsorción es idéntica para cada punto e independiente del grado de recubrimiento superficial.
4. No hay interacción entre los grupos adsorbidos adyacentes.
5. La velocidad de adsorción es mayor que la de cualquier posible reacción química subsecuente.
6. No existe un bloqueo irreversible de los puntos activos que se unen a los sustratos.

Con estas suposiciones la cobertura superficial,  $\Theta$ , puede ser relacionada con la concentración inicial del sustrato  $C$  y la constante aparente de adsorción en el equilibrio  $K$ , mediante:

$$\Theta = \frac{KC}{1+KC} \quad (1)$$

La velocidad de formación de producto puede ser descrita por la expresión:

$$r_{LH} = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{(1+KC)} \quad (2)$$

donde  $k$  es la constante aparente de reacción que ocurre en el lugar activo de la superficie fotocatalítica.

La linealidad de la representación de  $1/r_{LH}$  frente a  $1/C$  asegura, casi siempre, la validez del modelo de Langmuir-Hinshelwood, donde  $1/k$  es la ordenada en el origen y  $1/kK$  la pendiente.

La fase inicial de la oxidación de la metil-vinil-cetona puede ser descrita por el modelo L-H indicando la importancia de la preadsorción. Esta linealidad, ha llevado a inferir que la descomposición fotocatalítica ocurre completamente sobre

la superficie del fotocatalizador, aunque su interpretación está sujeta a críticas (Turchi y Ollis, 1990).

De hecho, puede argumentarse que, se obtendría una expresión analítica de la velocidad semejante, si durante la reacción entre el sustrato y el oxidante fotogenerado ambas especies fueran adsorbidas, con un sustrato adsorbido y un oxidante libre, con un oxidante enlazado y un sustrato libre, o con ambos, oxidante y sustrato, plenamente libres en el volumen de la disolución.

Aunque el modelo L-H evita la necesidad de una formulación matemática compleja de la superficie enlazante y, por lo tanto, la necesidad de emplear parámetros no determinados experimentalmente, tiene no obstante, limitaciones inherentes. Para las reacciones que implican una cierta competición entre dos o más productos por un punto de adsorción se ha sugerido la expresión:

$$r_{LH} = \frac{kKC}{1+KC+\sum KiCi} C^3$$

Donde  $i$  son las especies que compiten por un centro activo.

A pesar de que la preadsorción es un requerimiento necesario para la asunción del modelo de L-H, un amplio rango de reacciones pueden ser descritas en éstos términos aunque se parta de diferentes afinidades entre los sustratos y las superficies fotocatalíticas.

### 2.18 Métodos utilizados para la fotocatalisis con TiO<sub>2</sub>

El fotocatalizador TiO<sub>2</sub> puede ser utilizado como partículas libres o capas sobre un sustrato. Muchos experimentos utilizan polvo con partículas muy finas suspendido dentro del agua contaminada, la cual mejora el área superficial y hace una recuperación fácil después del tratamiento (Gumy *et al.*, 2006).

El  $\text{TiO}_2$  utilizado sobre un sustrato, elimina la necesidad de la filtración del catalizador y la centrifugación pero resulta en una reducción en la eficiencia del sistema. Una reducción de 60-70% se reportó en sistemas acuosos por la inmovilización del  $\text{TiO}_2$  comparado con los catalizadores no soportados (Kabra *et al.*, 2004; Bai y Lui, 2012).

Muchos tipos de soportes han sido explorados para el fotocatalizador  $\text{TiO}_2$ , los cuales incluyen aluminio (Chen *et al.*, 2006), cerámicos (Kemmitt *et al.*, 2004) y sobre capas de vidrio (Macedo *et al.*, 2007).

### 2.19 Nuevas preparaciones del fotocatalizador

- Incorporación de los niveles de energía dentro del band gap de la titania.
- Cambiando el tiempo de vida del portador de carga.
- Sustituir el ion  $\text{Ti}^{4+}$  por un catión del mismo tamaño.

Pasando la banda de conducción o la banda de valencia así como posibilitar la fotoexcitación a bajas energías; éxitos de los cuales depende el método de preparación (Wilke y Breuer, 1999; Agrios y Pichat, 2005).

Desde 1980 el  $\text{TiO}_2$  ha sido modificado principalmente por dopado con metales o platinización para llevar a cabo una mejor actividad fotocatalítica. Los éxitos del dopado se pueden lograr con un ión de un metal de transición o con un no metal resultando en un aumento en la eficiencia del sistema fotocatalítico (Sato y White, 1980; Baba *et al.*, 1987; Ohtani *et al.*, 1986).

Los dopantes como el carbono, fósforo y azufre muestran resultados positivos de actividad bajo luz visible del  $\text{TiO}_2$ . Los dopantes no metálicos reducen la energía de banda prohibida del  $\text{TiO}_2$  (<3.2 eV). El cambio en los parámetros de red, la presencia de perturbaciones electrónicas, estados de trampa dentro de las

bandas de valencia y de conducción originan la reducción de la energía de banda prohibida. Esto no solo permite la absorción de luz visible por la presencia de los estados de trampa también incrementa el tiempo de vida de los portadores de carga (Pelaez *et al.*, 2012).

En los últimos cuatro años ha crecido el interés sobre el dopado de la  $\text{TiO}_2$  con Pt debido a la mejora prometedor en la velocidad de foto-oxidación in fase gas. Pt- $\text{TiO}_2$  se ha encontrado que mejora la velocidad de de foto-oxidación de etanol, acetaldehído y acetona en fase gaseosa (Kryukova *et al.*, 2006; Pelaez *et al.*, 2012).

El mecanismo fotofísico del  $\text{TiO}_2$ , el dopado con un ión de un metal tipo p (con valencias bajas semejantes al  $\text{Ti}^{+4}$ ). Los iones metálicos implantados pueden ser V, Cr, Mn, Fe y Ni se encontró que estos posibilitan la absorción de la banda del  $\text{TiO}_2$  hacia la región visible (Fierro, 2006; Nakata y Fujishima, 2012).

También se han desarrollado fotocatalizadores híbridos como el caso de  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  óxidos binarios, lo cuales tienen un gran potencial en la eliminación de contaminantes orgánicos volátiles (Zou *et al.*, 2006).

En el caso de los óxidos híbridos  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  la estructura cristalina tienen un efecto sobre la fotoactividad quizás porque la recombinación es incrementada por los defectos del cristal (Jung y Park, 2004; Ghous y Enterazi, 2011).

## 2.20 Dopado con rutenio (Ru)

La incorporación de metales de transición dentro de la red cristalina del óxido de titanio resulta en la formación de nuevos niveles de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción, provocando el cambio de absorción de luz hacia la región visible. La actividad fotocatalítica generalmente depende de

la naturaleza y la cantidad de dopante. Las limitaciones posibles son la recombinación y la promoción de la recombinación de los sitios de carga del metal.

Algunos de los metales de transición utilizados son el Fe, Cu, Co, Ni, Cr, V, Mn, Mo, Nb, W, Ru, Pt y Au. La deposición de metales nobles como la Ag, Au, Pt y Pd en la superficie del TiO<sub>2</sub> mejora la eficiencia fotocatalítica, actuando como una trampa de electrones, promoviendo la transferencia de carga interfacial y retrasando la recombinación de los pares electrón-hueco (Pelaez *et al.*, 2010).

Un problema de la eficiencia fotocatalítica es la rápida recombinación de los pares electrón-hueco, lo cual influye en la baja eficiencia fotocatalítica. La metalización del TiO<sub>2</sub> con metales nobles se ha investigado como una técnica que incrementa la eficiencia cuántica del TiO<sub>2</sub> ya que los niveles de Fermi de estos metales nobles son más bajos que el TiO<sub>2</sub>, lo que ocasiona que los huecos fotogenerados en la banda de valencia permanezcan sobre el TiO<sub>2</sub>. Estas actividades reducen la posibilidad de recombinación de los pares electrón-hueco, resultando en una separación eficiente y en fuertes reacciones fotocatalíticas (Wetchaku y Phanichphan, 2008).

El rutenio es un metal noble que también incrementa la actividad del dióxido de titanio. Sasirekha *et al.*, (2006) reportó que las partículas de TiO<sub>2</sub> con iones de Ru muestran mayor actividad fotocatalítica que el dióxido de titanio puro y que la carga óptima de rutenio es de 0.5% en peso. La separación de los portadores de carga es debido a la formación de las barreras de Schottky.

### 2.21 Catalizadores soportados utilizados para la degradación de azul de metileno

Se utilizan diferentes catalizadores soportados para la degradación de AM. Algunos soportes utilizados son: SiO<sub>2</sub> comercial, zeolitas, arcillas, esferas de SiO<sub>2</sub> y materiales ordenados como MCM-41 que se activan con TiO<sub>2</sub>. La carga de TiO<sub>2</sub> puede variar del 3 al 80%. Diferentes métodos de post-modificación se han descrito en la literatura para depositar TiO<sub>2</sub> sobre los soportes como: deposición

química en solución, sol-gel e hidrólisis. Al introducir las especies de  $\text{TiO}_2$  en los materiales mesoporosos ha atraído mucho el interés debido a que los sistemas mesoporosos que contienen  $\text{TiO}_2$  tienen mayor área superficial activa ( $> 200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) comparado con el  $\text{TiO}_2$  puro, lo que los hace más efectivos (Acosta-Silva *et al.*, 2011).

Mohamed *et al.*, (2012). Reportó la fotodegradación de azul de metileno sobre los catalizadores  $\text{Fe/ZnO/SiO}_2$  utilizando diferentes concentraciones, pHs, cantidades de catalizador y tiempos de reacción. Obteniendo una eficiencia en la fotodegradación de AM del 100% para la concentración de 50 ppm con un  $\text{pH}=4$ , tiempo de iluminación de 30 minutos y con una carga de catalizador de 0.075 mg/l.

Jyothi *et al.*, (2012), reportó que los materiales MCM-48-Ti presentan mayor actividad de fotodegradación de colorantes que las muestras MCM-48-Fe.

**Tabla 2.7 Catalizadores soportados utilizados en la fotodegradación de azul de metileno.**

Catalizador soportado	Eficiencia en la fotodegradación de AM	Concentración
$\text{Fe/ZnO/SiO}_2$ (Mohamed <i>et al.</i> , 2012).	100%	50 ppm
$\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ (Jyothi <i>et al.</i> , 2012).	97%	50 ppm
$\text{TiO}_2/\text{MCM-48}$ (Jyothi <i>et al.</i> , 2012).	95%	50 ppm
$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (Song <i>et al.</i> , 2011)	90%	10 ppm
$3\%\text{Fe}^{3+}\text{-SiO}_2/\text{TiO}_2$ (Li <i>et al.</i> , 2005).	79%	100 ppm

## 2.22 Materiales mesoporosos

Los sólidos porosos tienen la capacidad para interaccionar con átomos, iones o moléculas no solamente en sus superficies sino a través del interior de la pared de sus poros.

Los materiales mesoporosos son aquellos que tienen un diámetro de poro homogéneo en toda su superficie y de acuerdo a la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) estos materiales porosos se clasifican en:

**Tabla 2.8 Clasificación de los materiales mesoporosos.**

<b>Tamaño de poro</b>	<b>Clasificación</b>
<b>Menor de 2 nm</b>	Microporoso
<b>&gt;2-50 nm</b>	Mesoporoso
<b>50 nm o mayor</b>	Macroporoso

### 2.23 El material mesoporoso SBA-15

El material denominado SBA-15 (Santa Bárbara Amorfo No. 15), fue desarrollado por Stucky *et al.*, (1994). Tiene una estructura hexagonal de poros uniformes (honeycomb-like). Puede ser preparado en un amplio rango de tamaños de poro (4.6 nm a 30 nm) y espesores de pared de poro (3.1 nm a 6.4 nm). Esto se logra variando la temperatura (35 °C a 140 °C) y tiempo de reacción (11 h a 72 h) durante su síntesis. En ocasiones el tamaño de poro se puede modificar agregando un agente de hinchamiento como el 1,3,5-trimetilbenceno (mesitileno).

**Tabla 2.9 Propiedades texturales de la SBA-15.**

<b>Propiedad</b>	<b>Característica</b>
<b>Área superficial</b>	800-940 m <sup>2</sup> /g
<b>Diámetro de poro</b>	4.6-30 nm
<b>Volumen de poro</b>	1 cm <sup>3</sup> /g

El surfactante se puede recuperar por extracción con un solvente (etanol) o se puede eliminar por calcinación, en ambos casos se obtiene un material altamente ordenado y con estabilidad térmica e hidrotérmica.

La SBA-15 se sintetiza por el método sol-gel y por medio de un mecanismo neutral que involucra interacciones del tipo de enlaces de hidrógeno entre surfactantes neutros (copolímeros anfifílicos de tres bloques) como agentes directores de estructura y precursores inorgánicos neutros (Figura 2.6). El papel del surfactante es el de guiar la formación de la estructura mesoporosa.

El copolímero de tres bloques es un surfactante que en solución tiene dos partes dentro de la misma molécula (un grupo de cabeza hidrofílico y una larga cola hidrofóbica) las cuales se agregan y auto-organizan de tal manera que minimizan el contacto entre sus extremos incompatibles (Van der Voort *et al.*, 2002; Flodstrom y Alfredsson, 2003; Lachheb *et al.*, 2011).

Con la adición del precursor inorgánico, las especies inorgánicas participan en interacciones del tipo de enlaces de hidrógeno con los grupos de cabeza del surfactante dando como resultado la formación de una mesoestructura (inorgánico-surfactante) ordenada de forma hexagonal.

Durante la etapa de madurado la mesoestructura se consolida adquiriendo sus características finales. Finalmente, el surfactante se elimina por extracción con un solvente o por calcinación para obtener el material mesoporoso ordenado.

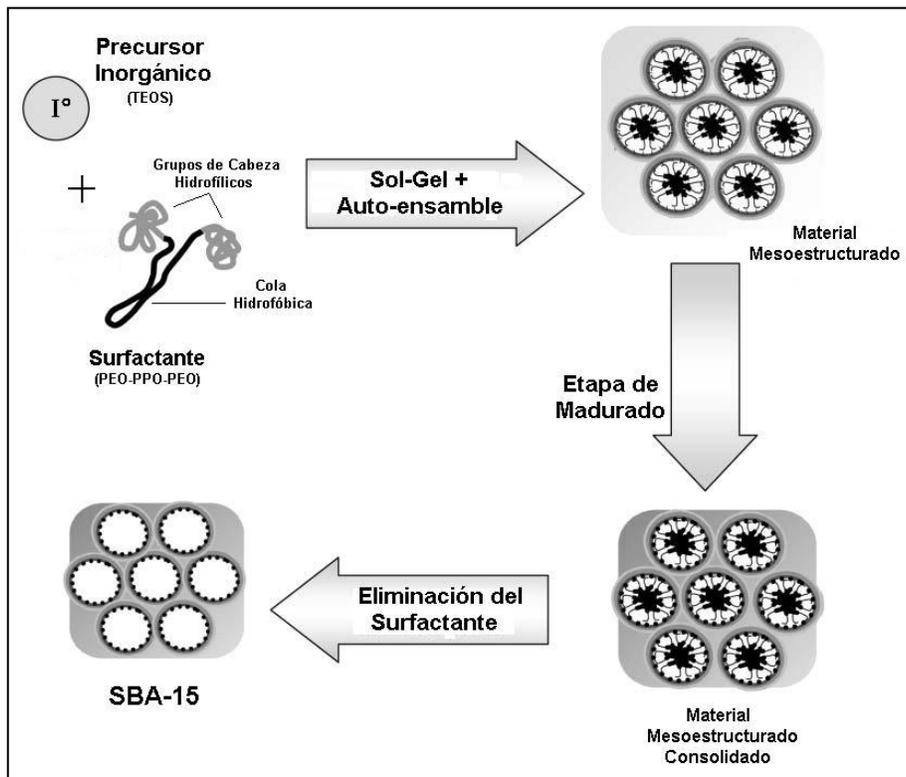


Figura 2.6 Mecanismo de síntesis del material mesoporoso SBA-15.

## 2.24 El material mesoporoso SMD-1

El material mesoporoso SMD-1 se prepara bajo condiciones ácidas utilizando copolímeros de tres bloques (Pluronic F127) como agentes directores de la estructura. Esta sílice mesoporosa tiene una área superficial de 600 a 800  $\text{m}^2/\text{g}$ , un tamaño de poro en el rango mesoporoso de 4 a 6 nm y un volumen de poro de 0.50 a 0.70  $\text{cm}^3/\text{g}$  (Fuentes, 2004).

Este material mesoporoso posee una morfología de poros *wormhole* (caminito dejado por un gusano), un espesor de pared grueso del orden de la SBA-15 y de la SBA-16, que le confiere alta estabilidad térmica, hidrotérmica y mecánica. Además, esta SMD-1 se caracteriza por ser un material formado por aglomerados de nanopartículas las cuales poseen forma esférica, lo que provoca la formación de una alta porosidad textural, mayor que la que presenta la HMS.

Esta alta porosidad textural favorecerá una mejor transferencia de masa de reactivos y productos hacia y desde el interior de los poros donde se encuentran los sitios activos, en comparación con la SBA-15, la HMS y la MCM-41 (Bhaumik *et al.*, 2004).

**Tabla 2.10 Propiedades texturales de la SMD-1.**

<b>Propiedad</b>	<b>Característica</b>
<b>Área superficial</b>	600-800 m <sup>2</sup> /g
<b>Diámetro de poro</b>	4-6 nm
<b>Volumen de poro</b>	0.50-0.70 cm <sup>3</sup> /g

### 2.25 Proceso Sol-Gel

El proceso Sol-Gel como su nombre lo indica, es un proceso químico homogéneo que involucra una transformación continua de una solución a una dispersión coloidal (sol) y la condensación del sol para formar una red en fase líquida continua (gel).

El proceso Sol-Gel se aplica en la preparación de una amplia gama de materiales como son materiales policristalinos y amorfos con propiedades únicas que no pueden ser obtenidas por otros métodos.

Los soles son dispersiones de sólidos coloidales de partículas muy pequeñas (diámetros menores de 500 nm) que se encuentran dispersas en un medio. No pueden observar a simple vista ni con un microscopio óptico común por lo que sólo es posible usando microscopios electrónicos. Otra característica es que estos no pueden ser detenidos por la mayoría de los papeles filtro debido a su pequeñísimo tamaño.

Los geles forman redes complejas tridimensionales, las cuales se forman mediante uniones de hidrógeno formando un sólido semirrígido. En los geles el

medio de dispersión inicial se encuentra absorbido por las partículas de soles como una esponja con agua.

El proceso Sol-Gel se ha utilizado desde mediados del año 1800, ya que permite obtener materiales de alta dureza y homogeneidad a temperaturas no elevadas en comparación con otras técnicas como el método tradicional cerámico.

Muchos trabajos en el campo de la preparación de materiales inorgánicos (cerámicos) por el método Sol-Gel, se han realizado utilizando como precursores alcóxidos metálicos ya que estos brindan la posibilidad de controlar la reacción de hidrólisis y de condensación por medios químicos, además de que reaccionan rápidamente con el agua.

Los alcóxidos metálicos más ampliamente utilizados para la preparación de la sílice son los alcoxisilanos, tales como el tetrametilortosilicato (TMOS) y el tetraétilortosilicato (TEOS). También existen otros alcóxidos como los aluminatos (fuente de alúmina), titanatos (fuente de titania) titania anatasa., etc.

En general la síntesis de materiales cerámicos por Sol-Gel se ha reconocido por su versatilidad, y porque permite un mejor control de la textura, composición, homogeneidad y propiedades estructurales de los sólidos obtenidos. El método Sol-Gel permite obtener materiales con alta área superficial (alta porosidad).

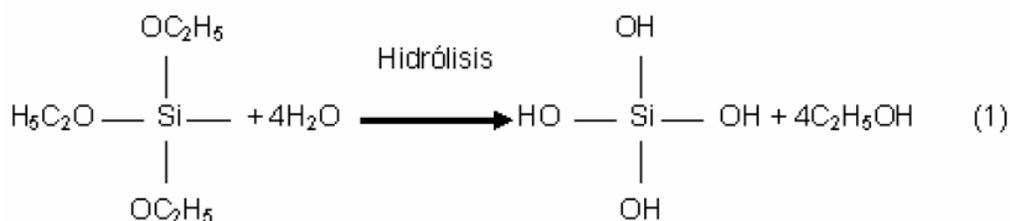
El proceso Sol-Gel involucra diferentes etapas de las cuales las más importantes son:

- Hidrólisis y condensación de agua y alcohol

Estas etapas son las más importantes del proceso ya que en éstas se determina la estructura final que presentará el material y por lo tanto sus

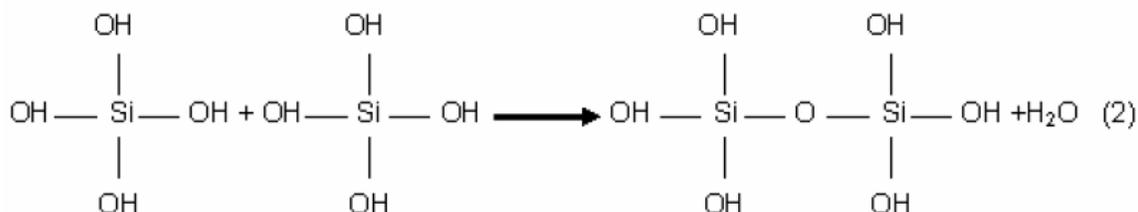
características físicas y químicas. Estas dos etapas e llevan a cabo simultáneamente.

Al realizar la mezcla de los reactivos, los coloides (soles) se encuentran dispersos en la solución la cual generalmente es agua y etanol. El tetraétilortosilicato (TEOS), precursor de la sílice, reacciona con el agua dándose una reacción de hidrólisis.

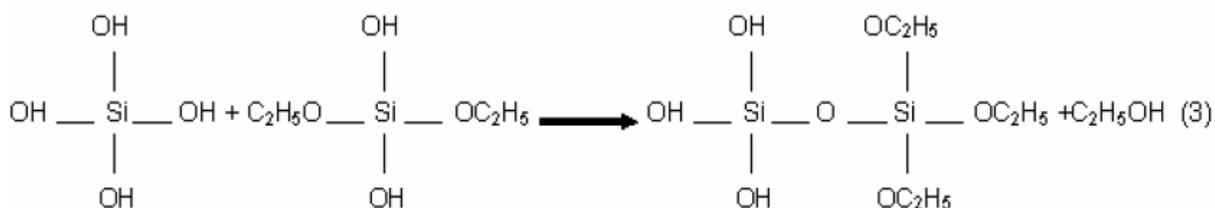


En esta hidrólisis los grupos alcóxidos ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ ) son sustituidos por hidroxilos ( $\text{OH}$ ) y dan como producto etanol y silanol (hidróxidos del silicio). Simultáneamente, se llevan a cabo las reacciones de condensación para la formación de los enlaces siloxanos,  $\text{Si-O-Si}$ , que pueden ocurrir en dos formas:

1. Reacción de condensación de agua mediante la reacción entre dos grupos hidroxilos de los hidróxidos de silicio.



2. Reacción de condensación de alcohol mediante la reacción de un grupo hidroxilo ( $\text{Si-OH}$ ) con un grupo alcóxido ( $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ ).



Esta última reacción continúa realizándose, hasta formar una red sólida tridimensional (gel) la cual contiene en sus poros agua y etanol.

Existe una serie de factores los cuales van a afectar las estructuras del gel como son la temperatura, la concentración de electrolitos, la naturaleza del precursor y el tipo de alcóxido utilizado. Un factor muy importante que debemos controlar es la velocidad de reacción a la cual se realizan tanto la hidrólisis como la condensación, las cuales se controlan por el pH de la solución en la cual se realiza la reacción.

- Gelificación

Es la transformación del sol en gel. En esta etapa las partículas de sílice condensadas se unen entre sí para dar forma a una red tridimensional. Físicamente esta etapa se puede identificar por generarse un aumento en la viscosidad de la solución.

- Madurado

Esta etapa es un periodo de tiempo de reposo en el cual continúan condensándose partículas y uniéndose hasta encontrar la estabilidad de la estructura a formar.

- Secado

Consiste en la eliminación del líquido que contiene el gel, este líquido se encuentra dentro de los poros formados por la red (Alvarado y Nava, 2005; Akpan y Hameed, 2010).

Al enlazar químicamente las partículas de  $\text{TiO}_2$  y dispersarlas en el interior de los poros de la SBA-15 y la SMD-1 permite controlar el tamaño de partícula del óxido, así como estabilizar y prevenir su aglomeración. Por lo tanto se generan

una gran cantidad de sitios activos que se utilizaran para la adsorción y desorción de los reactivos y productos.

En el presente trabajo, se reporta la síntesis ex-situ de los fotocatalizadores mesoporosos  $x\%TiO_2/SBA-15$ ,  $0.7\%Ru-x\%TiO_2/SBA-15$ ,  $x\%TiO_2/SMD-1$  y  $0.7\%Ru-x\%TiO_2/SMD-1$  y su efecto en la fotodegradación de azul de metileno. La actividad de fotodegradación de los fotocatalizadores se evaluó en fase líquida utilizando espectroscopia UV-vis para el monitoreo del cambio de concentración del colorante. Además la caracterización estructural de los materiales mesoporosos se realizó utilizando varias técnicas como: Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$ , difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja, espectroscopia micro-raman, espectroscopia de reflectancia difusa (Uv-vis, DRS) y espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS).

## HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

### HIPÓTESIS

Las adecuadas propiedades texturales (área superficial, diámetro de poro, volumen de poro y morfología del poro) de los materiales mesoporosos de SBA-15 y SMD-1 permitirán una alta dispersión y estabilización de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  puras y dopadas con Ru en la superficie interna de los poros y en consecuencia incrementar su eficiencia fotocatalítica en la degradación de contaminantes orgánicos.

### OBJETIVOS

#### Objetivo General

Desarrollar materiales mesoporosos de SBA-15 y SMD-1 modificadas con pequeñas partículas de  $\text{TiO}_2$  puras y dopadas con Ru que incrementen la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos presentes en el agua.

#### Objetivos Particulares

- Desarrollar la metodología experimental para la síntesis de los materiales mesoporosos de SBA-15 y SMD-1 y para la incorporación de las partículas de  $\text{TiO}_2$  puras y dopadas con Ru en el interior de sus poros.
- Determinar las propiedades texturales y electrónicas de los materiales mesoporosos  $x\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ ,  $x\%\text{TiO}_2/\text{SMD-1}$ ,  $0.7\%\text{Ru-}x\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  y  $0.7\%\text{Ru-}x\%\text{TiO}_2/\text{SMD-1}$ .
- Evaluar la eficiencia fotocatalítica de los materiales para la degradación de contaminantes orgánicos en el agua.

- Establecer una relación funcional entre las propiedades fisicoquímicas de los materiales fotocatalíticos y su capacidad de fotodegradación de compuestos orgánicos.

## JUSTIFICACIÓN

Diariamente en México, se descargan al entorno natural 124 mil L/s de aguas residuales, de las cuales solo se trata el 35% de las aguas municipales y 18% de las industriales. El vertido incontrolado de residuos industriales y municipales, a ríos y lagos está causando serios problemas a los recursos hídricos de muchas regiones, poniendo en peligro la salud pública y el equilibrio de los distintos ecosistemas de nuestro país.

Uno de los contaminantes más comunes de las aguas residuales textiles son los colorantes, los cuales representan un grave problema debido a su alta toxicidad y característica carcinogénica. Las técnicas físicas tradicionales como: adsorción sobre carbón activado, ultrafiltración, ósmosis inversa, coagulación por agentes químicos y resinas de intercambio sobre adsorbentes sintéticos. Estos métodos solo transfieren el compuesto orgánico del agua, generando una fuente secundaria de contaminación, la que posteriormente requiera un tratamiento adicional para regenerar el adsorbente y recuperar la mayor cantidad del contaminante.

También se han utilizados otros métodos para la remoción de colorantes como: la descomposición microbológica o enzimática, biodegradación, ozonación, biodegradación, procesos avanzados de oxidación como Fentón y Foto-Fentón y procesos con  $H_2O_2$ -UV. Estas tecnologías tradicionales son inefectivas debido a la estabilidad química de los colorantes textiles sintéticos.

La mayoría de los colorantes textiles son estables fotocatalíticamente y refractarios hacia la oxidación química, estas características representan resistencia hacia la decoloración por métodos físico-químicos y bioquímicos (Akpan y Hammed, 2009).

No obstante, los procesos de oxidación avanzada (PAO) constituyen una buena alternativa para degradar contaminantes orgánicos

mediante fotocatalizadores, sin necesidad de utilizar otros procesos posteriores degradando completamente el contaminante orgánico.

Uno de estos procesos es la fotocatalisis heterogénea, la cual a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para degradar una gran cantidad de contaminantes orgánicos.

El fotocatalizador más utilizado para la fotocatalisis heterogénea es el  $\text{TiO}_2$  debido a su estabilidad química. Sin embargo solo el 5% de la radiación solar tiene la energía necesaria para lograr su fotoactivación. Por lo que es necesario, modificar al semiconductor de  $\text{TiO}_2$  utilizando el dopado con Ru; para extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda y/o incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco y así minimizar su recombinación.

Por lo tanto, al estabilizar y dispersar el semiconductor en matrices mesoporosas (SBA-15 y SMD-1) se incrementa la actividad de fotodegradación de compuestos orgánicos; convirtiendo al proceso de fotocatalisis heterogénea en una alternativa viable y sostenible respecto a los procesos químicos y biológicos en la descontaminación del agua.

## DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

El Banco Mundial estimó que se requería una inversión de US\$12,000 millones anuales durante 10 años para elevar los estándares de abastecimiento de agua potable y tratamiento de aguas residuales. De los cuales, US\$7,000 millones serían destinados para el tratamiento de aguas residuales (Kelly, 2009).

Un litro de agua residual contamina 8 L de agua dulce, se estima que existen 12 mil Km<sup>3</sup> de agua contaminada en el mundo y para el año 2050 se habrán perdido aproximadamente 18 mil Km<sup>3</sup> de agua dulce (ONU, 2005).

Las aguas residuales de varias industrias y laboratorios representan un grave problema para el medio ambiente. La descarga de aguas residuales conteniendo colorantes son tóxicas para los microorganismos, vida acuática y para los seres humanos. Cerca del 1-20% de la producción mundial de colorantes se pierde durante los procesos de coloración y esta relacionado con los efluentes textiles(Akpan y Hammed, 2009).

Los colorantes presentan resistencia a la decoloración mediante los procesos físico-químicos y microbiológicos. Por lo que es necesario utilizar métodos que degraden completamente estos contaminantes. La fotocatalisis heterogénea utilizando el fotocatalizador de TiO<sub>2</sub> representa una alternativa eficaz para la degradación de colorantes presentes en aguas residuales textiles.

El fotocatalizador de TiO<sub>2</sub> es fotoestable, tienen naturaleza inerte química y biológica, disponibilidad y bajo costo y sobre todo es fotoactivo, sin embargo posee baja área superficial y en condiciones de reacción, sus partículas tienden a aglomerarse y perder sus propiedades fotocatalíticas además de no ser fotoactivo con luz solar. Para obtener altas áreas superficiales es necesario tener una gran cantidad de partículas pequeñas que generen muchos sitios activos y en consecuencia aumente la eficiencia fotocatalítica. No obstante es difícil recuperar las

partículas pequeñas por filtración o centrifugado una vez que ha terminado el proceso de fotodegradación.

Para resolver estos problemas es necesario soportar las partículas del fotocatalizador de  $\text{TiO}_2$  sobre materiales mesoporosos con altas áreas superficiales como la SBA-15 y la SMD-1, al enlazar químicamente y dispersar las partículas en el interior de los poros de estos materiales permite controlar su crecimiento, uniformidad en el tamaño, estabilizar y prevenir su aglomeración.

Al dopar con rutenio las partículas del fotocatalizador de  $\text{TiO}_2$  soportado en las matrices mesoporosas se obtienen materiales con mayor eficiencia fotocatalíticas para la degradación de contaminantes orgánicos y además fotoactivos con la luz solar.

### 3. METODOLOGÍA

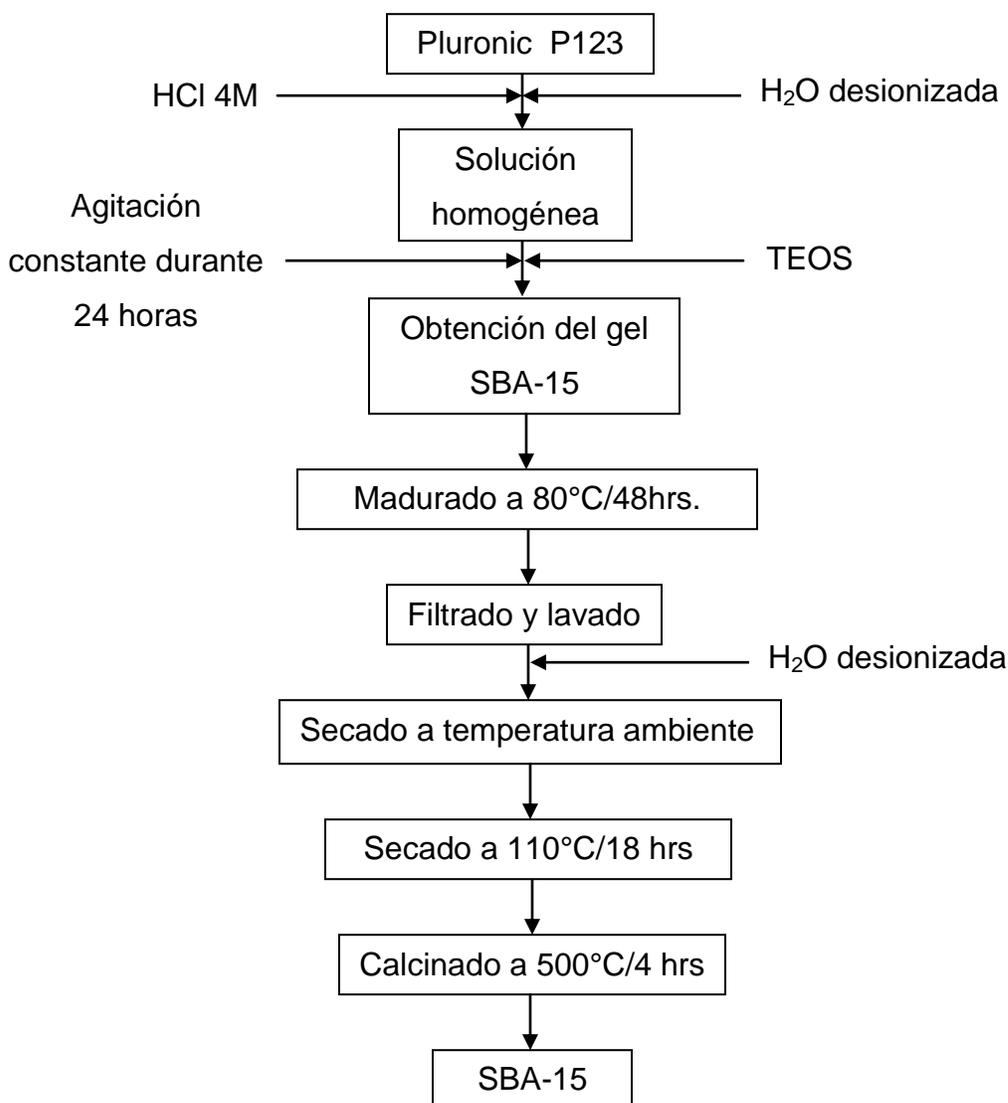
#### 3.1 Síntesis del material mesoporoso SBA-15

La síntesis de la SBA-15 se realizó mediante el proceso Sol-Gel y siguiendo el procedimiento propuesto por Zhao *et al.*, (1998) y por Flodstrom y Alfredsson (2003), donde se utilizó el surfactante neutro pluronic P 123 como agente director de la estructura. El P 123 (4.8 gr) se disolvió en una solución de ácido clorhídrico 4M (75 mL) y agua desionizada (112.5 mL) en agitación constante a 35 °C durante 1 hora para asegurar la disolución completa del surfactante.

Posteriormente, a la solución anterior se le adicionó el precursor del SiO<sub>2</sub> el TEOS (11 mL), con lo que se da inicio al proceso Sol-Gel, la reacción se mantuvo por 24 horas a 35 °C con agitación constante.

Después de haber transcurrido este tiempo se realizó el proceso de madurado durante 24 horas a 80 °C. Al terminar se dejó enfriar y se recuperó el sólido por filtración. Se secó a temperatura ambiente y posteriormente a 110 °C por 18 horas. Finalmente se calcinó a 500 °C por 4 horas.

Un esquema del procedimiento de síntesis de la SBA-15 se presenta en la Figura 3.1.



**Figura 3.1 Procedimiento de síntesis del material mesoporoso SBA-15.**

### 3.2 Síntesis del material mesoporoso desordenado SMD-1

La síntesis de la SMD-1 se realizó mediante el proceso Sol-Gel utilizando el surfactante neutro pluronic F127 como agente director de la estructura de acuerdo al procedimiento descrito por Fuertes (2004). Este consiste en disolver pluronic F 127 (12.5 g) en una solución de ácido clorhídrico 2M (240 mL) y agua desionizada (60 mL) en agitación constante durante 1 hora para asegurar la disolución completa del surfactante, posteriormente a la solución anterior se le adicionó el precursor del SiO<sub>2</sub> el TEOS (26 mL) con lo que se inició el proceso Sol-Gel, la

reacción se mantuvo por 20 horas en agitación constante. Después de haber transcurrido este tiempo se realizó el proceso de madurado durante 48 horas a 80 °C. Al terminar se dejó enfriar y se recuperó el sólido por filtración. Se secó a temperatura ambiente y posteriormente a 110 °C por 18 horas. Finalmente se calcinó a 500 °C por 4 horas.

En la Figura 3.2 se exhibe un esquema del procedimiento de síntesis de la SMD-1.

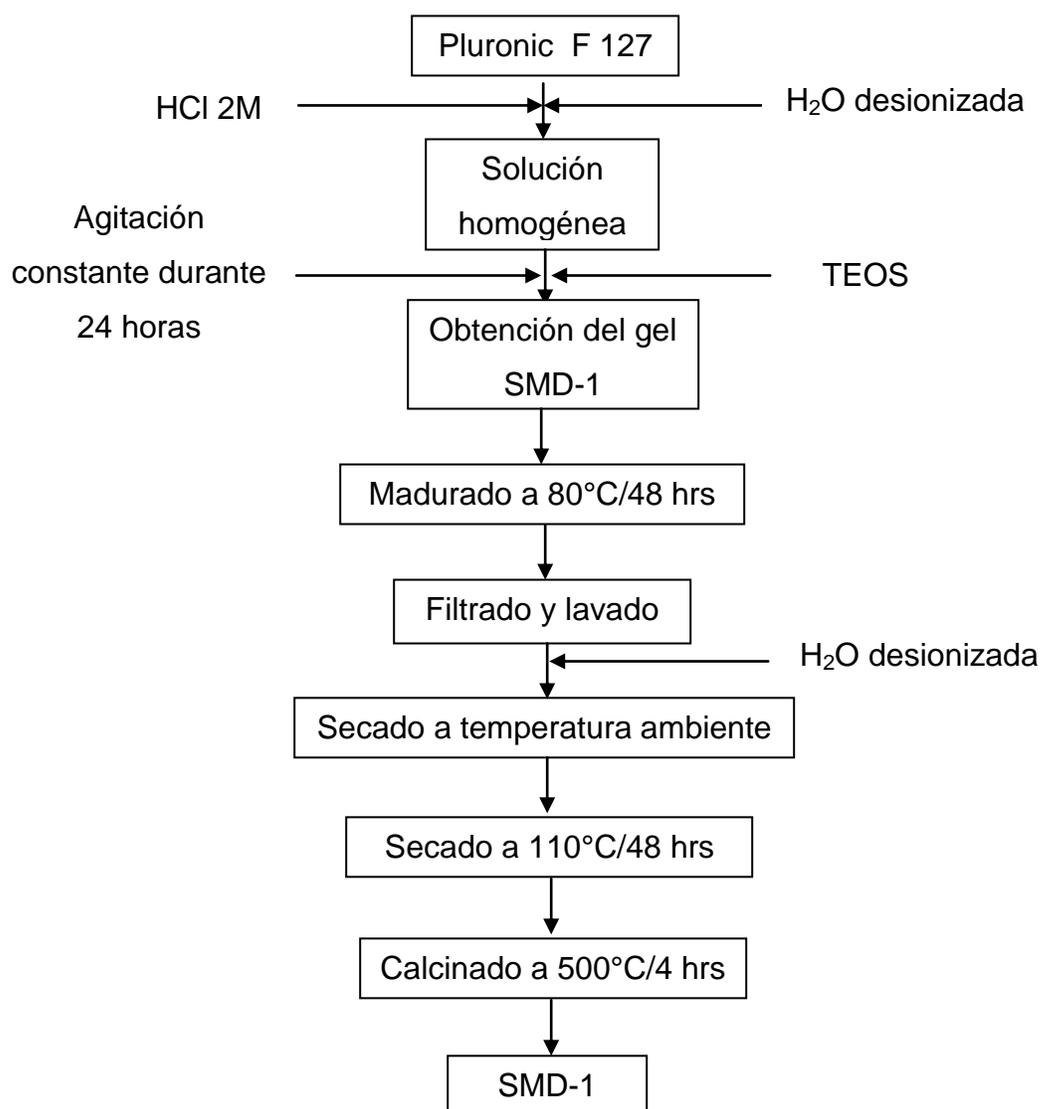


Figura 3.2 Procedimiento de preparación del material mesoporoso desordenado SMD-1.

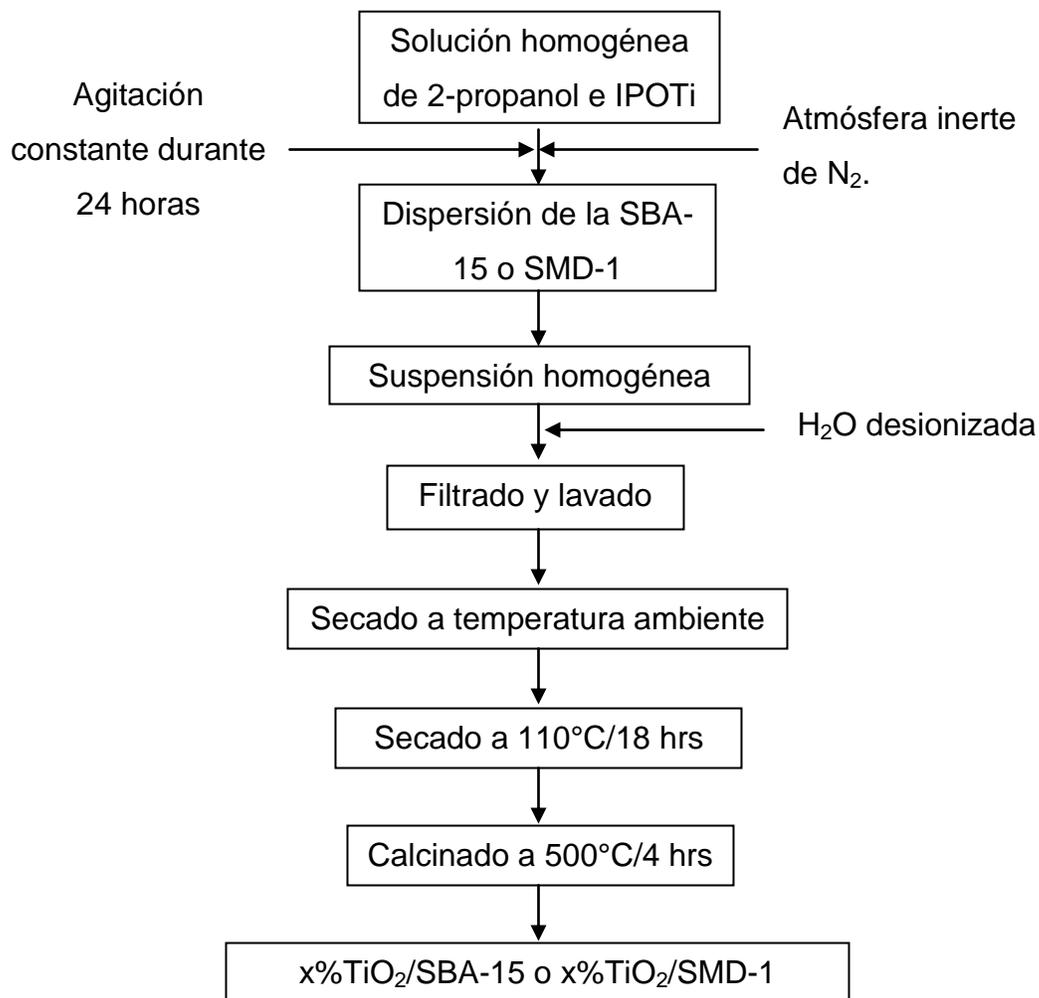
### 3.3 Modificación de los materiales mesoporosos SBA-15 y SMD-1 con partículas de TiO<sub>2</sub>

La modificación de la SBA-15 o SMD-1 se realizó por el método de post-síntesis (ex-situ), a partir de la SBA-15 o SMD-1 previamente sintetizadas. La SBA-15 o SMD-1 se dispersaron en una solución de IPOTi (precursor de las partículas de TiO<sub>2</sub>) en 2-propanol.

Las cantidades de IPOTi fueron calculadas para obtener 1.5 gr de los materiales mesoporosos modificados con distintos porcentajes de TiO<sub>2</sub> (5, 10, 15, 20, 30, 40 y 50% en peso).

La reacción se realizó a temperatura ambiente y en atmósfera inerte de N<sub>2</sub> por 60 minutos. Se adicionó agua desionizada y se mantuvo en agitación por 45 minutos. Se recuperó el sólido por filtración se dejó secar a temperatura ambiente y posteriormente a 110 °C por 18 horas. Finalmente se calcinó a 500 °C por 4 horas (Peza-Ledesma *et al.*, 2010).

Un esquema del procedimiento de incorporación de las partículas de TiO<sub>2</sub> en la SBA-15 y SMD-1 se muestra en la Figura 2.3.

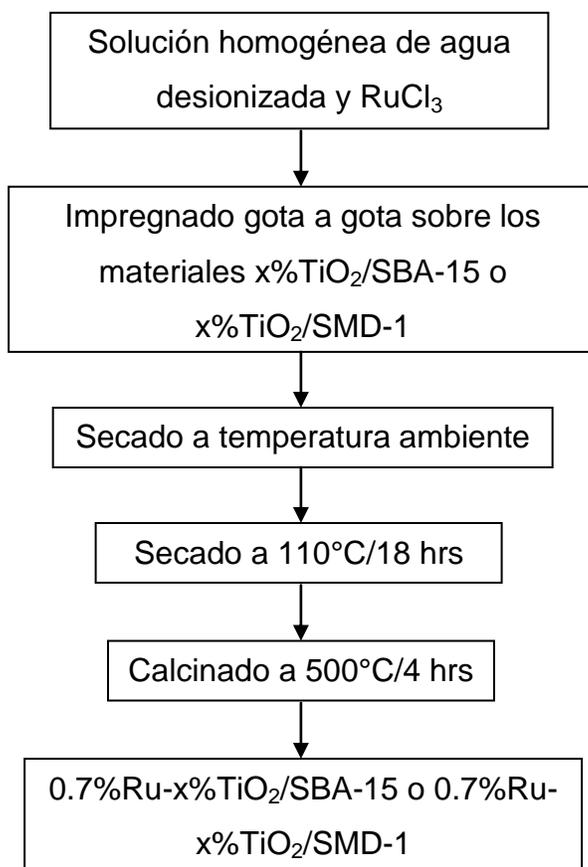


**Figura 3.3 Procedimiento de modificación de los materiales mesoporosos (SBA-15 y SMD-1) con partículas de TiO<sub>2</sub>.**

### 3.4 Dopado con rutenio

El dopado de las partículas de  $\text{TiO}_2$  con Ru soportadas en la SBA-15 o en la SMD-1 se realizó por el método de impregnación. Se preparó una solución homogénea de tricloruro de rutenio ( $\text{RuCl}_3$ ) en agua desionizada, para obtener 0.7% en peso de Ru. De esta manera, 1.5 g de los materiales mesoporosos modificados con distintos porcentajes de  $\text{TiO}_2$  (5, 10, 15 y 20, 30, 40 y 50% en peso) se impregnaron gota a gota con la solución anterior.

Los materiales dopados con rutenio se secaron a temperatura ambiente y posteriormente a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  por 18 horas. Finalmente se calcinó a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas. En la Figura III.4 se muestra el procedimiento de dopado con Ru de las partículas de  $\text{TiO}_2$  soportadas en SBA-15 y SMD-1.



**Figura 3.4 Procedimiento de dopado de las partículas de  $\text{TiO}_2$  soportadas en los materiales SBA-15 o SMD-1.**

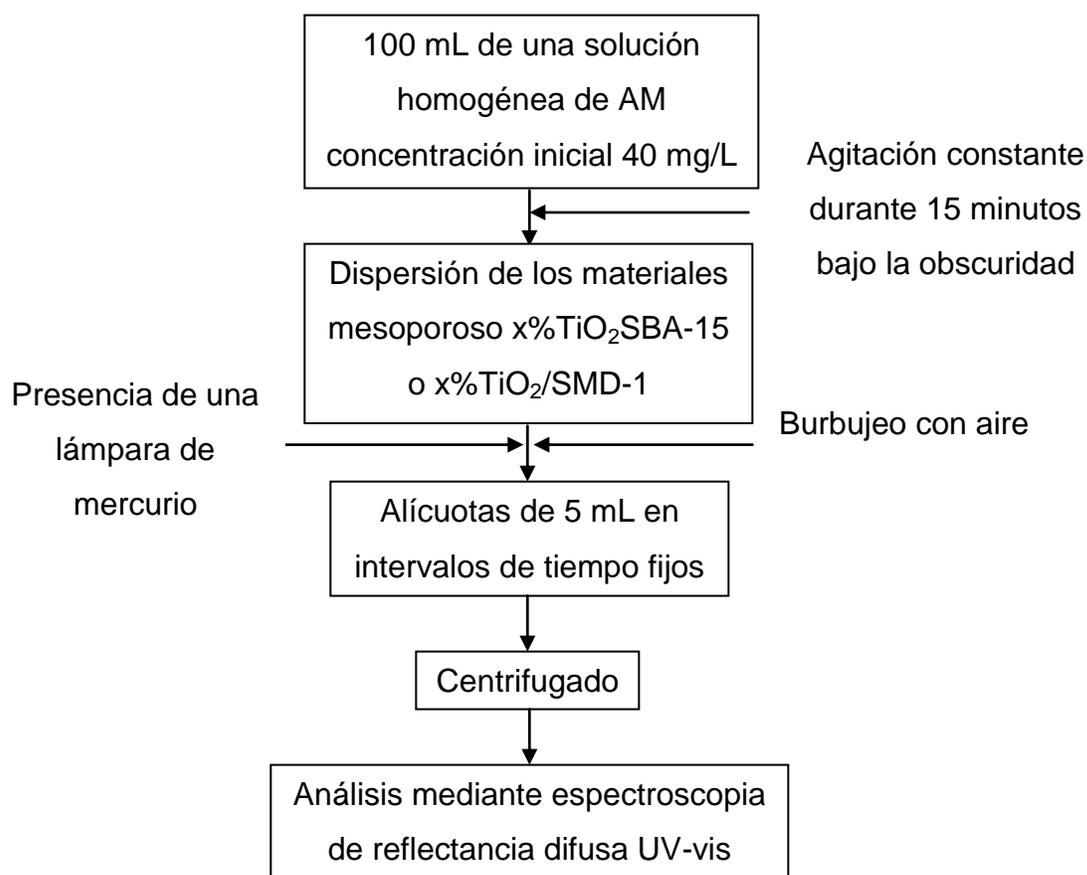
### 3.5 Pruebas de fotodegradación

La fotodegradación de azul de metileno fue realizada para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales mesoporosos  $x\%TiO_2/SBA-15$ ,  $x\%TiO_2/SMD-1$ ,  $0.7\%Ru-x\%TiO_2/SBA-15$  y  $0.7\%Ru-x\%TiO_2/SMD-1$ . Los experimentos se realizaron en un reactor cilíndrico de pared doble con chaqueta de vidrio que contenía 100 mL de solución con una concentración inicial de 40 mg/L. La mezcla se mantuvo en agitación durante 15 minutos en la oscuridad a temperatura ambiente para asegurar que el equilibrio de la adsorción se ha alcanzado. Después la solución se colocó en un medio perpendicular en agua fría en presencia de una lámpara de mercurio 125 W y fue burbujeada con aire bajo agitación magnética.

Se utilizaron 30.0 mg de  $TiO_2$  comercial puro como referencia del fotocatalizador. La cantidad de los catalizadores  $x\%TiO_2/SBA-15$ ,  $x\%TiO_2/SMD-1$ ,  $0.7\%Ru-x\%TiO_2/SBA-15$  y  $0.7\%Ru-x\%TiO_2/SMD-1$  usados en cada experimento se ajustó para lograr la misma cantidad de carga de  $TiO_2$  que la muestra de referencia. La comparación de las muestras de prueba con el  $TiO_2$  puro se realizó de esta manera debido a que en nuestras condiciones experimentales solo las partículas de los semiconductores se espera que muestren actividad fotocatalítica.

Se tomaron muestras de la suspensión con un volumen de 5 mL en intervalos de tiempo fijos, después se centrifugaron y la concentración del azul de metileno se determinó por espectroscopia UV-vis (Espectrofotómetro UV-vis, Nir Varian Cary 5000). La actividad de degradación fotocatalítica del azul de metileno con la muestras irradiada y no-irradiada (oscuro) a través de espectroscopia UV-vis mediante el monitoreo de la desaparición del color. La curva de calibración de la solución del azul de metileno fue obtenida a una longitud de onda de 665 nm a diferentes concentraciones preparadas. En la Figura 3.5 se presenta un esquema del procedimiento de las evaluaciones de la fotodegradación.

La concentración del azul de metileno a diferentes tiempos de irradiación se determinó por la conversión de la absorbancia de la solución a la concentración del azul de metileno (Ley de Lambert-Beer,  $A=\epsilon bC$ , donde A: absorción,  $\epsilon$ : constante de proporcionalidad, b: longitud de la luz, C: concentración. La curva estándar de calibración fue construida ajustando las diferentes concentraciones de azul de metileno y la absorción a 655 nm. Esta curva de calibración se refiere a la situación de la ausencia de subproductos o co-adsorción. La prueba con el blanco se realizó en ausencia del catalizador, donde la concentración del azul de metileno indica la constancia.



**Figura 3.5 Procedimiento de desarrollo de las pruebas de fotodegradación.**

## 3.6 Caracterización de los materiales mesoporosos

### 3.6.1 Análisis Químico

La carga de TiO<sub>2</sub> y Ru en las muestras mesoporosas modificadas y dopadas x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15, x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1, 0.7%Ru-x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 y 0.7%Ru-x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 se determinaron mediante Espectroscopia de Emisión Atómica Inductivamente Acoplada (ICP) utilizando un equipo Pekin Elmer Optima 3300DV. Primero se realizó una digestión con las muestras sólidas (en una mezcla de HF, HCl y HNO<sub>3</sub>) en un equipo de microondas por 2 horas. Después se tomaron alícuotas de la solución y se diluyeron a 50 mL usando agua desionizada (calidad 18.2 mΩ).

### 3.6.2 Difracción de Rayos X: DRX

El grado de cristalinidad y el tamaño de las partículas de TiO<sub>2</sub> soportadas en las sílices mesoporosas (SBA-15 y SMD-1) se determinaron mediante los patrones de difracción de las muestras en polvo. También, se determinó el arreglo de los poros de las sílices mesoporosas. Los difractogramas se obtuvieron en un difractómetro Rigako modelo Miniflext usando una radiación de CuKα ( $\lambda = 0.15406$  nm) en dos rangos: 0.5-3° (bajos-ángulos) y 10-80° (altos-ángulos). El cálculo del tamaño de partícula se realizó con la ecuación de Scherrer.

### 3.6.3 Fisorción de Nitrógeno a 77K: SBET

Las propiedades texturales de las sílices mesoporosas modificadas con TiO<sub>2</sub> se determinaron mediante las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77K en un equipo Micromeritics TriStar 3000. Las muestras se desgasificaron previamente para limpiarlas y queden libres de alguna especie débilmente adsorbida a la superficie.

Las áreas superficiales de las muestras se determinaron por el procedimiento estándar BET, utilizando los datos de adsorción de nitrógeno

recogidos en el intervalo de equilibrio de la presión relativa de  $0.03 < P/P_0 < 0.3$ . Las distribuciones de diámetro de poro se calcularon a partir de las ramas de desorción correspondientes a las isothermas de nitrógeno por el método BJH. El volumen total de poro ( $V_{total}$ ) se estimó a partir de la cantidad de nitrógeno adsorbido a la presión relativa de 0.99.

#### 3.6.4 Espectroscopia Micro-Raman

La espectroscopia de dispersión de laser Raman (LRS) se utilizó para identificar los tipos de especies superficiales de  $TiO_2$  en las sílices mesoporosas. El estudio se realizó en un microespectrómetro Raman modelo Labram, marca Dior, con un láser de He-Ne que emite en una frecuencia de 632.8 nm y con una potencia de 15 mW, la resolución espectral es de  $\pm 1$ . Las muestras se analizaron en polvo a temperatura ambiente en una longitud de onda entre 50 y 1100 nm y con un objetivo de 50X para focalizar el punto laser.

#### 3.6.5 Espectroscopia de reflectancia difusa: DRS-(UV-vis)

La espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) en el rango de UV-vis (200-400 nm) permitió obtener información sobre el estado electrónico del  $TiO_2$  en las sílices mesoporosas. Este estudio se realizó en un espectrofotómetro CARY 5000. Las muestras se analizaron en polvo a temperatura ambiente, el soporte respectivo de cada muestra se utilizó como referencia. La espectroscopia UV-vis también se utilizó para determinar la concentración de los compuestos orgánicos antes y después de las pruebas de fotodegradación.

#### 3.6.6 Espectroscopia de Infrarrojo: IR

La espectroscopia de infrarrojo permitió identificar las vibraciones de los diferentes tipos de enlaces químicos presentes, producidas por las diferentes interacciones entre el soporte y el óxido semiconductor de  $TiO_2$ . Los espectros se registraron por medio de un espectrofotómetro Bruker vector 3.3 utilizando la técnica de la oblea de KBr en un rango de  $400-1800\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.6.7 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X: XPS

El estado del Ti en los materiales mesoporosos modificados se determinó utilizando la técnica XPS usando un espectrómetro de electrones VG Escalab 200R equipado con un analizador hemisférico de electrones, usando como fuente de rayos X Mg K $\alpha$  ( $h = 1253.6$  eV,  $1$  eV =  $1.603 \times 10^{-19}$  J).

Después de la degasificación a ( $10^{-6}$  mbar), las muestras fueron a una cámara de análisis con bombeo de iones en la cual la presión residual se mantuvo por debajo de  $4 \times 10^{-4}$  mbar durante la adquisición de los datos. La energía de banda (EB) del carbono del pico del carbono 1s a 284.8 eV se consideró como un estándar interno. La exactitud de los valores de EB se estimó en  $\pm 0.1$  eV. Las intensidades de los picos se estimaron calculando la integral de cada pico

La relación atómica Si/Ti se estimó de las áreas de los picos corregidos utilizando los valores de sensibilidad correspondientes (Wagner *et al.*, 1979).

### 3.6.8 Microscopia Electrónica de Transmisión: TEM

Los estudios de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución de las muestras se realizaron usando un microscopio JEOL JEM 2000FX con iluminación muy baja para evitar la destrucción del material por el haz de electrones.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN MATERIALES x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15

### 4.1 Propiedades químicas y texturales

El material mesoporoso SBA-15 se decoró con diferentes cantidades de TiO<sub>2</sub>. La cuantificación del TiO<sub>2</sub> (por análisis químico) presente en las muestras sintetizadas x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 se presenta en la tabla 4.1. Como se observa en esta tabla, el contenido de TiO<sub>2</sub> de todos los materiales híbridos se encuentran entre el rango de 7.3-31.1% en peso.

Tabla 4.1 Propiedades químicas<sup>a</sup> y texturales<sup>b</sup> de los materiales mesoporosos SBA-15 y TiO<sub>2</sub>/SBA-15.

Muestra	TiO <sub>2</sub> (wt.%)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	NS <sub>BET</sub>	V <sub>total</sub> (m <sup>3</sup> /g)	d (nm)
SBA-15	0.0	932	-	1.05	5.9
7%TiO <sub>2</sub> /SBA-15	7.3	659	0.76	0.83	5.0
12%TiO <sub>2</sub> /SBA-15	12.0	505	0.62	0.69	5.0
18%TiO <sub>2</sub> /SBA-15	17.5	507	0.66	0.52	4.1
22%TiO <sub>2</sub> /SBA-15	21.9	544	0.75	0.58	4.7
26%TiO <sub>2</sub> /SBA-15	26.2	476	0.69	0.56	4.9
31%TiO <sub>2</sub> /SBA-15	31.1	395	0.62	0.34	3.5

<sup>a</sup> Determinado por la técnica ICP-AES.

<sup>b</sup> Área superficial específica BET (S<sub>BET</sub>), volumen total de poro (V<sub>poro</sub>) y diámetro de poro (d). De acuerdo a lo determinado con la Fisisorción de N<sub>2</sub> a 196 °C. NS<sub>BET</sub>:BET normalizado calculado a partir de la ecuación  $NS_{BET} = (S_{BET} \text{ de } x\% \text{ TiO}_2/\text{SBA-15}) / [(1-y) \times S_{BET} \text{ de la SBA-15 pura}]$ , donde y es la carga de TiO<sub>2</sub> determinada por ICP.

Las propiedades texturales de las matrices mesoporosas se estudiaron mediante las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K. Las isotermas de adsorción-desorción de los materiales se presentan en la Figura 4.1. Todas las muestras mesoporosas x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15, así como la SBA-15 pura presentan isotermas de adsorción tipo IV con una curva de histéresis H1 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Zhao *et al.*, 1998).

Estas isothermas son características de los materiales mesoporosos con un arreglo hexagonal de poros (Van Deer Voor *et al.*, 2002; Kim *et al.*, 2004). Como se observa en la Figura 4.1. Las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de las matrices mesoporosas x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 son similares, indicando que la mesoestructura del material SBA-15 se mantuvo después de la incorporación del TiO<sub>2</sub>.

La muestra de la SBA-15 presenta el ciclo de histéresis en un rango bien definido de presiones relativas altas ( $0.61 < P/P_0 < 0.8$ ) que representa el llenado espontáneo de los poros debido a la condensación capilar, indicando la presencia de poros uniformes. Las matrices mesoporosas modificadas con TiO<sub>2</sub> muestran ciclos de histéresis en intervalos de presiones relativas menores ( $0.4 < P/P_0 < 0.7$ ) debido a una disminución en el tamaño de los mesoporos, por la presencia de pequeñas partículas de TiO<sub>2</sub> en la superficie interna de los poros de la SBA-15.

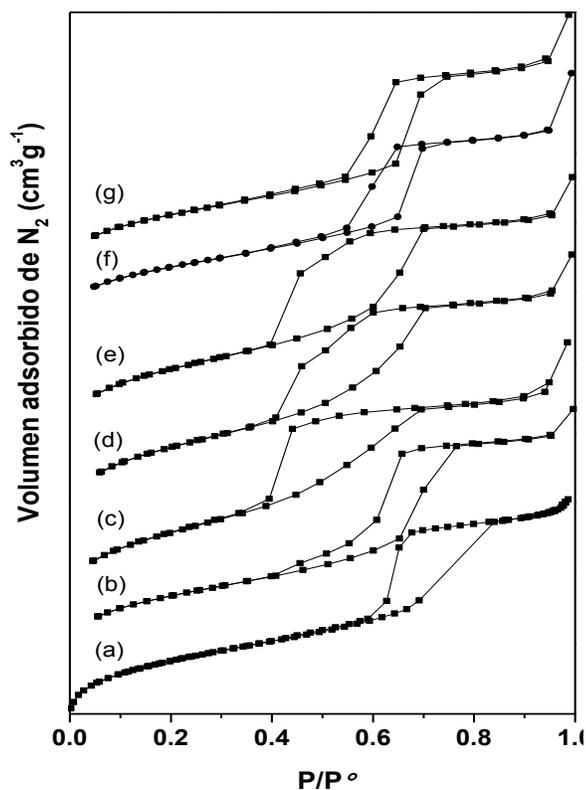


Figura 4.1 Isothermas de adsorción-desorción de los materiales mesoporosos x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15: (a), SBA-15 pura; (b), 7%TiO<sub>2</sub>; (c), 12%TiO<sub>2</sub>; (d), 18%TiO<sub>2</sub>; (e), 22%TiO<sub>2</sub>; (f), 26%TiO<sub>2</sub>, (g); y 31%TiO<sub>2</sub>.

En la figura 4.2. Se observa claramente que todas las matrices mesoporosas muestran una estrecha distribución de tamaño de poro, indicando una distribución uniforme de tamaño. Hay un cambio de diámetro de poro, el cuál disminuye con un aumento en la carga de  $\text{TiO}_2$ . Al mismo tiempo el volumen total de  $\text{N}_2$  ( $V_{\text{total}}$ ) disminuyó con el aumento de carga de  $\text{TiO}_2$  en las matrices mesoporosas (Tabla 4.1). Como era de esperar, la carga de óxido de titanio en la matriz de sílice provocan una disminución en el área superficial y el volumen de poro del soporte SBA-15 (Tabla 4.1).

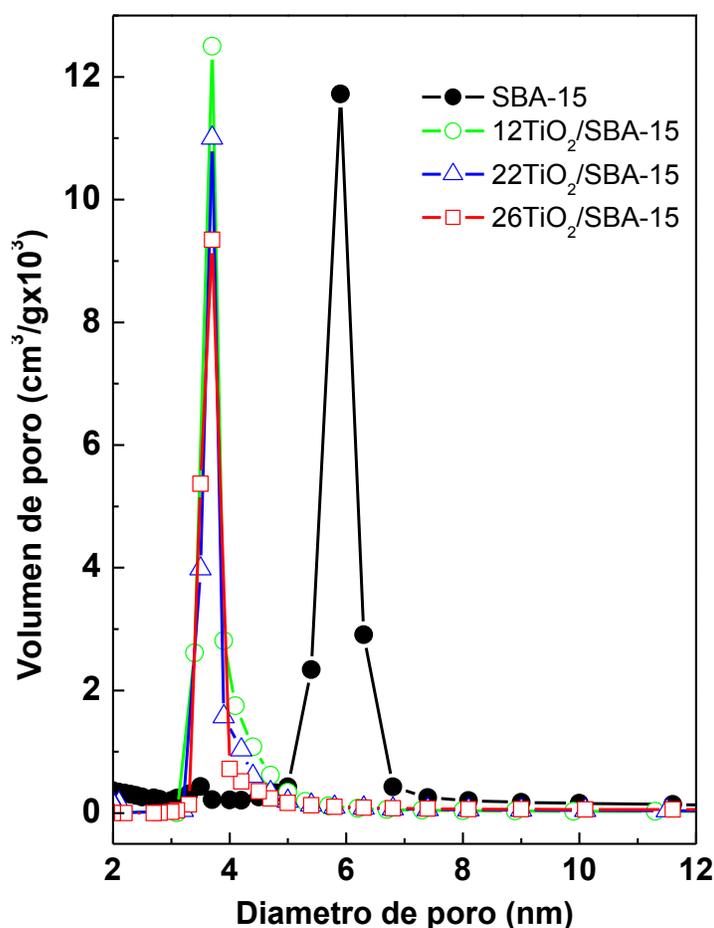


Figura 4.2 Distribución de tamaño de poro de las muestras SBA-15 pura y  $x\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  a partir de la rama de adsorción de la isoterma de  $\text{N}_2$  utilizando el método BJH.

Además de esto, los valores del área BET para todos los materiales  $x\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  son muy altos (en el rango  $659\text{-}395\text{ m}^2/\text{g}$ ). Para confirmar la

ubicación de los aglomerados de  $\text{TiO}_2$  dentro de los canales del sustrato SBA-15, el  $S_{\text{BET}}$  normalizado ( $NS_{\text{BET}}$ ) se calculó de acuerdo a (Escamilla-Perea *et al.*, 2010). Para todos los materiales híbridos  $x\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ , los valores  $NS_{\text{BET}}$  se encuentran en el rango de 0.62 a 0.76 (Tabla 4.1), lo que sugiere algunos bloqueos de los poros de la SBA-15 con las partículas huésped de  $\text{TiO}_2$  que se encuentran dentro de ellos. Como era de esperar, el material con  $31\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  posee una mayor cantidad de aglomerados ubicados dentro de la estructura interna de la SBA-15, como se deduce de su valor más bajo de  $NS_{\text{BET}}$ .

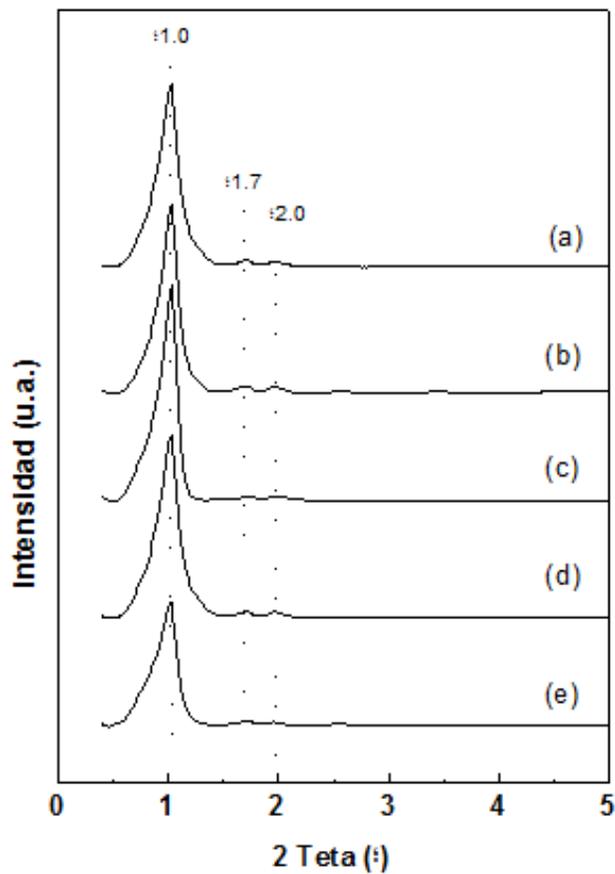
De lo anterior, podemos afirmar que las partículas de  $\text{TiO}_2$  se depositan principalmente en la superficie interna de los poros de la SBA-15. Además, se ve claramente que la SBA-15 tiene una alta capacidad de dispersión de partículas de  $\text{TiO}_2$  (hasta un 31 % en peso) en la superficie interna de sus poros.

## 4.2 Características Estructurales

### 4.2.1 Difracción de rayos X a bajos ángulos (DRX)

El arreglo hexagonal de los poros en la SBA-15 y en los fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  se confirmó mediante los patrones de difracción de rayos X a bajos ángulos. Todos los patrones (Figura 4.3) presentan una primera reflexión muy intensa seguida por reflexiones de más baja intensidad en  $2\theta$  de  $0.5^\circ$  a  $2^\circ$  que corresponden de acuerdo a la literatura a las reflexiones [100], [110] y [200], asociadas con la simetría hexagonal (honeycomb-like) de los poros en la SBA-15 (Van Deer Voor *et al.*, 2002; Kim *et al.*, 2004).

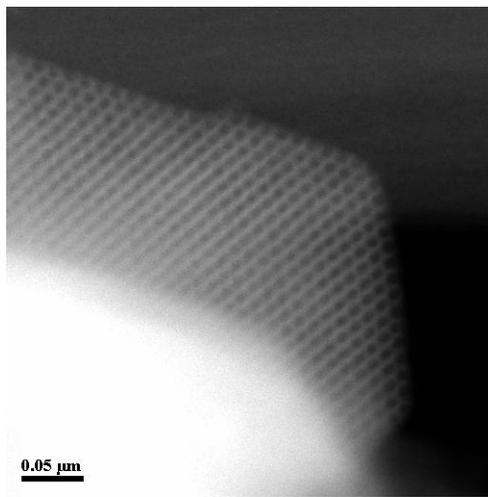
Lo anterior indica que la incorporación de las partículas de  $\text{TiO}_2$ , aún a altas cargas, en el interior de los poros de la SBA-15 no destruye la estructura mesoporosa de la SBA-15.



**Figura 4.3** Patrones de DRX a bajos ángulos de las muestras mesoporosas SBA-15 pura y x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15: (a), SBA-15 pura; (b), 12%TiO<sub>2</sub>; (c), 22%TiO<sub>2</sub>; (d), 26%TiO<sub>2</sub> y (e), 31%TiO<sub>2</sub>.

#### 4.2.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) verifican los resultados de los patrones de difracción de rayos X a bajos ángulos. Por ejemplo, la figura 4.4 muestra la imagen de TEM del fotocatalizador 22%TiO<sub>2</sub>/SBA-15. Como podemos ver un arreglo hexagonal de mesoporos ordenados, cuando el haz de electrones es paralelo al eje principal de los poros cilíndricos (Figura 4.4.a). Cuando el haz de electrones es perpendicular, causa la presencia de poros paralelos nanotubulares presentes en la matriz SBA-15(Figura 4.4.b). Similarmente para los otros catalizadores con un contenido alto de óxido de titanio, la introducción de las partículas de TiO<sub>2</sub> no altera el orden regular de los mesoporos.



(a)



(b)

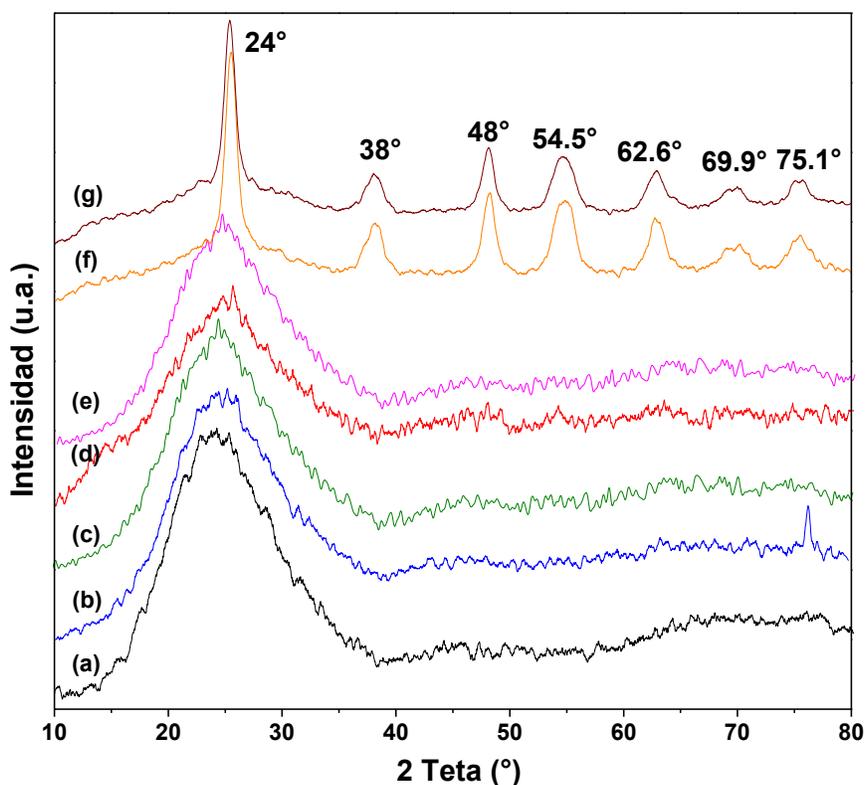
**Figura 4.4** Imágenes TEM del material 22%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 mostrando un arreglo hexagonal de mesoporos (a) y poros paralelos nanotubulares (b).

#### 4.2.3 Difracción de rayos X a altos ángulos (DRX)

Los patrones de Difracción de Rayos X a altos ángulos se registraron con la finalidad de investigar la presencia de alguna especie cristalina en las matrices x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 (Figura 4.5). Como se puede ver en la Figura 4.5, todas las matrices mesoporosas revelan patrones de difracción con una reflexión muy amplia alrededor de  $2\theta = 24^\circ$  correspondiente a la sílice amorfa (Tuel *et al.*, 2003).

Los patrones de difracción de las muestras con 26 y 31% en peso de óxido de titanio evidencian que solo la fase cristalina de la titania anatasa está presente en estos sistemas, como lo indican la presencia de las reflexiones en  $2\theta = 24.5^\circ$ ,  $38^\circ$ ,  $48^\circ$ ,  $54.5^\circ$ ,  $62.5^\circ$ ,  $70^\circ$  y  $75^\circ$  (JCPDS-ICDD 21-1272).

Los difractogramas de las muestras con bajas cargas de  $\text{TiO}_2$  (7, 12, 18 y 22 % en peso) prácticamente no muestran las reflexiones características de la titania anatasa. Lo cual se puede deber a una muy alta dispersión de las partículas de  $\text{TiO}_2$  en el interior de los poros de la SBA-15 y en consecuencia las partículas de  $\text{TiO}_2$  serían muy pequeñas, por debajo de los 5 nm y no serían detectadas por la difracción de rayos X.



**Figura 4.5** Patrones de DRX a altos ángulos de las muestras mesoporosas de SBA-15 pura y  $x\% \text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ : (a), SBA-15; (b), 7% $\text{TiO}_2$ ; (c), 12% $\text{TiO}_2$ ; (d), 18% $\text{TiO}_2$ ; (e), 22% $\text{TiO}_2$ ; (f), 26% $\text{TiO}_2$ ; (g); y 31% $\text{TiO}_2$ .

#### 4.2.4 Espectroscopia Infrarroja

Los espectros FT-IR de las muestras calcinadas a 500°C por 4 horas se muestran en la Fig. 4.6. En todos los espectros las bandas alrededor de 3430 y 1633  $\text{cm}^{-1}$  (No mostradas aquí) son debidas a la vibración de estiramiento de los grupos hidroxilo del agua físicamente adsorbida en la superficie y de Si-OH o Ti-OH en los materiales mesoporosos, respectivamente (Orefice y Vasconcelos, 1997).

En la región de 1400-400  $\text{cm}^{-1}$  de la vibración de red, la banda de vibración en 1085  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de estiramiento asimétrico del Si-O-Si, y las bandas en 800 y 460  $\text{cm}^{-1}$  pueden ser asignadas al estiramiento simétrico y a los modos de deformación del Si-O-Si, respectivamente (Pawelec *et al.*, 2004).

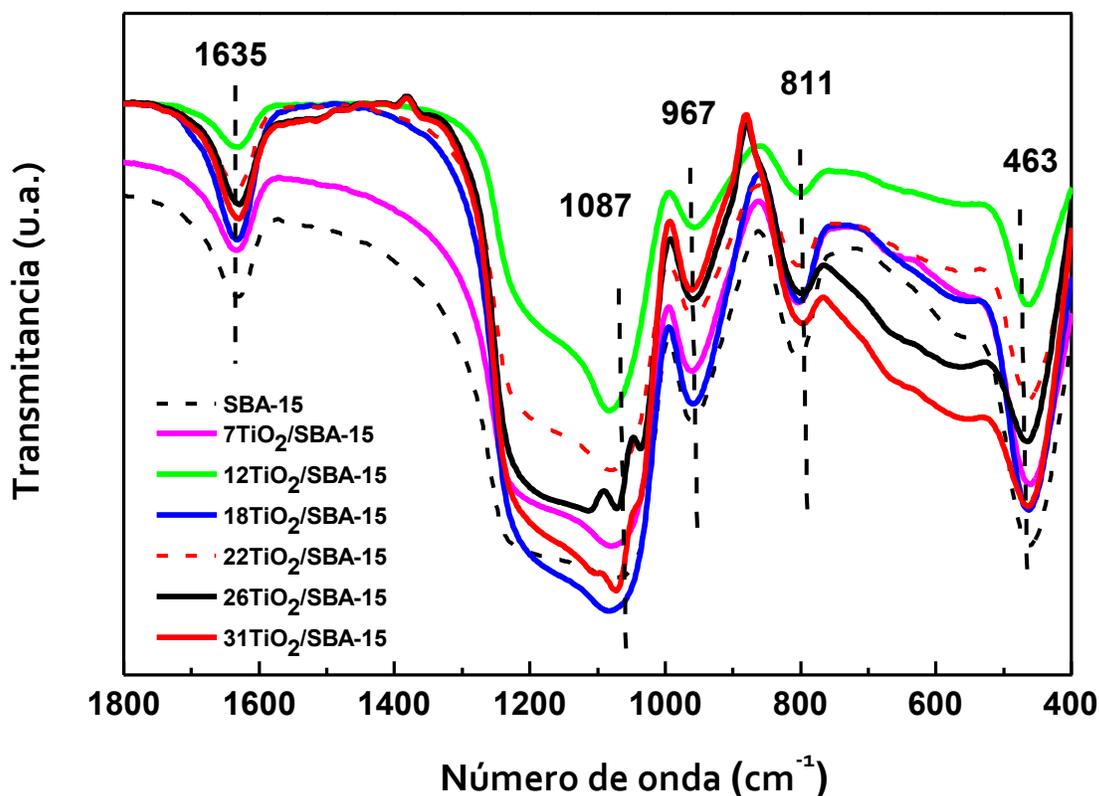


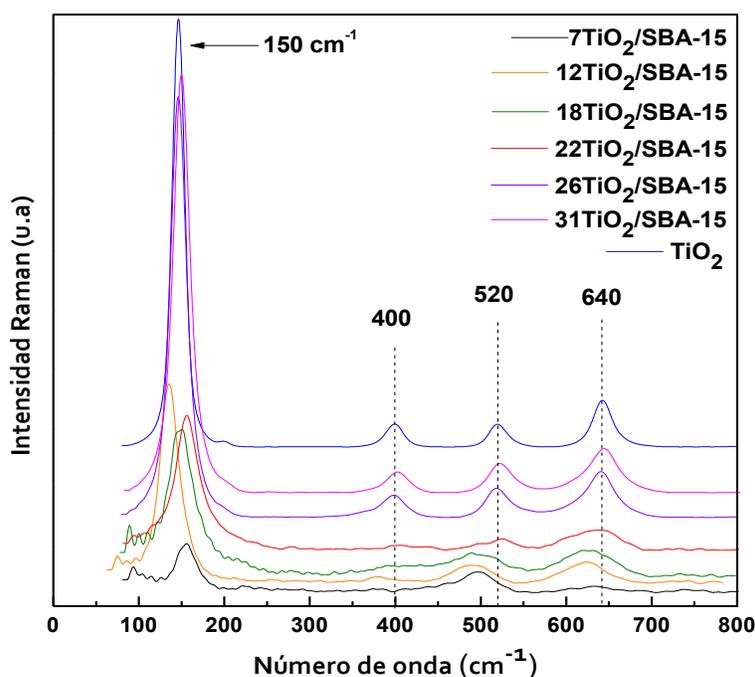
Figura 4.6 Espectros FT-IR-KBr de las muestras x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 y la SBA-15 pura.

Como se muestra en la Figura 4.6., una banda fuerte a 960  $\text{cm}^{-1}$  se observa para todas las muestras. Teóricamente, las bandas de IR observadas en el rango

de  $910-960\text{ cm}^{-1}$  se pueden asignar a las vibraciones del Si-O-Ti y Si-O-Si (Orefice y Vasconcelos, 1997). Con la adición de  $\text{TiO}_2$ , se observa un pequeño desplazamiento de alrededor de  $6\text{ cm}^{-1}$  a más bajas frecuencias. Estos resultados proporcionan fuerte evidencia de que las partículas de  $\text{TiO}_2$  incorporadas han sido estructuralmente combinadas con las partículas de  $\text{SiO}_2$ . Además, la amplia absorción en el rango de  $400-800\text{ cm}^{-1}$  crece con el contenido de Ti. Este resultado es una evidencia de que el  $\text{TiO}_2$  se encuentra como una fase separada (muestras con 26 y 31 % en peso de  $\text{TiO}_2$ ).

#### 4.2.5 Espectroscopia Micro-Raman

Como generalmente se conoce, sólo la fase cristalina de la anatasa del óxido de titanio muestra un buen comportamiento fotocatalítico, así como las muestras de anatasa con pequeñas cantidades de brokita o rutilo.



**Figura 4.7 Espectros Micro-Raman de las muestras  $x\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  y  $\text{TiO}_2$  puro.**

Por lo tanto la fase del cristal de los fotocatalizadores  $x\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  se determinó mediante espectroscopia Micro-Raman. La Figura 4.7. Ilustra las muestras con 26 y 31% en peso de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  puro, cada uno con cuatro modos

en 640, 520, 400 y 150  $\text{cm}^{-1}$ , con un hombro adicional en 200  $\text{cm}^{-1}$ . Los picos a 640, 200 y 150  $\text{cm}^{-1}$  se pueden asignar a los modos simétricos  $E_g$  y el pico a 250  $\text{cm}^{-1}$  se debe a los dos modos simétricos  $B_{1g}$  y  $A_{1g}$  (Parkodi y Arckiamary, 2007; Liet *al.*, 2001).

Los espectros Raman indican claramente que únicamente existe la fase anatasa de  $\text{TiO}_2$ , en estos materiales. Para los sistemas mesoporosos con la carga de  $\text{TiO}_2$  menor del 22% en peso, la intensidad de todas las bandas, son muy bajas, lo que indica que el tamaño de las partículas de  $\text{TiO}_2$  son muy pequeñas, lo cual es consistente con los resultados de difracción de rayos X y FT-IR.

Estos patrones sugieren que la fase rutilo de la titania no se formó, lo que confirma una mejora en la estabilidad del  $\text{TiO}_2$  en la fase cristalina anatasa, debido a un efecto restrictivo ocasionado por la formación de las partículas de  $\text{TiO}_2$  en el interior de los poros de la  $\text{SiO}_2$  mesoporosa. Anderson y Barg (1997), sugirieron que la habilidad de los alrededores de la red de la  $\text{SiO}_2$  para fijar las especies de Ti-O con el  $\text{SiO}_2$  en la interfase impide la difusión y la nucleación que es necesaria para la transformación de fase de la forma anatasa a la rutilo.

#### 4.2.6 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS)

La Figura 4.8 muestra los espectros de absorción de UV-vis de los materiales calcinados de  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  y de la titania nanométrica. Hay un desplazamiento hacia el azul de la absorción de borde de luz ultravioleta para los materiales de  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  en comparación con la titania anatasa pura nanométrica. El desplazamiento hacia el azul se introduce por el efecto cuántico del compuesto semiconductor.

El semiconductor de  $\text{TiO}_2$  tiene una gran banda prohibida y el desplazamiento hacia el azul se atribuye al bien conocido efecto de tamaño cuántico para los semiconductores, cuando el tamaño de partícula disminuye (Tuel y Hubert-Pfalzgraf, 2003; Klein *et al.*, 1996).

El desplazamiento hacia el azul del borde de adsorción, indica un aumento en la energía de banda prohibida, de esta manera el desplazamiento hacia al azul del borde de absorción del patrón de dispersión de UV-vis indica que el tamaño de la partícula de  $\text{TiO}_2$  es más pequeña. Además, el patrón de dispersión de UV-vis indica la condición de coordinación del  $\text{Ti}^{4+}$  en el  $\text{TiO}_2$ .

De hecho, la banda prohibida del sitio de borde de adsorción de sitio del  $\text{TiO}_2$  en el patrón de dispersión de UV-vis se relación con la migración de electrones entre el  $\text{Ti}^{4+}$  y el O. La banda prohibida del sitio de borde de adsorción se decide principalmente mediante la coordinación del Ti y del tamaño de grano del  $\text{TiO}_2$ . Cuando la coordinación de los iones de  $\text{Ti}^{4+}$  en los agregados de  $\text{TiO}_2$  se incrementa, el borde de adsorción se desplazaría mayores longitudes de onda.

Además, el ensanchamiento del pico de adsorción alrededor de 230 nm en la Figura 4.8 se debe a la migración electrónica entre el sitio tetraédrico del  $\text{Ti}^{4+}$  y el O. Esto se debe a la naturaleza hidrofílica de la superficie de la sílice, la cual favorece la presencia del titanio hidratado en coordinación tetraédrica (230 nm), como ya se ha observado en los catalizadores de óxido de titanio soportados en sílice amorfa (Capel-Sánchez *et al.*, 2000).

La fuerte banda de adsorción alrededor de 280-300 nm se atribuye a los átomos de titanio en coordinación octaédrica (Capel-Sánchez *et al.*, 2000), los cuales están bien distribuidos y con un tamaño de partícula menor a 5 nm. Cuando la longitud de onda de adsorción se encuentra entre 350 y 400 nm, esto indica la presencia de partículas de  $\text{TiO}_2$  con mayor tamaño de 5 nm.

El comportamiento de los espectros de UV-vis muestra la misma forma de la curva así como el borde de banda para todos los fotocatalizadores calcinados. Por último, y en buen acuerdo con los datos de difracción de rayos X, ambos fotocatalizadores con 26% $\text{TiO}_2$ /SBA-15 y 31% $\text{TiO}_2$ /SBA-15 muestran una amplia

banda en 370-410 nm, confirmando la presencia de  $\text{TiO}_2$  libre en los catalizadores (Capel-Sánchez *et al.*, 2000).

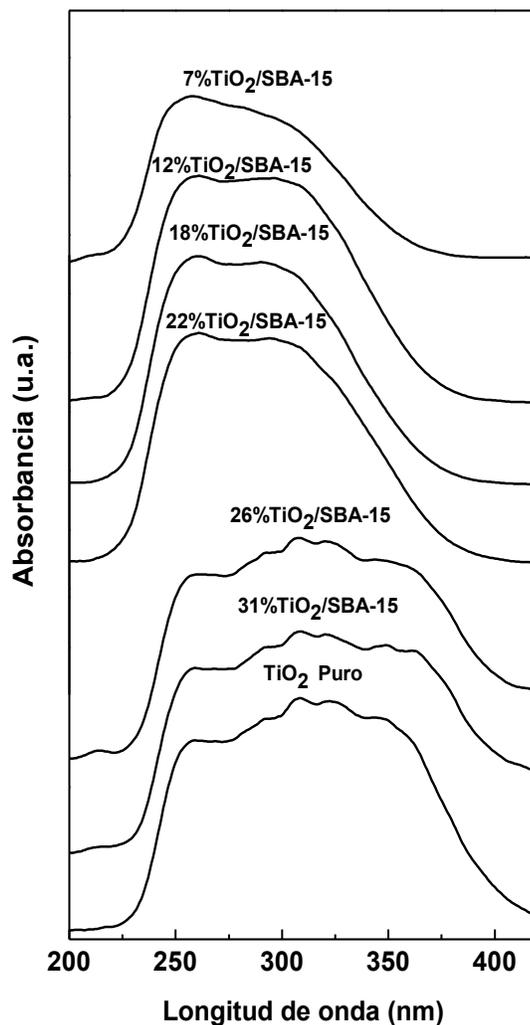


Figura 4.8 Espectros DRS-UV-vis de las muestras  $x\%/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  y  $\text{TiO}_2$  puro.

#### 4.2.7 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La técnica de XPS se utilizó para examinar el estado químico de los elementos en los fotocatalizadores calcinados a  $550^\circ\text{C}$ . La energía de enlace de los electrones internos y las relaciones atómicas superficiales de Si/Ti para la SBA-15 pura y para los fotocatalizadores de  $x\%/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  se presentan en la tabla 4.2. Los espectros para los niveles internos (core level) del O 1s de las muestras  $x\%/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  se presentan en la Figura 4.9. Como se esperaba, la

SBA-15 pura únicamente presenta el enlace en 532.8 eV que se asigna al oxígeno en Si-O-Si (Tabla 4.2).

**Tabla 4.2 Energías de enlace (eV) de los electrones internos y la relación de la superficie atómica de los materiales TiO<sub>2</sub>/SBA-15.**

Catalizador	Si 2p	Ti 2p <sub>3/2</sub>	O 1s	Ti/Si at XPS	Ti/Si at bulk
<b>SBA-15</b>	103.4	-	532.8		
<b>7%TiO<sub>2</sub>/SBA-15</b>	103.4	459.3	530.6 (6) 532.9 (94)	0.060	0.060
<b>12%TiO<sub>2</sub>/SBA-15</b>	103.4	459.0	530.5 (26) 532.9 (74)	0.112	0.102
<b>18%TiO<sub>2</sub>/SBA-15</b>	103.4	458.7	530.3 (37) 532.8 (63)	0.427	0.160
<b>22%TiO<sub>2</sub>/SBA-15</b>	103.4	458.7	530.1 (44) 532.7 (56)	0.530	0.211
<b>26%TiO<sub>2</sub>/SBA-15</b>	103.4	458.7	530.0 (51) 532.8 (49)	0.690	0.266
<b>31%TiO<sub>2</sub>/SBA-15</b>	103.4	458.8	530.3 (47) 532.8 (53)	0.616	0.339

Por el contrario a esta muestra, se observan dos picos de niveles internos para el O 1s en  $532.8 \pm 0.1$  eV y 530.0-530.06 eV para las muestras x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15, las cuales se asignan al oxígeno en Si-O-Si y Ti-O-Ti en la fase libre de TiO<sub>2</sub>, respectivamente (Feng *et al.*, 2009). Como era de esperar, el aumento de la carga de TiO<sub>2</sub> en las muestras x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 resulta en un continuo incremento en la intensidad de los picos en 530.0-530.06 eV, sugiriendo una mayor presencia de

fases separadas del TiO<sub>2</sub> sobre la superficie del catalizador, lo que está en buen acuerdo con los de difracción de rayos X y UV-vis.

La energía de enlace (BE) en 530.2 eV (Ti-O-Ti) se observó para los materiales Ti-SBA-15 con TiO<sub>2</sub> en fase anatasa en bulto dispersada sobre la superficie de la SBA-15 (Bérubé *et al.*, 2009).

Finalmente, para el Ti en el nivel interno 2p<sub>3/2</sub> los valores de energía de enlace en el rango 458.7-459.3 eV son indicativos de la coordinación octaédrica de las especies de TiO<sub>2</sub> (Peza-Ledesma *et al.*, 2010). Por lo tanto se cree, que las especies de titanio en la superficie externa de los catalizadores de x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 están constituidos por cúmulos (clusters) aislados de TiO<sub>2</sub> decorando la superficie de la SBA-15.

La exposición superficial de las especies de TiO<sub>2</sub> se visualiza en la Figura 4.10(a). Como se esperaba, la exposición superficial de las especies de TiO<sub>2</sub> se incrementa con el aumento en la carga de TiO<sub>2</sub> en el catalizador. La excepción es la muestra del 31%TiO<sub>2</sub>/SBA-15, la cual exhibe una menor exposición superficial de especies de Ti menor que la del catalizador de 26%TiO<sub>2</sub>/SBA-15. Considerando el área superficial específica normalizada para ambos fotocatalizadores (Tabla 4.2), la muestra de 31%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 posee una mayor cantidad de especies de TiO<sub>2</sub> que se encuentran en el interior de la red de los poros de la SBA-15. Esto se confirmó mediante la presentación de las relaciones atómicas superficiales de Si/Ti (por XPS) de los fotocatalizadores en función de la relación atómica de bulto de Si/Ti (calculada de los análisis ICP-AES) (Figura 4.10 (b)).

La línea continua en la figura 4.10 b muestra los valores esperados para una distribución homogénea de Ti dentro del sólido. Se puede ver que para los fotocatalizadores con una carga de TiO<sub>2</sub> mayor que el 12% en peso poseen especies de titanio que se encuentran principalmente en la superficie externa del

fotocatalizador. Es de destacar que la muestra con 31%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 presenta una distribución más homogénea de los cúmulos (clusters) de TiO<sub>2</sub> en comparación con el fotocatalizador 26%TiO<sub>2</sub>/SBA-15. Los catalizadores con las más bajas cargas de TiO<sub>2</sub> (7 y 12% en peso) muestran una distribución altamente homogénea de TiO<sub>2</sub>.

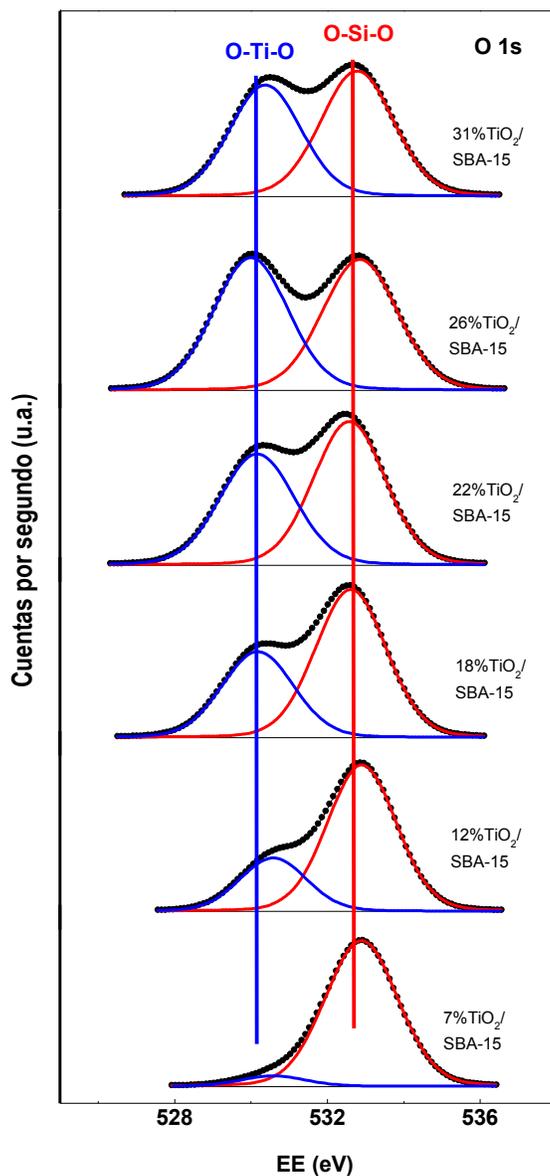


Figura 4.9 Espectros de nivel interno O 1s de las muestras mesoporosas x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15.

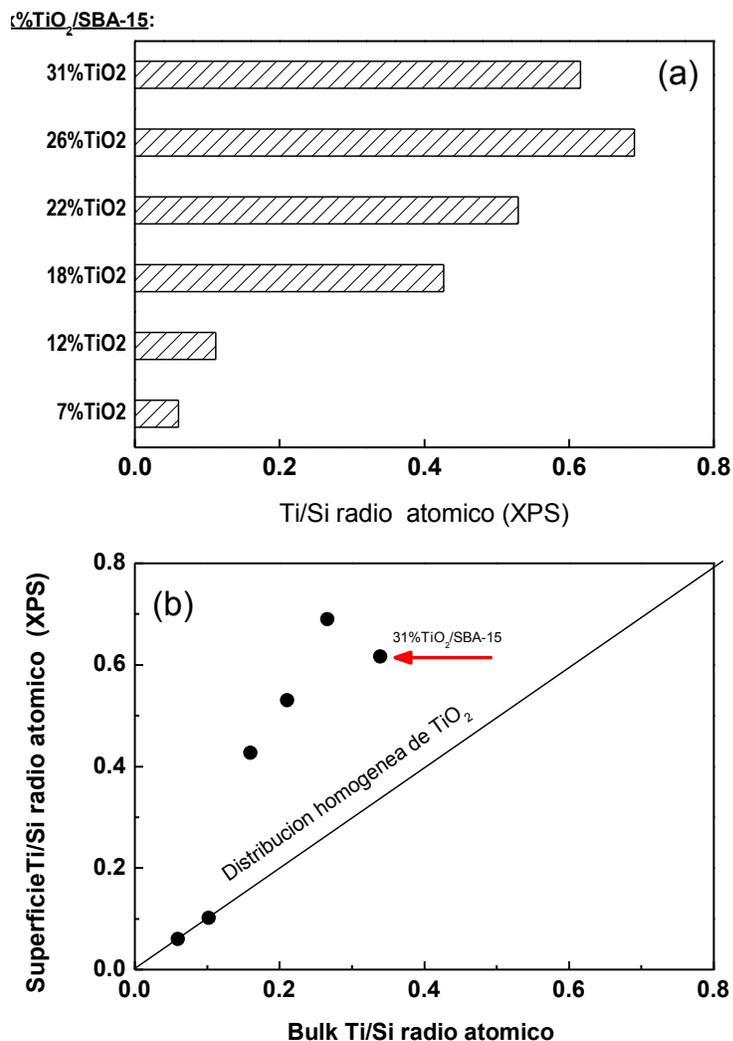


Figura 4.10(a) Comparación de la relación atómica Si/Ti de las muestras de x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15. (b) Superficie Ti/Si ratio atómico de (de XPS) versus bulk Ti/Si ratio atómico (de ICP-AES). La línea sólida muestra los valores esperados para una distribución homogénea de TiO<sub>2</sub>.

#### 4.2.8. Actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de las muestras x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 se evaluó en la fotodegradación de azul de metileno (AM). El objetivo fue comparar sus respuestas catalíticas con la de un comercial TiO<sub>2</sub> anatasa (P-25, Degussa), el cual es el sistema estándar que se emplea en el campo de las reacciones

fotocatalíticas. Este material de referencia contiene las fases anatasa y rutilo en una proporción de 3:1 y un área específica 49.2 m<sup>2</sup>/g (Byrne *et al.*, 2009).

El mecanismo de fotodegradación del AM, sobre el catalizador heterogéneo de TiO<sub>2</sub> se basó en el mecanismo de Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW) y consideró la adsorción, la superficie de reacción y la desorción (Houas *et al.*, 2001).

El mecanismo de reacción para la degradación de AM en presencia de catalizadores heterogéneos de TiO<sub>2</sub> se basa en el mecanismo de Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW). En otras palabras, en los experimentos de fotodegradación hay dos factores que resultan en la disminución de la concentración del azul de metileno: la adsorción del AM sobre la superficie del fotocatalizador y la fotodegradación del AM.

La adsorción del azul de metileno sobre la superficie del catalizador se evaluó en oscuro (dark, sin presencia de radiación ultravioleta). La Figura 4.11 (a) muestra los cambios en las curvas de fotodegradación del AM en 75 minutos. Los experimentos en blanco se realizaron uno sin catalizador (ausencia de un catalizador) y el otro en la presencia de la SBA-15.

En ambos casos obviamente no se observó fotodegradación. Usando los fotocatalizadores x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15, sin radiación UV, a lo largo de la primera hora la concentración del AM disminuyó rápidamente y se decoloró el 40% del AM, lo cual fue debido a la adsorción del AM sobre la superficie del catalizador.

En ausencia de la irradiación, las muestras de x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 exhiben una mayor capacidad de adsorción del AM que el TiO<sub>2</sub> puro. Considerando las propiedades texturales de los sistemas híbridos (Tabla 4.1), la actividad superior de los materiales híbridos se debe a que sus mucho más altas áreas específicas (659-395 versus 49.2 m<sup>2</sup>/g) y volumen de poro.

Considerando el error experimental típico, podemos afirmar que la adsorción del AM en ausencia de radiación ultravioleta es más o menos la misma para todas las muestras de  $x\%TiO_2/SBA-15$ . Este resultado indica que la actividad fotocatalítica de las muestras híbridas  $x\%TiO_2/SBA-15$  no depende de la capacidad de adsorción del compuesto, siendo la actividad fotocatalítica de la titania el principal factor que influye en la actividad del catalizador, lo cual está de acuerdo con el estudio realizado por Yang *et al.*, (2006).

Considerando los cambios en las curvas de degradación del AM durante la irradiación (Figura. 4.11 (a)), se puede observar que todas las muestras  $x\%TiO_2/SBA-15$  presentaron absorbancia más estable después del tiempo de irradiación de 255 minutos. Esto probablemente se debe a la co-adsorción competitiva de AM y los productos recalcitrantes que se absorben a la misma longitud que el AM.

Desafortunadamente, considerando la limitación del equipo de UV-Vis utilizado, no fue posible evaluar la mineralización del AM, que lleva a la formación de gases inofensivos como  $CO_2$  y especies de  $NH_4^+$  y  $NO_3^-$ . La Figura 4.11 (b) muestra datos de un solo punto de adsorción a un tiempo de irradiación de 255 minutos, en función del contenido de  $TiO_2$  en los sistemas de  $x\%TiO_2/SBA-15$ . Se puede observar que la actividad fotocatalítica obedece al siguiente orden:  $x\%TiO_2/SBA-15 > TiO_2 \text{ puro} > SBA-15$  (ninguna). Por lo tanto, se puede observar que la adición del  $TiO_2$  al sustrato SBA-15 mejora significativamente la actividad de fotodegradación de los catalizadores, de acuerdo con los estudios previos (Sahu *et al.*, 2009).

Sin embargo, considerando el error experimental (por lo general cerca del 5% de  $ABS/ABS_0$ ), la adsorción del AM al tiempo de irradiación de 255 minutos es más o menos el mismo para todas las muestras de  $x\%TiO_2/SBA-15$ .

Esta bien establecido que la cinética de la actividad de fotodegradación del AM obedece a un modelo cinético de primer orden (Ling *et al.*, 2005; Kim *et al.*, 2007).

La reacción sepuede representar de la siguiente manera (Ec. (1)):

$$R = -\frac{dC}{dt} = \frac{krKC}{1+KC}(1)$$

donde  $kr$  es la constante de velocidad de reacción,  $K$  es el coeficiente de adsorción del AM sobre la superficie de las muestras  $x\%TiO_2/SBA-15$  y  $C$  es la concentración de la solución del AM. Cuando la concentración del AM en solución ( $C$ ) es muy pequeña, el valor de  $KC$  es insignificante con respecto a la unidad, por lo que la Ec. 1 describe la cinética de primer orden. La integración de esta ecuación con la condición límite que al inicio de la irradiación ( $t=0$ ), la concentración es la inicial,  $C = C_0$ , dada por la Ec. 2:

$$\ln \frac{C}{C_0} = k_{app}t = krKt(2)$$

Donde  $k_{app}$  es la constante aparente de velocidad de reacción de primer orden y  $C_0$  es la concentración inicial de la solución de AM. Los valores de las constantes de velocidad de reacción aparentes de  $x\%TiO_2/SBA-15$  se calcularon y listaron en la tabla 4.3.

**Tabla 4.3 Constante aparente de velocidad de reacción de primer orden ( $k_{app}$ ) de la fotodegradación de azul de metileno sobre los materiales  $TiO_2/SBA-15$  y  $TiO_2$ .**

<b>Catalizador</b>	<b>Constante de Velocidad (<math>min^{-1}</math>)</b>
<b>7%<math>TiO_2/SBA-15</math></b>	0.0068
<b>12%<math>TiO_2/SBA-15</math></b>	0.0076
<b>18%<math>TiO_2/SBA-15</math></b>	0.0106
<b>22%<math>TiO_2/SBA-15</math></b>	0.0106
<b>26%<math>TiO_2/SBA-15</math></b>	0.0117
<b>31%<math>TiO_2/SBA-15</math></b>	0.0136
<b><math>TiO_2</math> puro</b>	0.0026

Puesto que una cantidad importante de sustrato se eliminó durante los 600 min del experimento completo, únicamente los datos de los primeros 255 min de tiempo de irradiación se consideraron en los cálculos de los datos cinéticos de la fotodegradación del colorante azul de metileno. La comparación de los valores de  $k_{app}$  de nuestras muestras en este estudio son similares a los reportados por Sahu *et al.*, (2009).

Como se esperaba, se encontró que la constante de velocidad de reacción aparente aumentó linealmente con el incremento en el contenido de  $TiO_2$  en los catalizadores (Figura 4.12 (a)). Esto se debe a que el aumento en el contenido de  $TiO_2$  conduce a un aumento de la capacidad de adsorción del catalizador. Además de este factor, otros factores tales como la fase del cristal, el área superficial, el tamaño del cristal y la localización de los cúmulos (clusters) de  $TiO_2$ , etc., también juegan un papel importante en la fotoactividad de los fotocatalizadores.

En este sentido, se encontró una correlación lineal entre las constantes de velocidad aparente de primer orden y la cantidad de especies superficiales de  $\text{TiO}_2$  localizados en la estructura interna de los poros del sustrato SBA-15, (Figura 4.12 (b)) confirmando una buena accesibilidad de las moléculas del AM a los sitios activos de  $\text{TiO}_2$ . Esto es así, debido a que la red mesoporosa estable de la SBA-15 (Kruk *et al.*, 2000), facilita la difusión de los reactivos y productos, mejorando la actividad al facilitar el acceso a los sitios reactivos de  $\text{TiO}_2$  (Shan *et al.*, 2001).

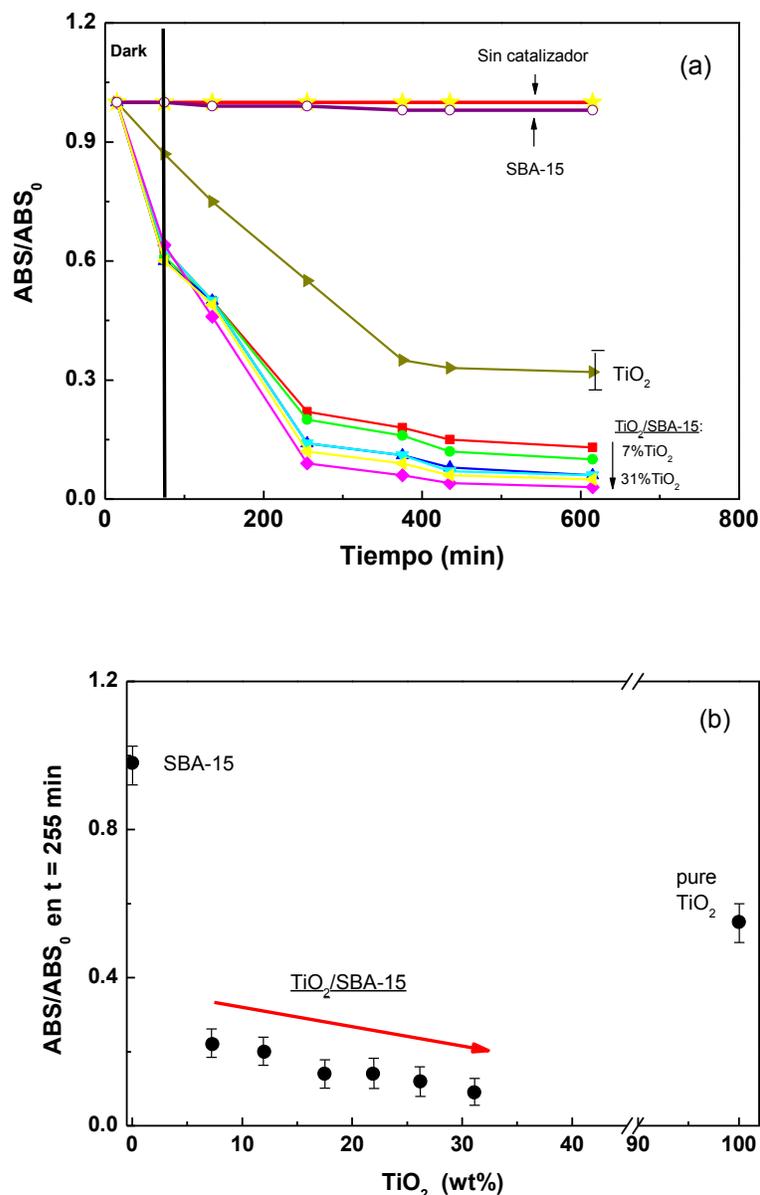
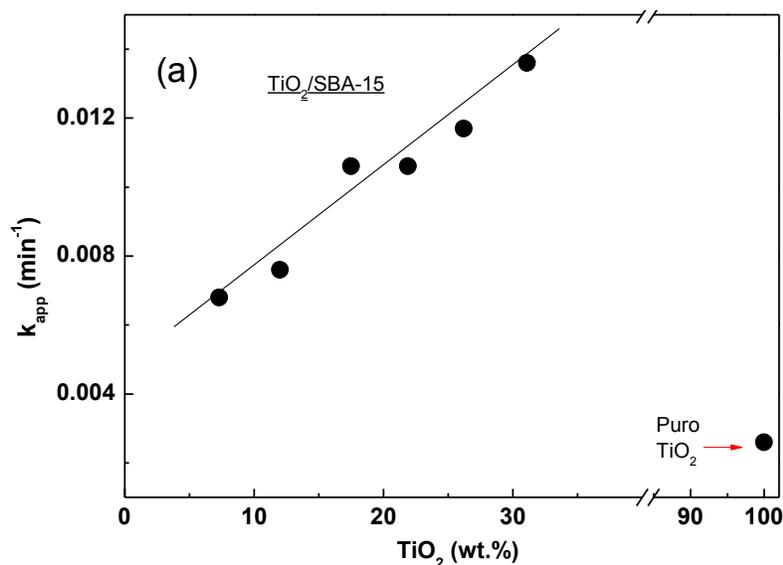


Figura 4.11 (a), Descomposición fotocatalítica de azul de metileno sobre las muestras  $x\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  y  $\text{TiO}_2$  puro. (b), Un solo punto de las medidas de absorción al tiempo de irradiación de 255 minutos.

La muestra más activa 31%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 presentó una dispersión más homogénea del TiO<sub>2</sub> que la muestra 26%TiO<sub>2</sub>/SBA-15, tal y como se deduce de la comparación de las relaciones atómicas Ti/Si superficiales y de bulto de los catalizadores (Figura 4.10 (b)). Los cúmulos (clusters) de TiO<sub>2</sub> en la muestra de 31%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 son un poco más pequeños que en la muestra 26%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 (12.6 frente a 13.5 nm), como se confirmó por DRX.

El tamaño de cristal y la dispersión homogénea de TiO<sub>2</sub> son dos factores importantes para la degradación efectiva debido a que el material orgánico se debe concentrar primeramente en la superficie del TiO<sub>2</sub>. Por otra parte, las altas áreas superficiales de las muestras de x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 también pueden adsorber significantes cantidades de agua y grupos hidroxilos, los cuales podrían reaccionar con los huecos foto-exitados en la superficie del catalizador y producir radicales hidroxilo (Turchi y Ollis, 1990).



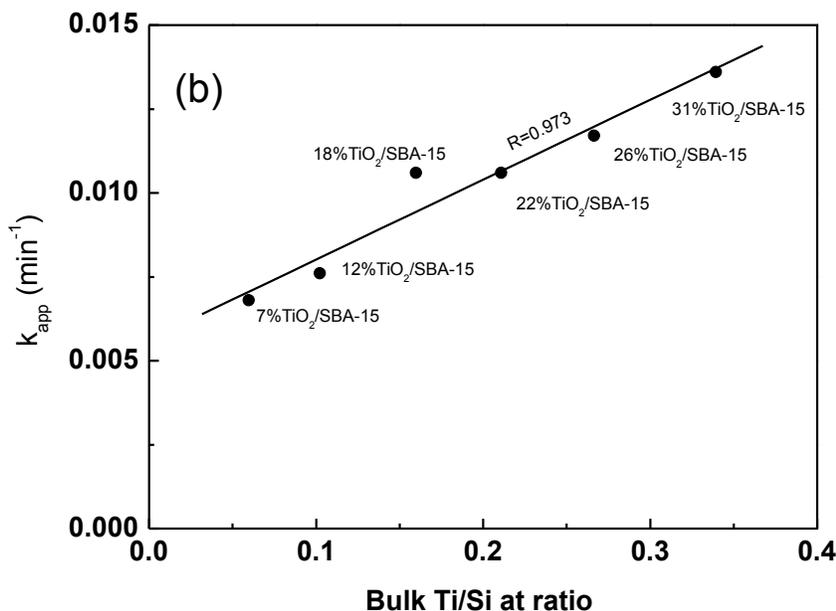


Figura 4.12 a), Constantes aparentes de velocidad de reacción de primer orden ( $k_{app}$ ) para la fotodegradación de AM sobre las muestras  $x\%TiO_2/SBA-15$ . (b) Correlación entre la constante  $k_{app}$  y la relación atómica Si/Ti de los catalizadores.

Además, tomando en cuenta que la acidez superficial del  $TiO_2$  en la fase cristalina anatasa es primeramente de naturaleza Lewis, por lo que se podría esperar que la mayor acidez de Lewis de ambos catalizadores con la mayor porcentaje en peso de  $TiO_2$  (26 y 31% en peso) pueda contribuir a sus respuestas fotocatalíticas (Papp *et al.*, 1994).

En consecuencia, la combinación de factores tales como una mayor porosidad, alta área superficial y acidez y una mejor accesibilidad a los sitios foto-oxidativos deberían explicar el por que los materiales híbridos  $x\%TiO_2/SBA-15$  mostraron un mayor efecto fotocatalítico en la degradación de AM que el óxido de titanio puro en su fase cristalina anatasa.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN MATERIALES x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1

### 5.1 Propiedades químicas y texturales

El análisis químico de los fotocatalizadores x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 indica que la carga de TiO<sub>2</sub> se encuentra entre el rango de 6.9-35.2 % en peso (Tabla 5.1) siendo muy próximos a los teóricos. Las propiedades texturales de los fotocatalizadores se determinaron mediante las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, las cuales se conservaron después de la incorporación de las partículas de TiO<sub>2</sub> en la SMD-1.

A pesar de la observada disminución del área superficial específica BET y del volumen de poro con el aumento en la carga de TiO<sub>2</sub> (Tabla 5.1), los valores del área BET para todos los materiales x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 se conservan muy altos (en el rango 703-377 m<sup>2</sup>/g).

La disminución del área específica BET con el incremento en el contenido de TiO<sub>2</sub> se debe a la localización de las partículas de TiO<sub>2</sub> tanto en el interior como en el exterior de la estructura porosa de los materiales x%TiO<sub>2</sub>/DMS-1 (Beyers *et al.*, 2009).

Por lo tanto los grandes cúmulos (clusters) de TiO<sub>2</sub> obstruyen los poros del material SMD-1, dando como resultados bajos volúmenes de poro. Estos resultados están de acuerdo con las observaciones previas acerca de los materiales TiO<sub>2</sub>/SMD-1 (Landau *et al.*, 2005; Sun *et al.*, 2005; Chiker *et al.*, 2003; Yang *et al.*, 2009).

Tabla 5.1 Propiedades químicas<sup>a</sup> y texturales<sup>b</sup> de los materiales mesoporosos SMD-1 y x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1.

Muestra	TiO <sub>2</sub> (% peso)	SBET (m <sup>2</sup> /g)	N <sub>SBET</sub>	V <sub>total</sub> (m <sup>3</sup> /g)	d (nm)	Tamaño de cristal de TiO <sub>2</sub> (nm)
<b>SMD-1</b>	0.0	932	-	0.80	4.8	n.d
<b>7%TiO<sub>2</sub>/SMD-1</b>	6.8	659	0.76	0.63	3.4	n.d
<b>12%TiO<sub>2</sub>/SMD-1</b>	11.7	505	0.61	0.64	3.4	n.d
<b>17%TiO<sub>2</sub>/SMD-1</b>	17.1	507	0.66	0.38	3.4	7.8
<b>27%TiO<sub>2</sub>/SMD-1</b>	27.3	476	0.70	0.36	3.4	8.0
<b>35%TiO<sub>2</sub>/SMD-1</b>	35.2	395	0.65	0.35	2.5	8.3

<sup>a</sup> Determinado por la técnica ICP-AES.

<sup>b</sup> Área superficial específica BET (S<sub>BET</sub>), volumen total de poro (V<sub>poro</sub>) y diámetro de poro (d). De acuerdo a lo determinado con la Fisorción de N<sub>2</sub> a 196 °C. NS<sub>BET</sub>:BET normalizado calculado a partir de la ecuación  $NS_{BET} = (S_{BET} \text{ de } x\% \text{ TiO}_2/\text{SMD-1}) / [(1-y) \times S_{BET} \text{ de la SMD-1 pura}]$ , donde y es la carga de TiO<sub>2</sub> determinada por ICP-AES.

<sup>c</sup> Determinado por DRX a altos ángulos de 2θ=25.3° asociado con la difracción de la anatasa (101); n.d: no detectado.

Como un ejemplo, la Figura 5.1 presenta las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los materiales SMD-1 puro y 35%TiO<sub>2</sub>/SMD-1. Similarmente a la muestra 35%TiO<sub>2</sub>/SMD-1, todas las muestras mesoporosas de x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 así como la SMD-1 (sin TiO<sub>2</sub>) pura exhiben curvas de histéresis con dos etapas de condensación capilar en los rangos de P/P<sub>0</sub> de 0.4-0.6 y 0.8-0.9. Esto indica claramente que las muestras mesoporosas x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 y la SMD-1 pura exhiben en adición a la porosidad proporcionada por la estructura (porosidad estructural) una porosidad complementaria (porosidad textural), como evidencia la etapa de adsorción en P/P<sub>0</sub> > 0.8 (Henglein, 1989; Tuel y Hubert-Pfalzgraf, 2003).

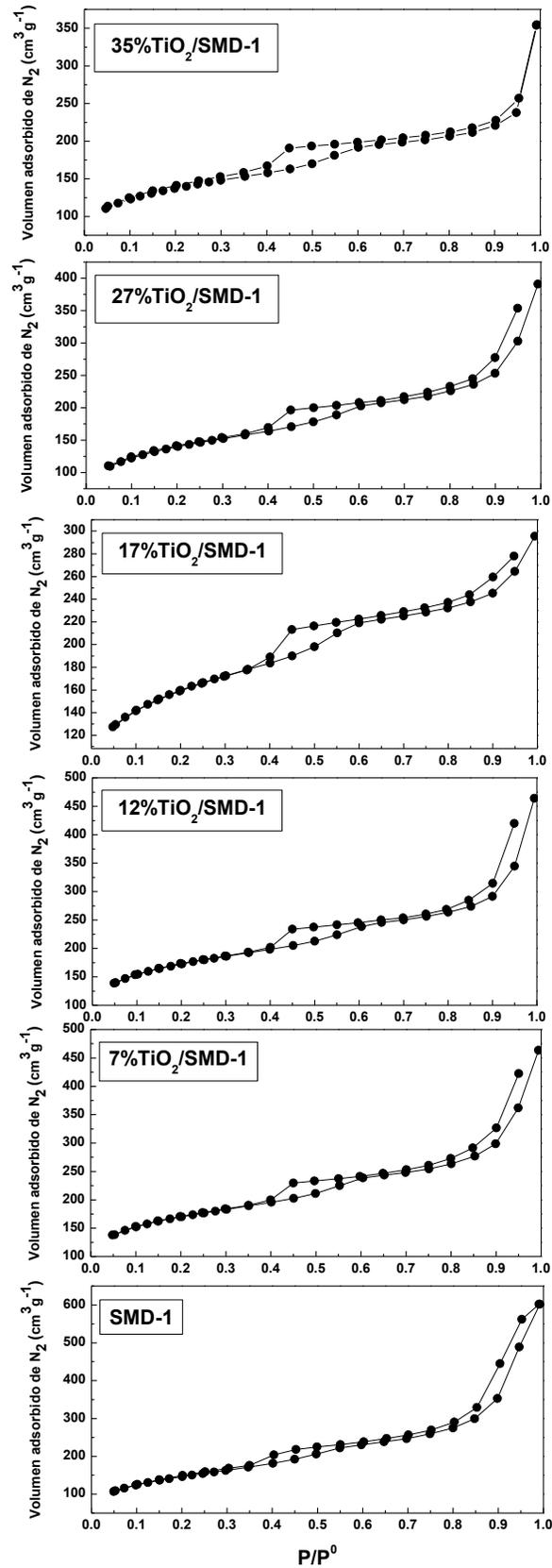


Figura 5.1 Isothermas de adsorción-desorción de los materiales mesoporosos x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 y la SMD-1 pura.

El primer ciclo de histéresis que inicia en una presión relativa de 0.4, indica la presencia de la mesorosidad estructural, mientras que la segunda curva de histéresis que inicia a una presión relativa de 0.8 se debe a la mesoporosidad de las interpartículas o macroporosidad (Tanev *et al.*, 1994).

Este resultado es típico de un material mesoporoso desordenado, probablemente con un arreglo de poros como el caminito dejado por un gusano, (*wormhole*). Por lo tanto, se puede concluir que la estructura mesoporosa del material SMD-1 se conserva después de la adición del TiO<sub>2</sub>.

Más información sobre el efecto de la carga TiO<sub>2</sub> dentro del material mesoporoso SMD-1 se obtuvo de las distribuciones de tamaño de poro que se muestran en la figura 5.2, las cuales se calcularon de las ramas de las isotermas de desorción de N<sub>2</sub> (usando el modelo Barret-Joyner-Halenda) del soporte SMD-1 y de los fotocatalizadores que continene TiO<sub>2</sub>. La distribución de tamaño de poro para la muestra SMD-1, es una distribución de mesoporos alrededor de 3.4 nm dedido a la mesoporosidad de la red, lo cual coincide con la curva de histéresis de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno.

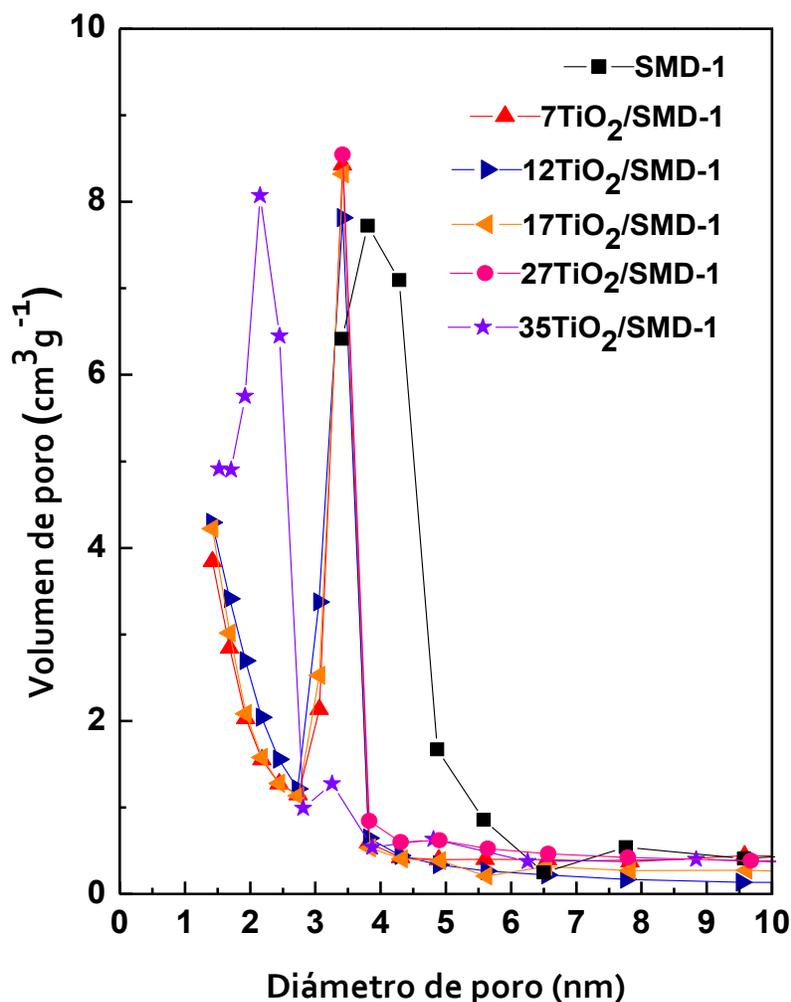


Figura 5.2 Distribución de tamaño de poro de las muestras SMD-1 y x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 a partir de la rama de adsorción de la isoterma de N<sub>2</sub> utilizando el método BJH.

Independientemente de la carga de TiO<sub>2</sub>, todos los materiales mesoporosos muestran una distribución de tamaño de poro estrecha y uniforme. La distribución de tamaño de poro para la muestra con mayor carga de TiO<sub>2</sub>, es muy similar a la del soporte puro SMD-1, lo que sugiere que la estructura mesoporosa no sufrió grandes cambios después de que se agregó el TiO<sub>2</sub>.

Sin embargo el diámetro de poro se desplaza a valores menores con el aumento en la carga de TiO<sub>2</sub>, así mismo el volumen total de N<sub>2</sub> ( $V_{total}$ ) en las matrices mesoporosas. Con el fin de aclarar la ubicación de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, se normalizó el área superficial específica ( $NS_{BET}$ ), la cual se calculó de acuerdo a (Acosta-Silva *et al.*, 2011). En la tabla 5.1 se encuentran los valores

$NS_{BET}$  de todos los fotocatalizadores sintetizados. Como se puede observar en esta tabla, los valores de  $NS_{BET}$  de todos los fotocatalizadores se encuentran dentro del rango 0.83-0.92 sugiriendo que la mayoría de las partículas de  $TiO_2$  se encuentran localizadas sobre la superficie externa del soporte. Esto es debido a que el tamaño promedio del diámetro de poro es mucho menor (2.5-3.4 nm) que el tamaño de cristal de los cúmulos (clusters) de  $TiO_2$  determinado por DRX.

## 5.2 Difracción de rayos X a altos ángulos (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X a altos ángulos se realizaron con el objetivo de investigar la presencia de alguna especie cristalina en las matrices mesoporosas  $x\%TiO_2/SMD-1$  (Figura 5.3). Los patrones de difracción de rayos X de las muestras  $TiO_2$  puro y  $x\%TiO_2/SMD-1$  con 17.1-35.2% en peso de  $TiO_2$  evidencian que solo la fase cristalina anatasa se encuentra presente en estos materiales, como lo indican las reflexiones en  $2\theta = 25.3^\circ, 37.7^\circ, 48.0^\circ, 53.9^\circ, 55.1^\circ, 62.7^\circ, 68.6^\circ, 70.4^\circ$  y  $75.0^\circ$  (JCPDS 00-004-0477).

Para los fotocatalizadores con un contenido menor que 17.1% en peso de  $TiO_2$ , la ausencia de estos picos sugiere la presencia de cristales en la fase anatasa muy dispersos o especies amorfas. Es importante destacar que para todos los fotocatalizadores no se observó ninguna reflexión correspondiente a la fase cristalina rutilo [1 0 0] en  $27.4^\circ$ , sugiriendo un aumento en la estabilidad térmica de la fase cristalina de la anatasa soportado en el material mesoporoso SMD-1. Este comportamiento también fue observado previamente en los fotocatalizadores de  $TiO_2/SBA-15$  (Jung y Park, 1999; Yang *et al.*, 2009).

El cálculo del tamaño de cristal del  $TiO_2$  mediante la ecuación de Scherrer considerando el pico  $2\theta=25.3^\circ$  puso en evidencia que las muestras con cargas de 17-35% en peso de  $TiO_2$  presentaron cristalitas de anatasa mucho más pequeños con respecto al material de  $TiO_2$  no soportado (7.8-8.3 contra 19.3 nm). La formación de la fase anatasa del  $TiO_2$  en los fotocatalizadores también se confirmó mediante espectroscopia micro-Raman.

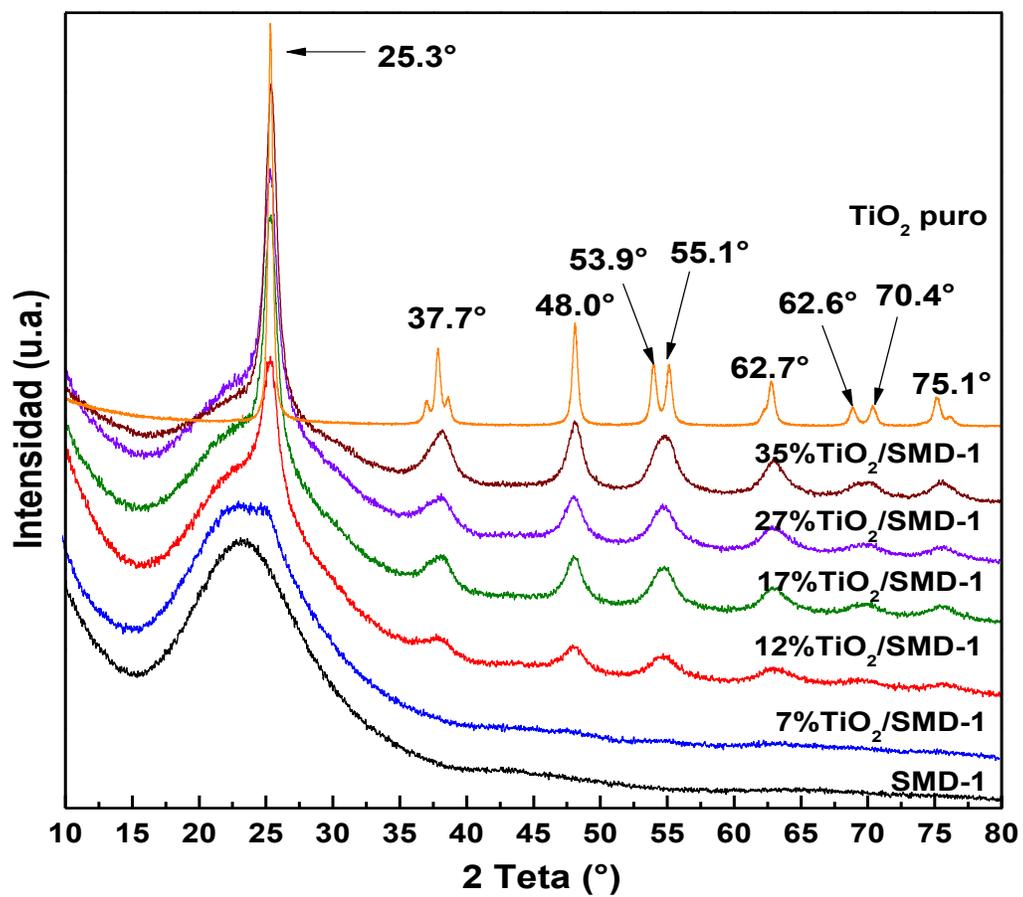
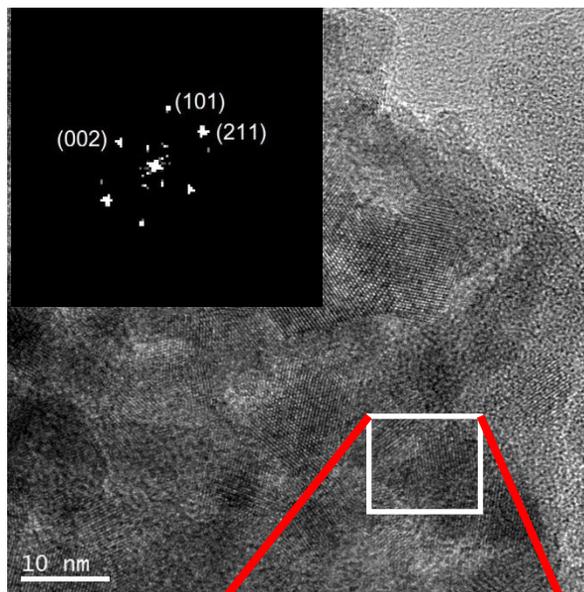


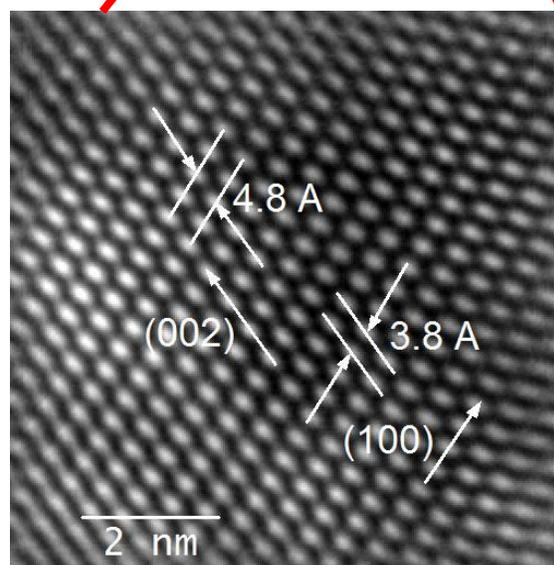
Figura 5.3 Patrones de DRX a altos ángulos de los fotocatalizadores  $x\%\text{TiO}_2/\text{SMD-1}$  y de la SMD-1 pura.

### 5.3 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución: HRTEM

El recuadro muestra la imagen de la Transformada rápida de Fourier (FFT) figura 5.4 de la zona marcada, donde se aprecian las reflexiones correspondientes a los planos (002) con una distancia interplanar de 4.8 Angstroms, (100) plano una distancia interplanar de 3.8 Angstroms y el plano (211) identificados de acuerdo al PDF#71-1166 de la fase cristalina de la anatasa del  $\text{TiO}_2$ . Estos resultados concuerdan con difracción de rayos X.



(a)



(b)

**Figura 5.4 (a) Inversa de la Transformada rápida de Fourier de la zona del recuadro después de aplicar un filtro mediante el software Digital Micrograph de Gatan® del fotocatalizador 50%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 (b) Planos (002) y (100) correspondientes al TiO<sub>2</sub> en la fase cristalina anatasa PDF#71-1166 del fotocatalizador 50%TiO<sub>2</sub>/SMD-1.**

#### 5.4 Espectroscopia Infrarroja

La figura 5.5 muestra los espectros de infrarrojo de la sílice pura SMD-1 y modificada con diferentes cantidades de TiO<sub>2</sub>. En todos los espectros, se muestran algunas bandas típicas de los fotocatalizadores de sílice-titania. Las bandas a 800 y 470 cm<sup>-1</sup> son asignadas al estiramiento simétrico y a los modos de deformación del enlace Si-O-Si.

Teóricamente, la banda de infrarrojo que se observa entre 910-960 cm<sup>-1</sup> se asigna a la vibración de estiramiento del enlace Ti-O-Si (Natalia *et al.*, 2005). La banda en 1090 cm<sup>-1</sup> se asigna a la vibración de estiramiento asimétrico de los grupos hidroxil Si-OH o Ti-OH del agua absorbida en la superficie de los materiales mesoporosos (Newalkar *et al.*, 2001).

Cuando la carga de TiO<sub>2</sub> se incrementa, la banda de adsorción en 960 cm<sup>-1</sup> se hace más pronunciada. Las bandas intensas de adsorción en 960 cm<sup>-1</sup> indican que una mayor cantidad de titanio se incorporó dentro de la red de la SMD-1, y en consecuencia mucho más especies de Si-O-Ti existen sobre el material x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 (Vayssilov, 1997).

De hecho, la banda prohibida de adsorción de sitio de borde del TiO<sub>2</sub> mediante UV-vis, su patrón es relacionado con la migración de electrones entre el Ti<sup>+4</sup> y el O. La banda prohibida de adsorción de sitio de borde es principalmente influenciada por la coordinación Ti y el tamaño de grano del TiO<sub>2</sub>.

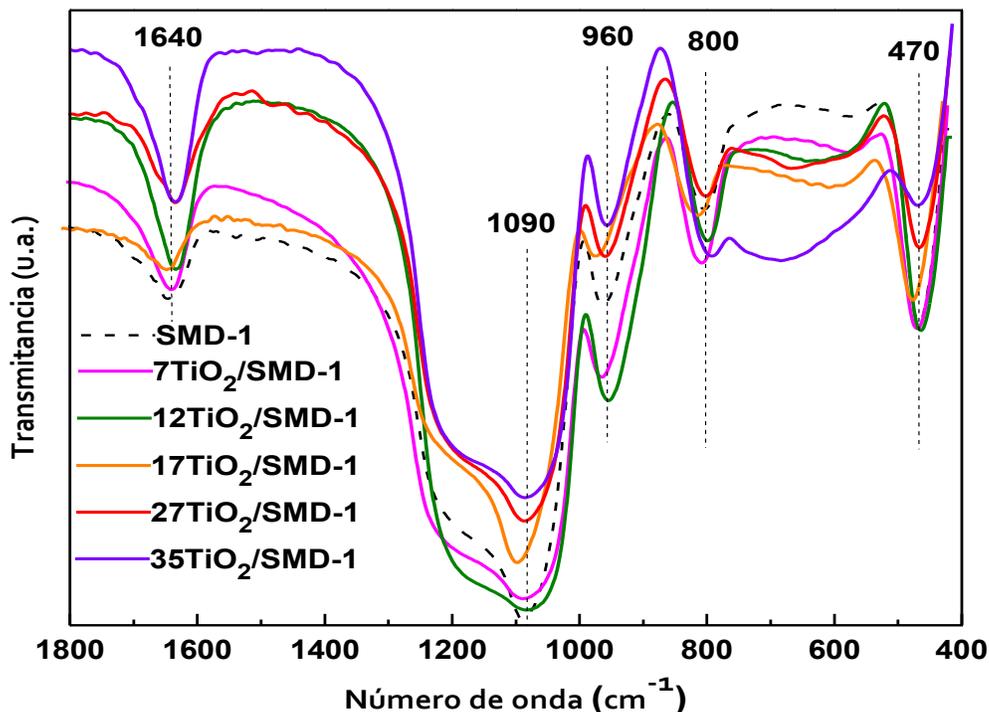


Figura 5.5 Espectros FT-IR-KBr de las muestras x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 y la SMD-1 pura.

### 5.5 Espectroscopia Micro-Raman

La espectroscopia Raman es efectivo para detectar la formación de fases cristalinas así como de fases de óxidos amorfos. Por lo que la técnica de espectroscopia micro-Raman se utilizó para obtener información acerca de los tipos de especies de TiO<sub>2</sub> formados en los fotocatalizadores x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 (Figura 5.5). Cada muestra presenta bandas en 640, 520 y 150 cm<sup>-1</sup> con un hombro adicional en 200 cm<sup>-1</sup>. Los picos en 640, 200 y 150 cm<sup>-1</sup> se pueden deber a los modos simétricos E<sub>g</sub> (Parkodi y Arokiamary, 2007).

El pico en 400 cm<sup>-1</sup> se asigna al modo B<sub>1g</sub> de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> y el pico en 520 cm<sup>-1</sup> al doblete de los modos A<sub>1g</sub> y B<sub>1g</sub> (Yanagisawa y Ovenstone, 1999; Wu *et al.*, 2005).

Los espectros Raman indican claramente que solo la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> se encuentra presente en estos materiales, estas bandas se definen claramente cuando la concentración de TiO<sub>2</sub> aumenta. Los fotocatalizadores con menor contenido de TiO<sub>2</sub>, la SMD-1 modificada con 7% de TiO<sub>2</sub>, tiene las mismas bandas

con una intensidad muy baja, lo que indica que el tamaño de las partículas de  $\text{TiO}_2$  es más pequeño y que con el aumento en el contenido de dióxido de titanio en la fase anatasa, las partículas son más grandes, lo cual es consistente con DRX y FT-IR.

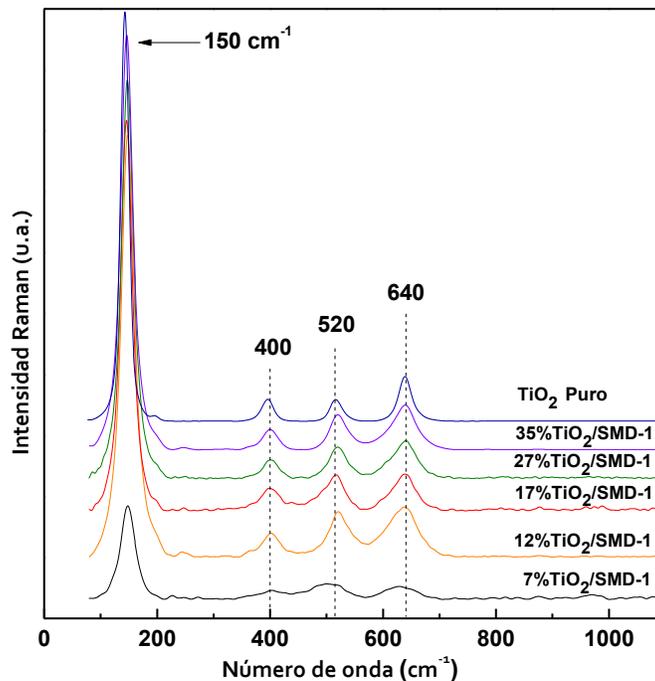


Figura 5.6 Espectros Micro-Raman de las muestras  $x\%\text{TiO}_2/\text{SMD-1}$  y  $\text{TiO}_2$  puro.

### 5.6 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS)

La espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis se utilizó para investigar la naturaleza y la coordinación de los iones de  $\text{Ti}^{4+}$  en las mallas moleculares mesoporosas SMD-1 que contienen Ti. Esta técnica no es cuantitativa: no se puede deducir directamente del espectro de UV-DRS, ni el diámetro de los nancúmulos (nanoclusters) de  $\text{TiO}_2$  ni el estado de coordinación exacto. Como un ejemplo, los espectros UV-DRS de los sustratos 27%  $\text{TiO}_2/\text{SMD-1}$  y 35%  $\text{TiO}_2/\text{SMD-1}$  se presentan en la figura 5.6 como una función Kubelka-Munk-Schuster.

Como se observa en esta figura, ambas muestras que contienen Ti presentaron una fuerte banda de adsorción con un máximo alrededor de 320 nm, la

cual es probablemente debido a cúmulos (clusters) de anatasa de bulto, debido a que estas estructuras conducen a un desplazamiento de la banda hacia longitudes de onda más grandes (Hutter *et al.*, 1995). La banda fuerte en 320 nm muestra dos hombros alrededor de 260 y 350 nm. El primer hombro alrededor de 260 nm se podría atribuir a especies de Ti parcialmente polimerizadas (cinco y seis-coordinado) en pequeños nanocúmulos (nanoclusters) de titania o al agua reversible coordinado a especies de titania hexavalentemente/pentavalentemente (Selmay y Mohapatra, 2004).

El segundo hombro aproximadamente en 350 nm se debe probablemente por un tamaño de partícula de titania mayor a 5 nm (Sahu *et al.*, 2009). La ausencia de alguna banda alrededor de 220 nm de longitud de onda descarta cualquier posibilidad de coordinación tetraédrica de  $Ti^{4+}$ .

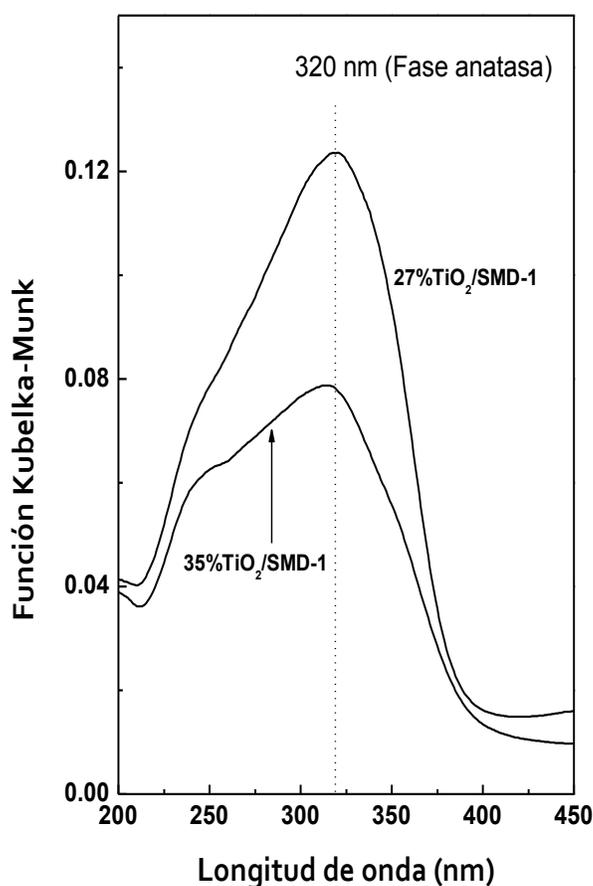


Figura 5.7 Espectros DRS-UV-vis de las muestras x%/TiO<sub>2</sub>/SMD-1 y TiO<sub>2</sub> puro.

## 5.7 Espectroscopia de fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El análisis XPS se realizó con el fin de investigar la modificación ocasionada por la incorporación del dióxido de titanio en el sustrato SMD-1, así como la influencia de la carga de  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie expuesta y la naturaleza de las especies superficiales. La tabla 5.2 presenta los valores de las energías de enlace (BE) correspondientes a los niveles internos Si 2p, Ti  $2p_{3/2}$  y O 1s.

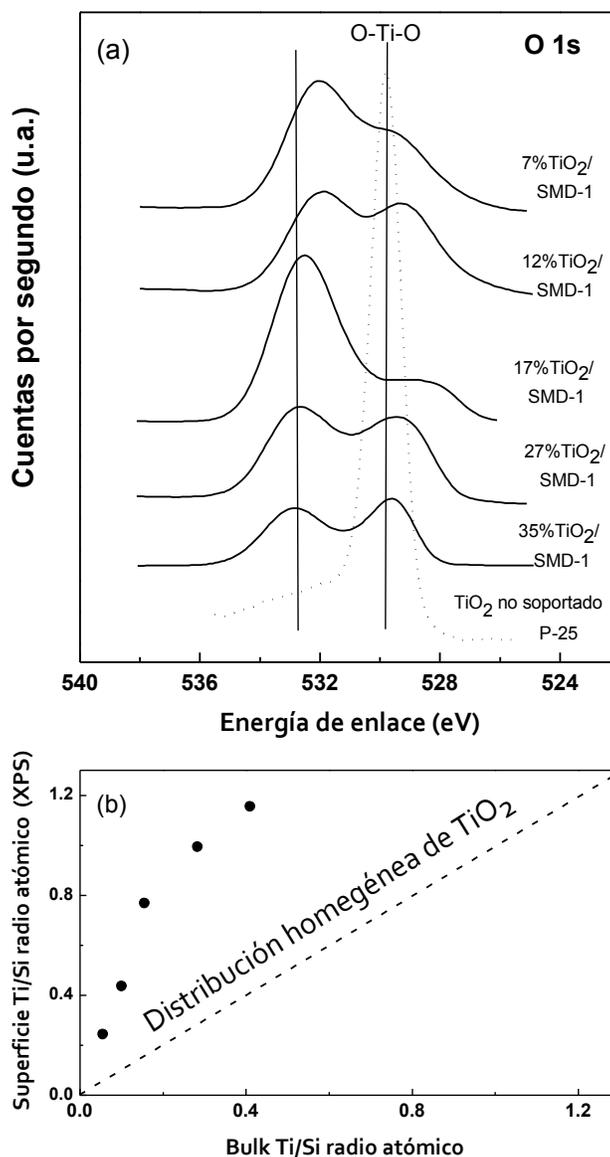
Como se esperaba, todas las muestras registraron una energía de enlace de 103.5 eV, la cual es característica de la presencia de  $\text{SiO}_2$  (Peza-Ledesma *et al.*, 2010). Considerando los niveles internos Ti  $2p_{3/2}$ , los valores de BE en el rango 458.6-459.3 eV es una indicación de los fotoelectrones Ti  $2p^{3/2}$  debido a las especies de titanio en coordinación octaédrica.

La figura 5.8 (a) muestra el espectro de los niveles internos del O 1s de las muestras que contienen Ti ( $x\% \text{TiO}_2/\text{SMD-1}$ ) y del  $\text{TiO}_2$  puro, los cuales exhiben un pico en  $530.3 \pm 0.3$  eV debido al oxígeno presente en el  $\text{TiO}_2$  en bulto en la fase anatasa sobre la superficie de la SMD-1 (O-Ti-O). Se reportó un banda similar en los materiales  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  (Acosta-Silva *et al.*, 2011; Bérebé *et al.*, 2009). Como se esperaba, se observa un aumento en la intensidad de esta banda con el incremento en el contenido de  $\text{TiO}_2$  en las muestras.

Se obtuvo mayor información a través de la comparación de la relación atómica superficial Ti/Si (desde los resultados de XPS) de los catalizadores con la correspondiente relación atómica en bulto de Ti/Si (calculado de los análisis ICP-AES) (Figura 5.8 (b)). Los más grandes valores de los primeros con respecto a los últimos indicaron claramente que todas las muestras poseen especies de  $\text{TiO}_2$  localizadas principalmente sobre la superficie externa del sustrato SMD-1. Como se esperaba, la muestra con la más bajo carga de Ti (7% en peso) exhibió una distribución casi homogénea de los cúmulos (clusters) de  $\text{TiO}_2$ .

**Tabla 5.2 Energías de enlace (eV) de los electrones internos y la relación de la superficie atómica de los materiales TiO<sub>2</sub>/SMD-1.**

<b>Catalizador</b>	<b>Si 2p</b>	<b>Ti 2p<sub>3/2</sub></b>	<b>O 1s</b>	<b>Ti/Si at XPS</b>	<b>Ti/Si at bulk</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	-	458.6	530.0 (94) 531.4 (6)	-	-
<b>7%TiO<sub>2</sub>/SMD-1</b>	103.4	459.2	530.5 (16) 532.7 (84)	0.224	0.055
<b>12%TiO<sub>2</sub>/SMD-1</b>	103.4	459.1	530.6 (34) 532.7 (66)	0.437	0.100
<b>17%TiO<sub>2</sub>/SMD-1</b>	103.4	458.9	530.4 (96) 532.8 (54)	0.768	0.155
<b>27%TiO<sub>2</sub>/SMD-1</b>	103.4	459.2	530.3 (47) 532.8 (53)	0.994	0.283
<b>35%TiO<sub>2</sub>/SMD-1</b>	103.4	459.3	530.4 (52) 532.9 (48)	1.156	0.409



**Figura 5.8 (a) Espectros de nivel interno O 1s de los fotocatalizadores (x=7-35% de TiO<sub>2</sub>) x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15. (b) Superficie de radio atómico Si/Ti (de XPS) versus radio atómico Ti/Si en bulto (de ICP-AES). La línea sólida muestra los valores esperados para una distribución homogénea de Ti dentro del sólido.**

### 5.8 Actividad fotocatalítica

La fotoactividad de las muestras x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 se evaluó en la fotodegradación de azul de metileno bajo iluminación de luz ultravioleta a temperatura ambiente. La capacidad de adsorción y las actividades fotocatalíticas de los materiales x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 se muestran en la figura 5.8 (a), junto con el TiO<sub>2</sub> no soportado (P-25, Degussa, Co). Con el propósito de minimizar el efecto de la

remoción del AM por la adsorción, se utilizó una solución de concentración de AM muy baja (40 mg/l). En ausencia de radiación ultravioleta durante 1 hora, los materiales x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 mostraron una rápida disminución de la concentración de AM (50-60% de AM se degradó durante la primera hora de los experimentos). Como se esperaba, las muestras x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 con sus altas áreas superficiales y volúmenes de poro exhibieron altas capacidades de adsorción de AM en comparación con el TiO<sub>2</sub> no soportado. Sin embargo, las capacidades de adsorción de AM de las muestras x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 fueron similares.

Debido a la interacción electrostática entre la superficie de la muestra de SMD-1 (Punto de Carga Cero de 3) y los iones MB<sup>+</sup> en solución acuosa a un pH aproximadamente de 8, se esperaría alguna adsorción de AM sobre el sustrato SMD-1 bajo condiciones de oscuridad (dark, sin presencia de radiación UV), sin embargo esta adsorción no se observó (datos no mostrados aquí), debido a la concentración baja de la solución de AM, lo que está de acuerdo con el estudio previo sobre la adsorción de AM en la SBA-15 pura (Acosta-Silva *et al.*, 2011).

Sin embargo se podría esperar que el AM la adsorción de AM en ambos materiales de SBA-15 y SMD-1 debido a que estas muestras basadas en sílice exhiben una capacidad relativamente alta de adsorción (Messina y Schultz, 2006; Huang *et al.*, 2011).

En efecto, la adsorción de AM a 25°C en el material MCM-41, se confirmó en el caso de una alta concentración de AM (en el rango de 32-800 mg/L) (Messina y Schultz, 2006). De manera similar, la adsorción de AM en el material puro SBA-15 se confirmó por Hung *et al.*, (2011).

Desafortunadamente, no se puede realizar una comparación más detallada de nuestros datos con los reportados en la literatura, debido a la gran diferencia en la masa del adsorbente, el volumen de la solución y la concentración de AM.

Con el objetivo de investigar la funcionalidad fotocatalítica de los materiales compuestos de  $x\%TiO_2/SMD-1$ , después de la adsorción de AM “en el oscuro”, la degradación fotocatalítica de AM se realizó bajo radiación de luz UV durante 10 horas. En la figura 9 (a) se comparan las respuestas fotocatalíticas de las muestras  $x\%TiO_2/SMD-1$  y de una muestra de  $TiO_2$  comercial (P-25, Degussa, Co), después de 10 horas de irradiación.

Como se puede ver en esta figura, los fotocatalizadores calcinados  $x\%TiO_2/SMD-1$  fueron más efectivos en la eliminación de AM bajo irradiación UV que el  $TiO_2$  no soportado (P-25, Degussa, Co).

Entonces, considerando la adsorción de AM en el oscuro, la eliminación efectiva del AM de la solución acuosa, requiere una primera etapa de la adsorción de AM sobre la superficie de las muestras sintetizadas  $x\%TiO_2/SMD-1$ , seguida por una segunda etapa de oxidación fotocatalítica.

Un incremento en el contenido de  $TiO_2$  en el material compuesto, condujo a un incremento en la cantidad de los pares  $e^-h^+$  fotogenerados, los cuales se sabe son agentes oxidantes fuertes ( $E=+2.8$  Ev). Este mecanismo explica la alta fotodegradación de AM sobre el material  $35\%TiO_2/SMD-1$  que contiene la más alta carga de  $TiO_2$ .

La tabla 5.3 presenta las constantes de velocidad específica aparentes ( $K_{app}$ ) de las muestras sintetizadas  $x\%TiO_2/SMD-1$  y de  $TiO_2$  pura (P-25), calculados suponiendo un modelo cinético de primer orden. Analizando los valores  $K_{app}$  presentados en esta tabla, es evidente que todas las muestras  $x\%TiO_2/SMD-1$  demostraron un mejor comportamiento fotocatalítico que el  $TiO_2$  puro comercial (P-25), en buen acuerdo con nuestros resultados previos (Acosta-Silva *et al.*, 2011) sobre los sistemas  $x\%TiO_2/SBA-15$ .

**Tabla 5.3 Constantes de velocidad aparente de primer orden ( $K_{app}$ ) de la fotodegradación de azul de metileno sobre los materiales x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 y TiO<sub>2</sub> puro.**

<b>Catalizador</b>	<b>Constante de velocidad (min<sup>-1</sup>)</b>
<b>7%TiO<sub>2</sub>/SMD-1</b>	0.0073
<b>12%TiO<sub>2</sub>/SMD-1</b>	0.0081
<b>17%TiO<sub>2</sub>/SMD-1</b>	0.0111
<b>27%TiO<sub>2</sub>/SMD-1</b>	0.0124
<b>35%TiO<sub>2</sub>/SMD-1</b>	0.0143
<b>TiO<sub>2</sub> puro</b>	0.0026

La menor actividad del TiO<sub>2</sub> no soportado con respecto a los sistemas x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1, se podría explicar considerando que el polvo nanométrico de TiO<sub>2</sub>comercial P-25 está compuesto de las fases rutilo y anatasa (20-30%/80-70%) (Mansoori *et al.*, 2008), mientras que la muestras más activas x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 presentaron la formación de la fase cristalina anatasa (como única) más efectiva, como así lo confirmaron los resultados de DRX y microscopia micro-Raman (figuras 5.3 y 5.6 respectivamente). Además, las muestras x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 exhibieron una mucho mayor área superficial ( $S_{BET}$ ) que el TiO<sub>2</sub> no soportado. Por lo tanto, se podría esperar que la sílice adsorbiera cantidades significativas de agua. En tal caso, los nuevos grupos hidroxilo formados podrían reaccionar con los huecos fotoexcitados y producir los radicales hidroxilo.

Debido a que el colorante orgánico AM sería primeramente concentrado en la superficie del TiO<sub>2</sub>, se debería esperar que el tamaño del cristal y la dispersión homogénea del TiO<sub>2</sub>son dos factores importantes para la degradación efectiva del colorante. En este estudio los resultados de caracterización combinados de DRX y XPS de los catalizadores, indicaron que las muestras x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 consisten de nanopartículas de anatasa dispersas en la superficie externa del soporte SMD-1.

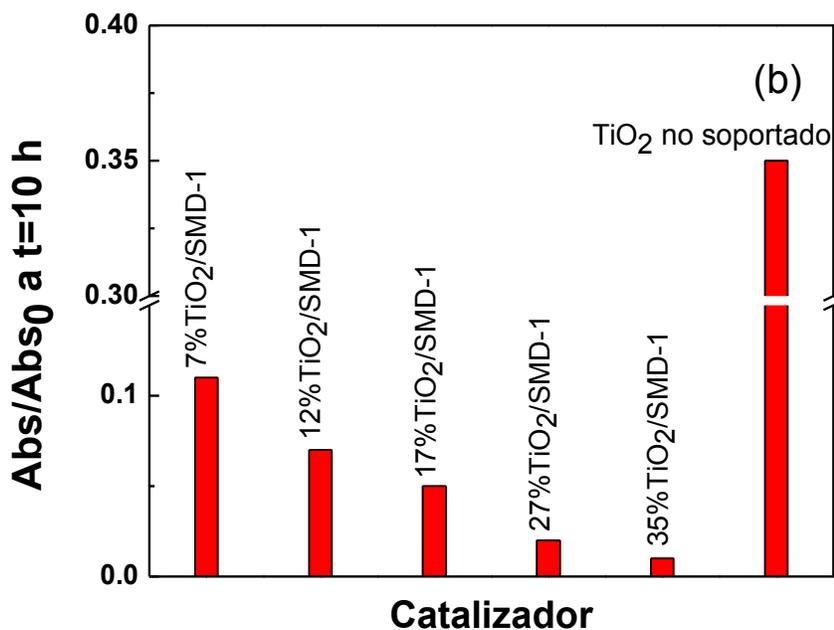
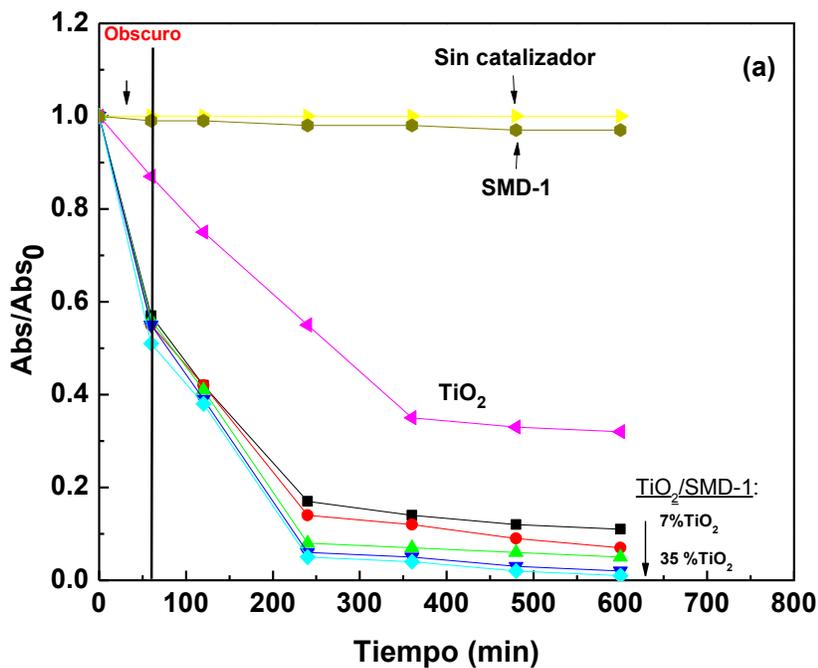


Figura 5.9(a) Adsorción de AM (en obscuro) y fotodegradación bajo radiación UV durante 1-10 horas sobre las muestras  $x\%TiO_2/SMD-1$  ( $x=7-35\%$ ) y  $TiO_2$  comercial (P-25, Degussa Co.).  
 (b) Comparación de la degradación de AM después de 10 horas de adsorción.

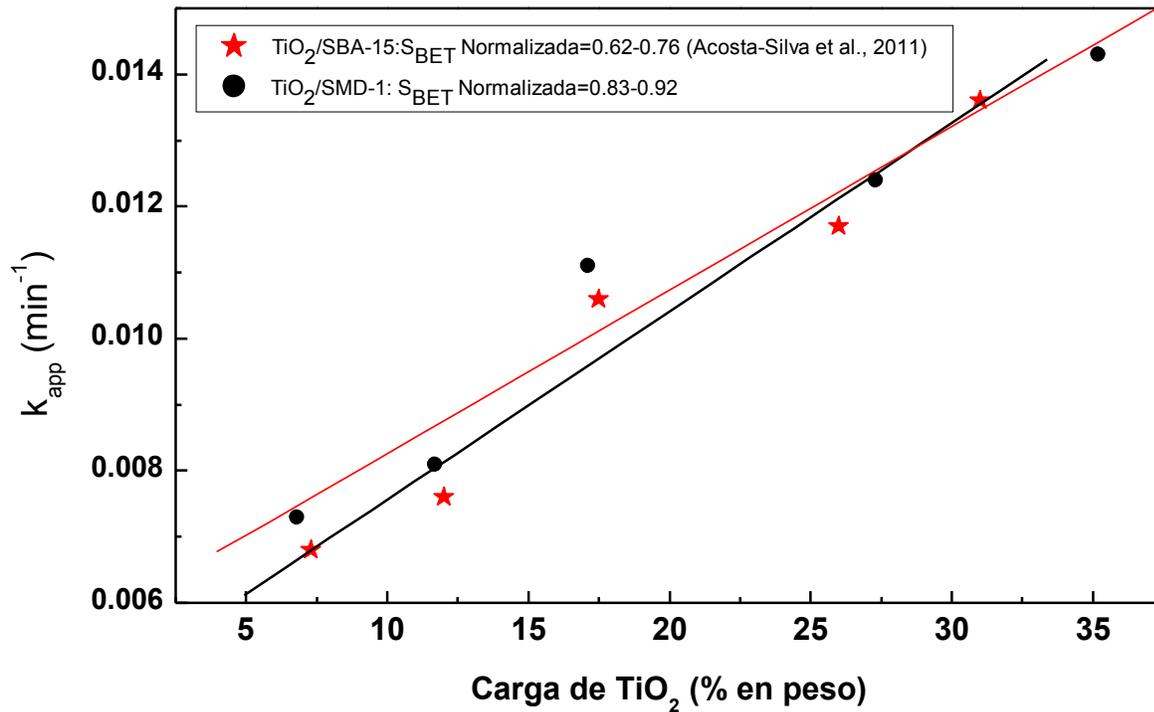
El tamaño de cristal de las partículas de anatasa formadas se encuentran entre el rango 7.8-8.3 nm, como se demostró con el cálculo del tamaño de cristal mediante la ecuación de Scherrer para los fotocatalizadores que tienen una alta carga de  $TiO_2$  (17-35%). Considerando que todas las muestras  $x\%TiO_2/SMD-1$  tienen un tamaño de poro promedio en el rango de 2.5-3.4 nm, es obvio que las

partículas de  $\text{TiO}_2$  anatasa se localizan en la superficie externa del soporte. Además, se encontró que la constante de velocidad de reacción aparente (Tabla 5.3) se incrementó linealmente con el aumento de las especies de  $\text{TiO}_2$  superficialmente expuestas, tal y como se determinó por XPS (Tabla 5.3).

Por lo tanto, la más alta actividad de la muestra  $35\%\text{TiO}_2/\text{SMD-1}$  se explicó con base al mejoramiento de una alta exposición superficial de la titania anatasa en comparación con otros fotocatalizadores.

Finalmente y debido a que existen grandes diferencias morfológicas entre los sustratos SBA-15 y SMD-1, las propiedades de estos sistemas son relevantes para definir la actividad fotocatalítica. La figura 5.9 muestra la influencia de la morfología del soporte (SBA-15 vs SMD-1) sobre la fotodegradación de AM por los materiales  $x\%\text{TiO}_2/\text{SMD-1}$  y  $x\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  (Acosta-Silva *et al.*, 2011).

La comparación es posible debido a que ambos sustratos SBA-15 y SMD-1 se prepararon con cargas similares de  $\text{TiO}_2$  y bajo las mismas condiciones de radiación UV. Como se observa en la figura 5.10, independientemente de la carga de  $\text{TiO}_2$ , el comportamiento fotocatalítico de las muestras  $x\%\text{TiO}_2/\text{SMD-1}$  con estructura de poros similar al “camino dejado por un gusano” es similar a las muestras  $x\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  con un arreglo hexagonal de poros ordenados (Acosta-Silva *et al.*, 2011).



**Figura 5.10** Influencia de la morfología de soporte (SBA-15 vs SMD-1) sobre la degradación de AM mediante los materiales x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 y x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1.

Por ejemplo las constantes de velocidad de reacción aparentes de primer orden de 35%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 y 31%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 fueron 0.0143 y 0.0136 min<sup>-1</sup> (Acosta-Silva et al., 2011) respectivamente. Esto se puede explicar debido a un efecto de compensación de una mayor carga de TiO<sub>2</sub> (35 vs 31% en peso) y la formación de más finas partículas de TiO<sub>2</sub> (8 nm vs 12.6 nm) sobre la superficie de la SMD-1 que sobre la SBA-15, lo que a su vez podría compensar el efecto negativo del diámetro de poro de la SMD-1. Además, el material 35%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 muestra una exposición superficial mucho mayor que la 31%TiO<sub>2</sub>/SBA-15, como se deriva de la comparación de sus radios atómicos superficiales Ti/Si con la relación atómica de bulto Ti/Si (1.156 y 0.616 (Acosta-Silva *et al.*, 2011), respectivamente). Esto se debe a los poros de tamaño medio de los materiales basados en SMD-1 con respecto a la de los materiales soportados en SBA-15, limita la formación de partículas de TiO<sub>2</sub> en el interior de la estructura porosa del sustrato SMD-1.

En verdad, para los catalizadores basados en SMD-1 el incremento en la carga de  $\text{TiO}_2$  de 7 a 35% provocó una pequeña disminución del diámetro de poro (de 3.5 a 2.5 nm) mientras que para el caso de las muestras basadas en SBA-15 un aumento similar en la carga de  $\text{TiO}_2$  (de 7 a 31%) ocasionó una disminución en el diámetro de poro desde 5.0 a 3.5 nm. Entonces, se puede concluir que contrariamente a las muestras basadas en SBA-15, la actividad de fotodegradación de AM sobre los materiales  $x\%\text{TiO}_2/\text{SMD-1}$  ocurre principalmente sobre las pequeñas partículas de anatasa localizadas en la superficie externa de estos sistemas, los cuales proporcionan una alta densidad de sitios para la foto-oxidación.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN MATERIALES x%Ru-x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15

### 6.1 Propiedades texturales: Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>

La figura 6.1 muestra las isotermas de adsorción-desorción de los materiales 0.7%Ru-x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 y 0.74%Ru-x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15. Como se puede ver todos los materiales presentan isotermas tipo IV, con una curva de histéresis H1 (de acuerdo a la clasificación de la IUPAC), la cual es típica de la adsorción para materiales mesoporosos con un arreglo hexagonal de poros y canales cilíndricos en una dimensión (Sing *et al.*, 1985). Además, los materiales presentan una curva de histéresis a presiones relativas bajas (0.4 < P/P<sub>0</sub> < 0.7), indicando el llenado de mesoporos uniformes debido a la condensación capilar (Yang *et al.*, 2009).

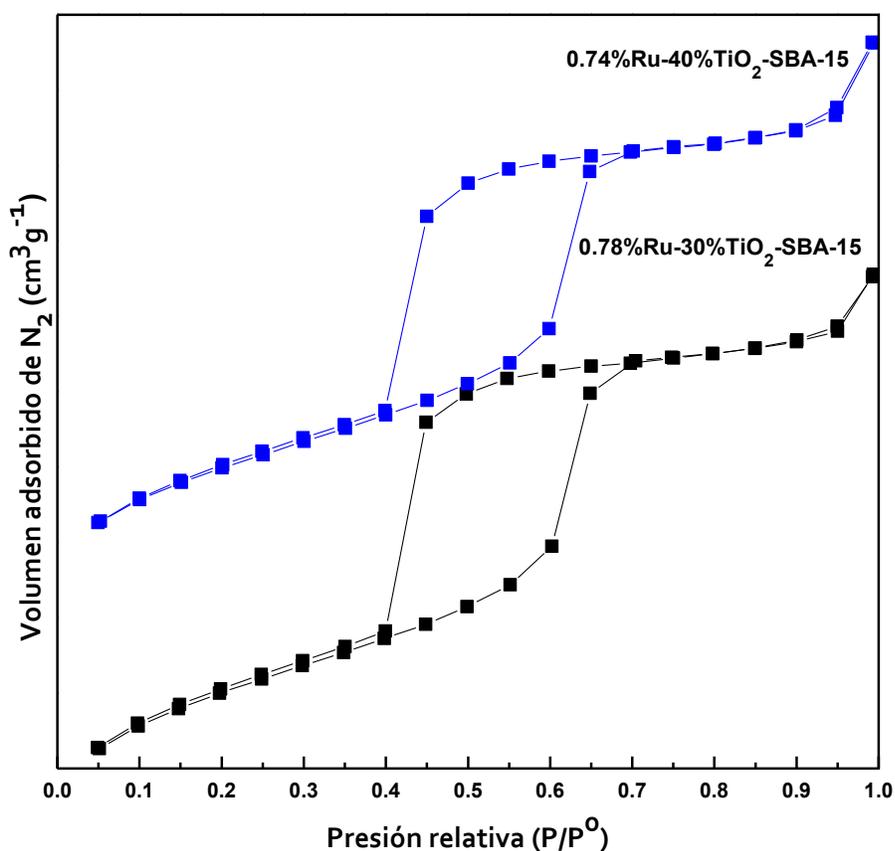


Figura 6.1 Isotermas de adsorción-desorción de los materiales mesoporosos 0.78%Ru-30%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 y 0.74%Ru-40%TiO<sub>2</sub>/SBA-15.

La posición a la cual inicia la inflexión está relacionada al tamaño de poro y la forma de la histéresis indica la uniformidad de la distribución del tamaño del mesoporo (Yang *et al.*, 2009). Después de la inclusión de las partículas de TiO<sub>2</sub> dopadas con rutenio dentro de los mesoporos de la SBA-15, la cantidad de nitrógeno adsorbido disminuye y la isoterma se presenta a presiones relativas más bajas.

La disminución significativa de la absorción de nitrógeno para los materiales 0.78%Ru-30%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 y 0.74%Ru-40%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 es debido a la formación de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dopadas con rutenio dentro de los mesoporos de la SBA-15. El tamaño de poro de las muestras x%Ru-x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 es muy similar al de los materiales x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 debido a la incorporación del rutenio sobre las partículas de TiO<sub>2</sub>, las cuales se encuentran altamente dispersas sobre la SBA-15. Este resultado indica que la estructura mesoporosa de la SBA-15 se mantiene después de la incorporación de las partículas de TiO<sub>2</sub> dopadas con rutenio.

**Tabla 6.1 Propiedades texturales<sup>a</sup> y químicas<sup>b</sup> de los fotocatalizadores x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 y x%Ru-x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15.**

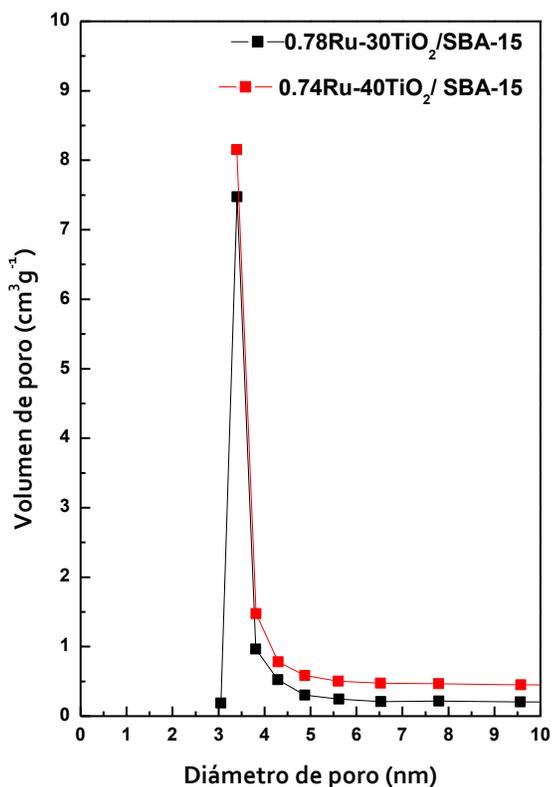
<b>Muestras</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>d (nm)</b>	<b>V<sub>total</sub> (m<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Ru (% en peso)</b>
<b>40%TiO<sub>2</sub>/SBA-15</b>	377	2.5	0.35	0
<b>x%Ru-40TiO<sub>2</sub>/SBA-15</b>	461	3.4	0.55	0.74
<b>30TiO<sub>2</sub>/SBA-15</b>	456	2.5	0.35	0
<b>x%Ru-30TiO<sub>2</sub>/SBA-15</b>	382	3.4	0.56	0.78

<sup>a</sup> Área superficial específica BET (S<sub>BET</sub>), volumen total de poro (V<sub>poro</sub>) y diámetro de poro (d). De acuerdo a lo determinado con la Fisisorción de N<sub>2</sub> a 196 °C.

<sup>b</sup> Determinado por la técnica ICP-AES.

Las áreas superficiales y los parámetros de los poros de las muestras con y sin rutenio se resumen en la tabla 6.1. Las áreas superficiales de los materiales dopados con rutenio se encuentran en valores de 353-382 m<sup>2</sup>/g. Sin embargo, el área superficial de los materiales 0.78%Ru-30%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 y 0.74%Ru-40%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 disminuyó debido a la incorporación de las partículas de Ru sobre el TiO<sub>2</sub> depositado en la superficie de la SBA-15, mientras que el diámetro de poro y el volumen de poro se conservan.

Las curvas de la distribución de diámetro de poro, a partir de la isoterma de desorción de nitrógeno por el método (Barrett-Joyner-Halenda) se presentan en la figura 6.2. Como se puede observar todos los materiales x%Ru-x%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 tienen un tamaño de poro promedio de 3.5 nm debido a la incorporación de las partículas de rutenio sobre la superficie del TiO<sub>2</sub>.



**Figura 6.2** Distribución de tamaño de poro de las muestras 0.78%Ru-30%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 y 0.74%Ru-40%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 a partir de la rama de adsorción de la isoterma de N<sub>2</sub> utilizando el método BJH.

## 6.2 Difracción de rayos X: (DRX)

La cristalinidad de las muestras preparadas se examinó mediante el análisis de DRX. Los patrones de difracción de las muestra  $x\%TiO_2/SBA-15$  y  $x\%Ru-x\%TiO_2/SBA-15$  se presentan en la figura 6.3. Todos los materiales presentan un pico de difracción alrededor de  $2\theta = 25.3^\circ$  correspondiente a sílice amorfa. Los patrones de difracción de las muestras también exhiben picos en  $2\theta = 37.7^\circ$ ,  $48.0^\circ$ ,  $54.5^\circ$ ,  $62.6^\circ$ ,  $69.9^\circ$  y  $75.1^\circ$  los cuales fueron identificados y comparados con los datos de la literatura y confirman que las partículas son policristalinas con estructura cristalina anatasa. Para los fotocatalizadores dopados con rutenio  $x\%Ru-x\%TiO_2/SBA-15$  además se observan un pico pequeño en  $2\theta = 35^\circ$ , el cual puede indicar la presencia de  $RuO_2$  (Senthilnathan *et al.*, 2010). Y otro pico pequeño en  $2\theta = 26.8^\circ$  asignado al  $RuSi$  (PDF# 83-0145).

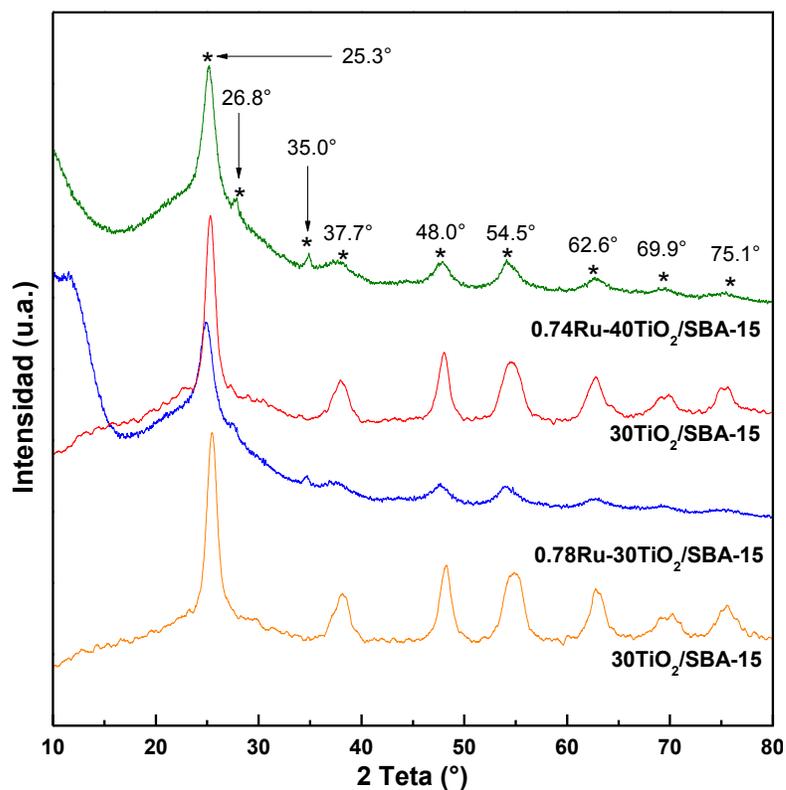


Figura 6.3 Patrones de DRX de los materiales  $x\%TiO_2/SBA-15$  y  $x\%Ru-x\%TiO_2/SBA-15$ .

### 6.3 Espectroscopia Micro-Raman

La espectroscopia Raman confirmó además que las partículas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con rutenio se encuentran dentro de los poros del material mesoporoso SBA-15. La figura 6.4 presenta los espectros Raman de los materiales con dióxido de titanio  $x\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  y  $x\%\text{Ru-}x\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ . Las bandas en  $150$  y  $640\text{ cm}^{-1}$  son asignadas al modo  $E_g$  y la banda a  $400\text{ cm}^{-1}$  al modo  $B_{1g}$  de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  (Wu *et al.*, 2005). La banda a  $250\text{ cm}^{-1}$  es debido a los dos modos simétricos  $B_{1g}$  y  $A_{1g}$ . La intensidad de las bandas Raman está asociada cuando aumenta la carga de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa (Parkodi y Arokiamary, 2007; Li *et al.*, 2001). La ausencia de bandas asociadas al rutenio se debe a su alta dispersión sobre el  $\text{TiO}_2$ .

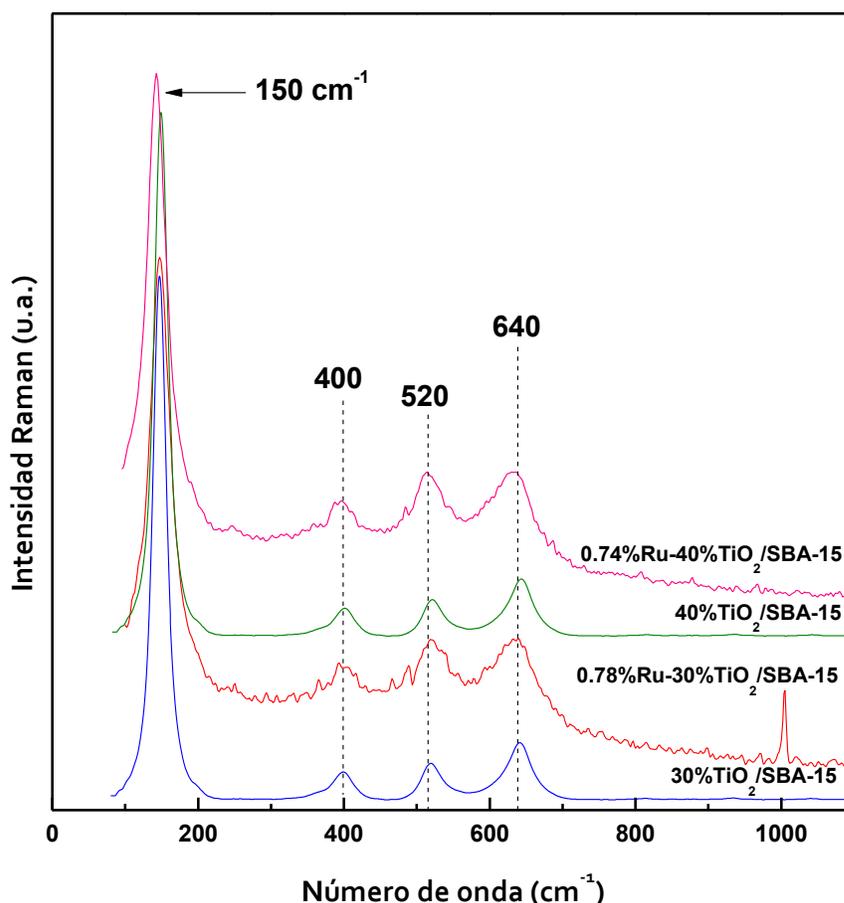


Figura 6.4 Espectros Micro-Raman de las muestras  $x\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  y  $x\%\text{Ru-}x\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ .

#### 6.4 Espectroscopia de reflectancia difusa Uv-vis: (DRS)

Los espectros UV-vis de los materiales  $x\%Ru-x\%TiO_2/SBA-15$  y  $x\%TiO_2/SBA-15$  se muestran en la figura 6.5. Como se observa en la figura el borde de adsorción de los materiales mesoporosos dopados con rutenio se desplaza hacia longitudes de onda más largas con el incremento en el contenido de dióxido de titanio debido a la formación de agregados de  $TiO_2$ . Además la banda de adsorción aproximadamente en 230 nm se asigna a la migración de electrones entre los sitios tetraédricos del  $Ti^{4+}$  y el O (Sahu *et al.*, 2009). La banda de adsorción alrededor de 280-300 nm es ocasionada por el  $Ti^{4+}$  octaédrico con tamaño de partícula menor a 5 nm. Cuando la longitud de onda de la adsorción se encuentra entre 350 y 400 nm es causada por el tamaño de partícula del  $TiO_2$  mayor a 5 nm. No se encuentran fases detectables correspondientes al rutenio.

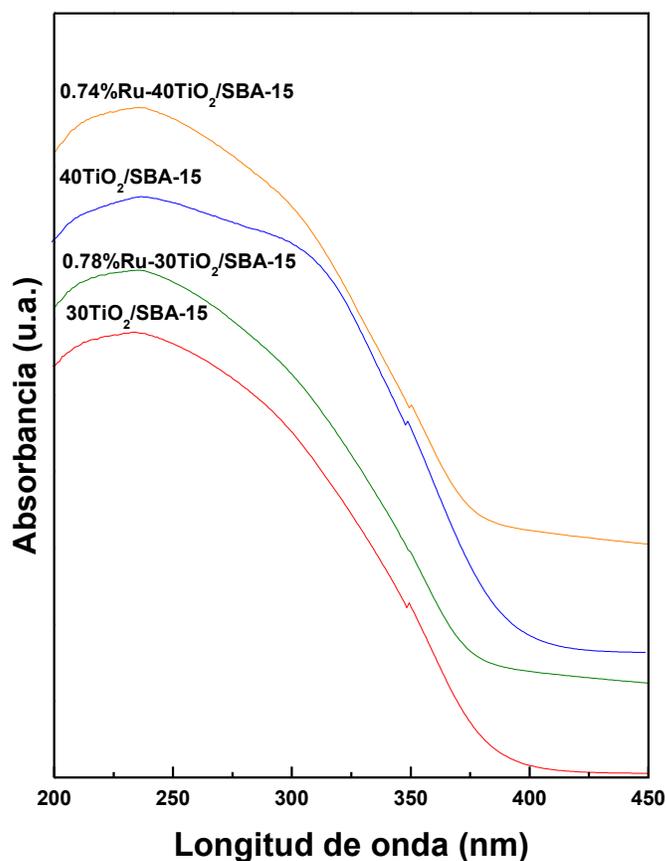


Figura 6.5 Espectros DRS-UV-vis de las muestras  $x\%/TiO_2/SBA-15$  y  $x\%Ru-x\%TiO_2/SBA-15$ .

## 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN MATERIALES x%Ru-x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1

### 7.1 Propiedades texturales: Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>

Las propiedades texturales de los fotocatalizadores dopados con rutenio se estudiaron mediante las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K. Las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los materiales se muestran en la figura 6.1. Similarmente a los materiales x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1, todos los fotocatalizadores dopados con rutenio x%Ru-x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 exhiben curvas de histéresis con dos etapas de condensación capilar con  $P/P^0$  en los rangos 0.4-0.6 y 0.8-0.9. Esto indica claramente que los fotocatalizadores 0.79%Ru-30%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 y 0.76%Ru-40TiO<sub>2</sub>/SMD-1 exhiben en adición a la porosidad proporcionada por la estructura (porosidad estructural) una porosidad complementaria (porosidad textural), como evidencia la etapa de adsorción en  $P/P^0 > 0.8$  (Fuertes *et al.*, 2004; Bhaumiket *al.*, 2004).

El primer ciclo de histeresis que inicia en una presión relativa de 0.4, indica la presencia de la mesorosidad estructural, mientras que la segunda curva de histeresis que inicia a una presión relativa de 0.8 se debe a la mesoporosidad de las interpartículas o macroporosidad. Este resultado es típico de un material mesoporoso desordenado, probablemente con un arreglo de poros como el caminito dejado por un gusano, wormhole. La estructura desordenada de la sílice mesoporosa se mantiene después del dopado con rutenio el cual se encuentra altamente disperso sobre las partículas de TiO<sub>2</sub> soportado en la SMD-1.

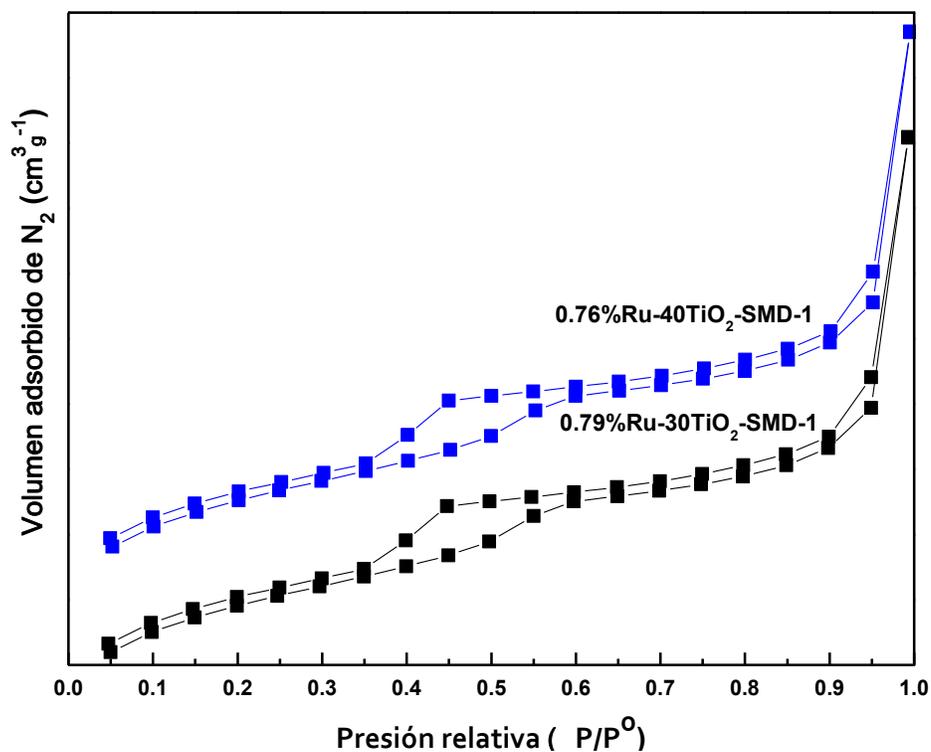


Figura 7.1 Isothermas de adsorción-desorción de los materiales mesoporosos 0.79%Ru-30%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 y 0.76%Ru-40%TiO<sub>2</sub>/SMD-1.

La figura 7.2 muestra la distribución de tamaño de poro de los fotocatalizadores x%Ru-x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1, utilizando la información de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno calculado por el método BJH. Todos los fotocatalizadores 0.79%Ru-30%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 y 0.76%Ru-40%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 muestran una distribución de mesoporos alrededor de 3.4 nm debido a la estructura mesoporosa, los fotocatalizadores presentan una distribución uniforme y estrecha de tamaño de poro.

**Tabla 7.1 Propiedades texturales<sup>a</sup> y químicas<sup>b</sup> de los fotocatalizadores x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 y x%Ru-x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1.**

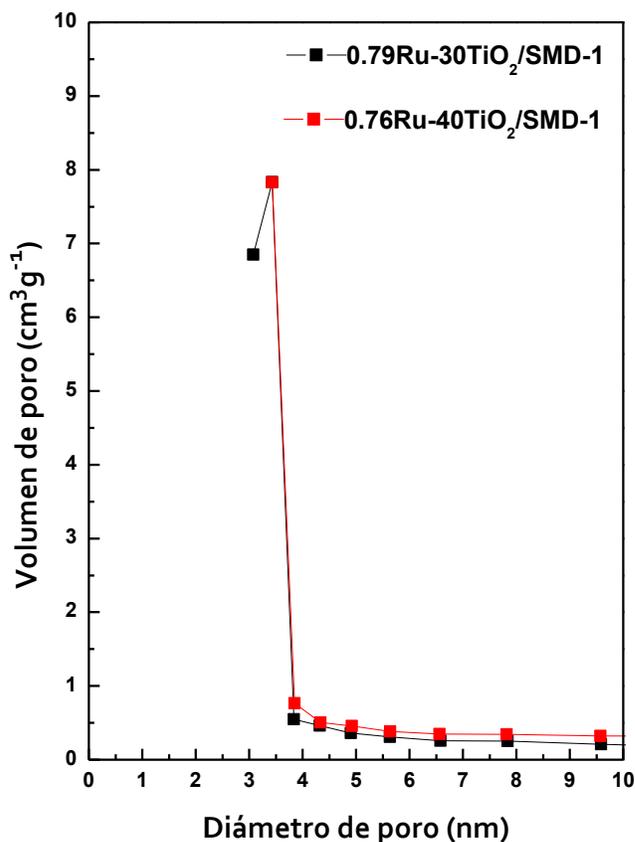
<b>Muestras</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>d (nm)</b>	<b>V<sub>total</sub> (m<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Ru (% en peso)</b>
<b>40%TiO<sub>2</sub>/SMD-1</b>	377	2.5	0.35	0
<b>x%Ru-40TiO<sub>2</sub>/SMD-1</b>	403	3.4	0.37	0.79
<b>30TiO<sub>2</sub>/SMD-1</b>	456	2.5	0.35	0
<b>x%Ru-30TiO<sub>2</sub>/SMD-1</b>	393	3.4	0.39	0.76

<sup>a</sup>Área superficial específica BET (S<sub>BET</sub>), volumen total de poro (V<sub>poro</sub>) y diámetro de poro (d). De acuerdo a lo determinado con la Fisisorción de N<sub>2</sub> a 196 °C.

<sup>b</sup>Determinado por la técnica ICP-AES.

Los fotocatalizadores dopados con rutenio no muestran disminución de diámetro y volumen de poro después de la incorporación del metal, debido a su baja concentración y a su alta dispersión.

Los fotocatalizadores dopados con rutenio presentan una disminución en el área superficial BET debido a la incorporación del rutenio sobre las partículas de TiO<sub>2</sub> soportadas en la SMD-1 comparado con los soportes correspondientes x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1. Esto indica que un parte de las partículas de TiO<sub>2</sub> dopadas con rutenio se encuentran dentro de los poros de la SMD-1. Los valores del área superficial BET de los materiales x%Ru-x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 se encuentran en el rango (328-403 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). Las áreas superficiales de los fotocatalizadores dopados y sin dopar y los parámetros de los poros se resumen en la tabla 7.1.



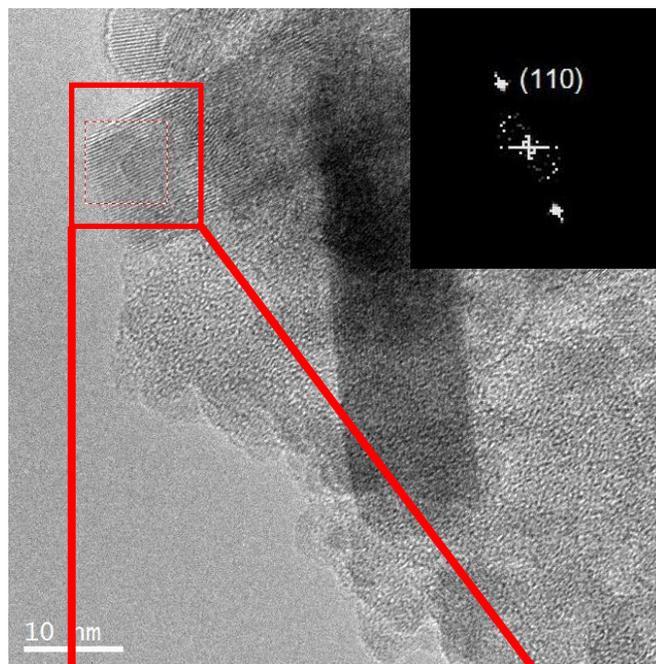
**Figura 7.2** Distribución de tamaño de poro de las muestras  $x\%Ru-x\%TiO_2/SMD-1$  a partir de la rama de adsorción de la isoterma de  $N_2$  utilizando el método BJH.

## 7.2 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución: (TEM)

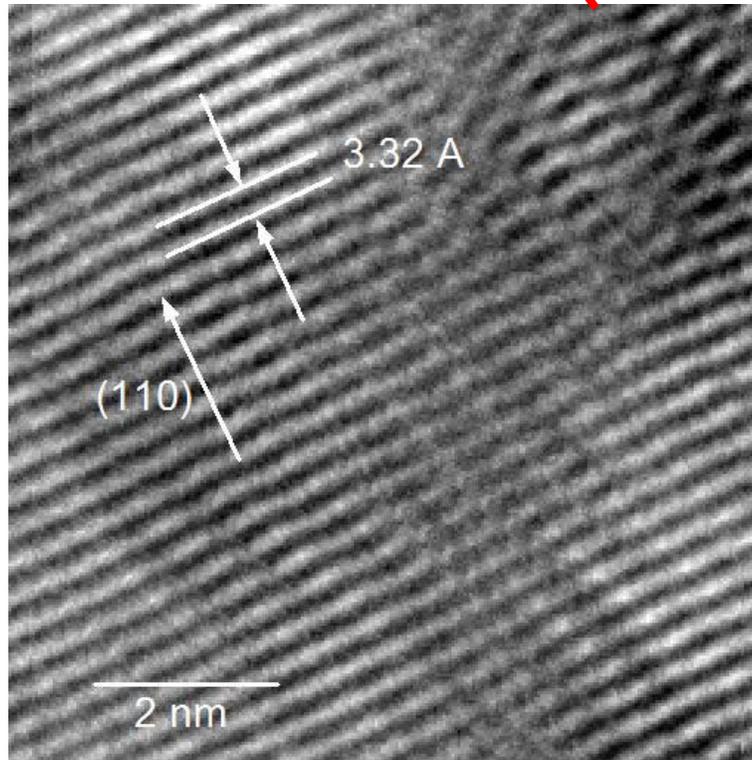
La morfología de los fotocatalizadores  $x\%Ru-x\%TiO_2/SMD-1$  se puede observar mediante TEM, la figura 7.3 muestra la imagen TEM del fotocatalizador  $0.79\%Ru-30\%TiO_2/SMD-1$ , la cual presenta ambos canales paralelos ordenados y una estructura desordenada mesoporosa. Este resultado demuestra que las partículas de  $TiO_2$  dopadas con rutenio se encuentran incorporadas en la estructura mesoporosa de la superficie de la SMD-1, y esto conduce a una región mesoporosa desordenada cerca de la superficie de la partícula y a una región mesoporosa ordenada en el interior de la partícula.

El recuadro muestra la imagen de la Transformada rápida de Fourier (FFT), figura 5.4 de la zona marcada, donde se aprecia la reflexión correspondiente al plano (110) con una distancia interplanar de 3.32 angstroms, identificado de

acuerdo al PDF#71-1166 como siliciuro de rutenio (RuSi). Estos resultados concuerdan con los de difracción de rayos X.



(a)



(b)

Figura 7.3 (a) Inversa de la Transformada rápida de Fourier de la zona del recuadro después de aplicar un filtro mediante el software Digital Micrograph de Gatan® fotocatalizador 0.79%Ru-30TiO<sub>2</sub>/SMD-1 (b) Plano (110) correspondiente al RuSi PDF#71-1166 del fotocatalizador 0.79%Ru-30TiO<sub>2</sub>/SMD-1.

### 7.3 Difracción de rayos X: (DRX)

Los patrones de difracción de los materiales x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 y x%Ru-x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 se muestran en la figura 7.5. Los patrones de difracción de todos los materiales evidencian que la fase cristalina de la anatasa se encuentra presente como lo indican las reflexiones en 25.3°, 37.7°, 48.0°, 53.9°, 55.1°, 62.7°, 68.6° y 75.0° (JCPDS 00-004-0477). Para los fotocatalizadores dopados con rutenio x%Ru-x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 además se observan un pico pequeño en 2θ = 35°, que podría indicar la presencia de RuO<sub>2</sub> (Senthilnathan *et al.*, 2010) el cual no se observa en las micrografías pero revela la presencia de dicha estructura. Y otro pico pequeño en 2θ = 26.8° asignado al RuSi (PDF# 83-0145).

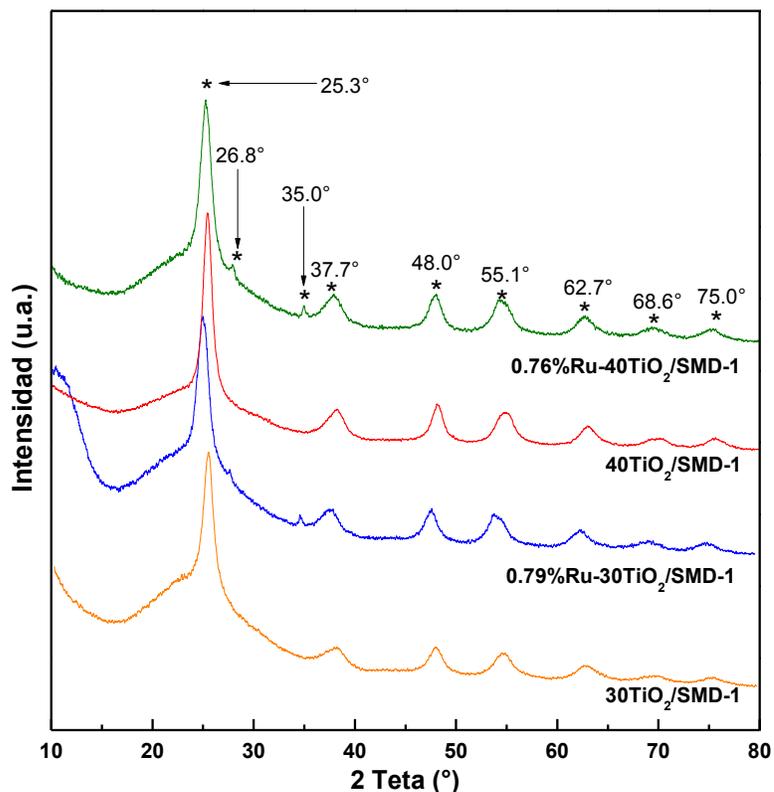


Figura 7.4 Patrones de DRX de los materiales x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1 y x%Ru-x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1.

#### 7.4 Espectroscopia Micro-Raman

La fase cristalina de los fotocatalizadores  $x\%Ru-x\%TiO_2/SMD-1$  se determinó mediante espectroscopia micro-Raman. Los fotocatalizadores dopados y los soportes sin rutenio se muestran en la figura 7.5. Todas las muestras presentan cuatro modos de vibración en  $640$ ,  $520$ ,  $400$  y  $150\text{ cm}^{-1}$  con un hombro adicional en  $200\text{ cm}^{-1}$ . Los picos en  $640$ ,  $200$  y  $150\text{ cm}^{-1}$  son debidos a los modos simétricos  $E_g$  y el pico a  $520\text{ cm}^{-1}$  es debido a los dos modos simétricos  $B_{1g}$  y  $A_{1g}$ . La intensidad de las bandas Raman está asociada cuando aumenta la carga de  $TiO_2$  en fase anatasa (Parkodi y Arokiamary, 2007; Li *et al.*, 2001). La ausencia de bandas relacionadas al rutenio podría atribuirse a la dispersión de partículas ultrafinas de partículas de  $TiO_2$  como grupos muy pequeños o debido al contenido muy bajo del metal.

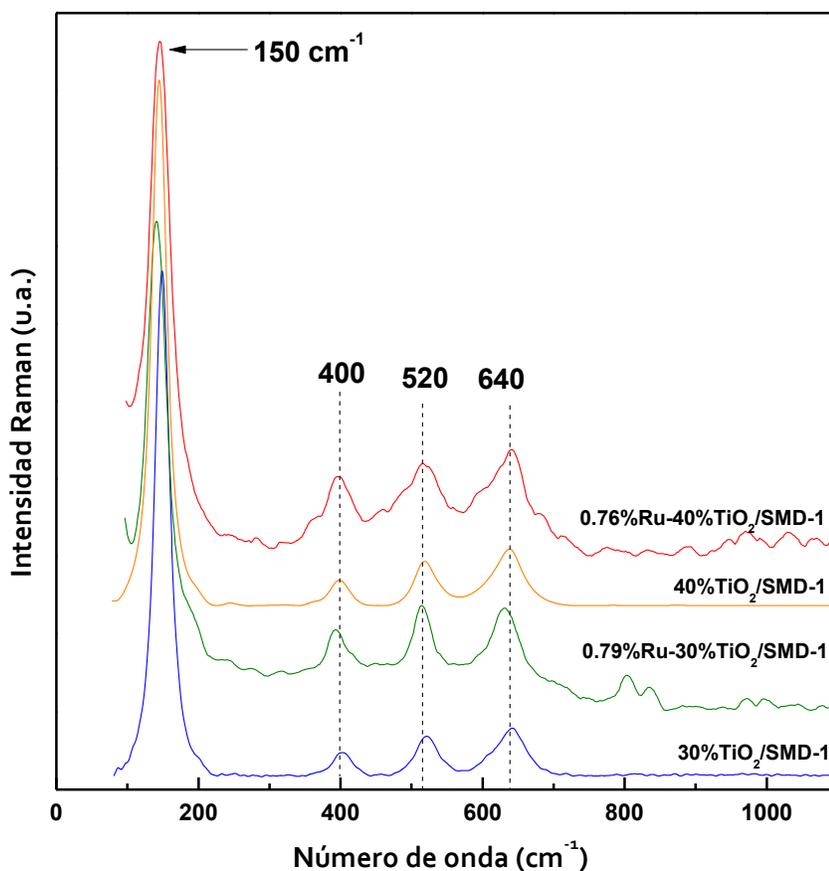


Figura 7.5 Espectros Micro-Raman de las muestras  $x\%TiO_2/SMD-1$  y  $x\%Ru-x\%TiO_2/SMD-1$ .

## 7.5 Espectroscopia de reflectancia difusa Uv-vis: (DRS)

Los espectros de reflectancia difusa muestran una banda de adsorción grande debajo de 400 nm figura 7.6. Los espectros exhibieron una banda de absorción estrecha en 212 nm atribuida a especies aisladas de Ti (IV) en coordinación tetraédral (Lee *et al.*, 2003) y la banda ancha en 330 nm indica la fase anatasa del TiO<sub>2</sub>. La absorción en el rango UV es debido al proceso de transferencia de carga desde la banda de valencia (principalmente orbitales 2p) de los iones óxido a la banda de conducción (orbitales t<sub>2g</sub>) de los iones Ti<sup>+4</sup>. La comparación entre los espectros de reflectancia difusa de las partículas de TiO<sub>2</sub> dopadas con Ru y las no dopadas permanecen casi sin cambios después del dopante, con excepción en el aumento de absorción de luz visible con la carga de Ru y la ausencia detectable de su fase.

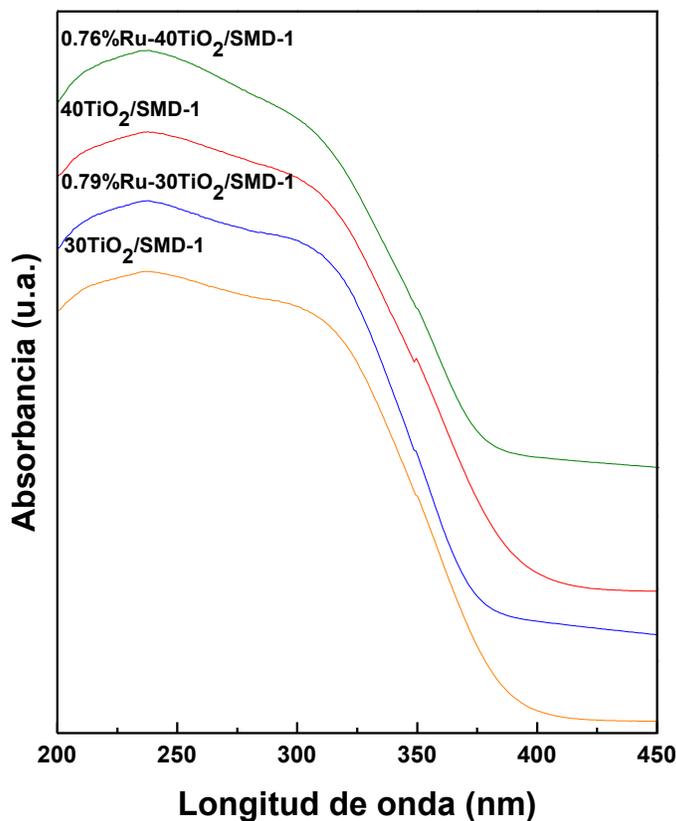


Figura 7.6 Espectros DRS-UV-vis de las muestras x%/TiO<sub>2</sub>/SMD-1 y x%Ru-x%TiO<sub>2</sub>/SMD-1.

## 7.6 Actividad fotocatalítica de los materiales $x\%Ru-x\%TiO_2/SBA-15$ y $x\%Ru-x\%TiO_2/SMD-1$

La introducción de metales de transición ocasiona un cambio en el entorno electrónico del  $TiO_2$ . Basado en los resultados de DRX y UV-vis. El rutenio se adsorbe sobre la superficie del  $TiO_2$ , como una pequeña isla de partículas de metal que actúa como sitios activos para la reacción fotocatalítica (Ozkan *et al.*, 1998). Y puede favorecer la separación de carga de manera eficiente, la inhibición de la recombinación de los pares electrón-hueco y en última instancia causando el aumento de la reactividad sobre los materiales  $x\%Ru-x\%TiO_2/SBA-15$  y  $x\%Ru-x\%TiO_2/SMD-1$ . El aumento en la actividad de los materiales dopados con rutenio  $x\%Ru-x\%TiO_2/SBA-15$  y  $x\%Ru-x\%TiO_2/SMD-1$  se puede atribuir a la separación de los portadores de carga por la formación de las barreras de Schottky (Sasirekha *et al.*, 2006).

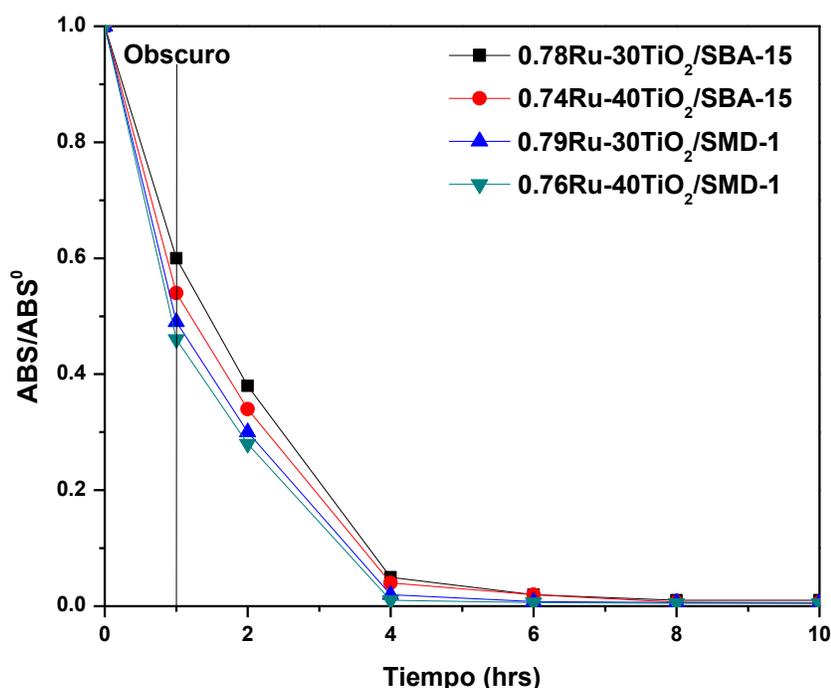


Figura 7.7 Fotodegradación bajo radiación UV durante 1-10 horas sobre las muestras  $x\%Ru-x\%TiO_2/SMD-1$  y  $x\%Ru-x\%TiO_2/SBA-15$ .

**Tabla 7.2 Constantes de velocidad aparente de primer orden ( $K_{app}$ ) de la fotodegradación de azul de metileno sobre los materiales  $x\%Ru-x\%TiO_2/SMD-1$  y  $x\%Ru-x\%TiO_2/SBA-15$ .**

<b>Catalizador</b>	<b>Constante de Velocidad (<math>min^{-1}</math>)</b>
<b>0.78%Ru/30TiO<sub>2</sub>/SBA-15</b>	0.0142
<b>0.74%Ru/40TiO<sub>2</sub>/SBA-15</b>	0.0161
<b>0.79%Ru/30TiO<sub>2</sub>/SMD-1</b>	0.0147
<b>0.76%Ru/30TiO<sub>2</sub>/SMD-1</b>	0.0166

## CONCLUSIONES

Las matrices mesoporosas decoradas con  $\text{TiO}_2$  han sido exitosamente sintetizadas por el método sol-gel. Los resultados de las pruebas de actividad indicaron que las matrices mesoporosas  $x\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  y  $x\%\text{TiO}_2/\text{SMD-1}$  preparados para este estudio manifestaron un mejor rendimiento en la actividad fotocatalítica que el  $\text{TiO}_2$  puro (sin soportar), medidas en la reacción de fotodegradación de azul de metileno.

La más alta actividad presentada por los fotocatalizadores de  $31\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  y  $35\%\text{TiO}_2/\text{SMD-1}$  puede atribuirse a tres factores.

- i) Primeramente, estas muestras presentaron la más alta cristalinidad en la fase cristalina anatasa, lo que significa pocos defectos en la red y fácil separación de los electrones y huecos fotogenerados. Además que la transformación de fase de anatasa a rutilo es suprimida.
- ii) En segundo lugar, tanto la SBA-15 como la SMD-1 decoradas con  $\text{TiO}_2$  preservan su alta área superficial, incluso con los altos contenidos de  $\text{TiO}_2$  y en consecuencia poseen una fuerte habilidad de adsorción superficial hacia las moléculas del colorante. En consecuencia, los radicales fotogenerados tales como los radicales hidroxilo y superóxido pueden reaccionar fácilmente con las moléculas de AM adsorbidos sobre la superficie de los catalizadores.
- iii) En tercer lugar, tanto la SBA-15 como la SMD-1 decoradas con  $\text{TiO}_2$  poseen una mayor cantidad de grupos hidroxilo superficiales que el  $\text{TiO}_2$ . Los grupos hidroxilo superficiales pueden capturar los huecos foto-inducidos, producir radicales hidroxilo activos y al mismo tiempo evitar la recombinación del par electrón-hueco. En consecuencia, tanto la SBA-

15 como la SMD-1 decoradas con  $\text{TiO}_2$  exhibieron una alta actividad fotocatalítica, incluso superior al del  $\text{TiO}_2$  comercial (P-25).

Los fotocatalizadores de  $x\%\text{TiO}_2/\text{SMD-1}$  fueron ligeramente más activos que los fotocatalizadores de  $x\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  debido a la formación de nanopartículas cristalinas de anatasa pura de menor tamaño uniformemente dispersadas en la superficie externa del material de SMD-1.

La degradación fotocatalítica del azul de metileno en presencia de luz ultravioleta se produce en primera instancia a través de un efecto sinérgico de acoplamiento de la adsorción del azul de metileno sobre las superficies de los fotocatalizadores seguida de un segundo paso, la oxidación fotocatalítica superficial.

El dopado con Ru de los materiales de  $x\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  y  $x\%\text{TiO}_2/\text{SMD-1}$  genera fotocatalizadores con más alta actividad en la degradación de azul de metileno. Lo anterior se puede atribuir a que la presencia de Ru en las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , favorece la separación de carga de manera eficiente, ocasiona la inhibición de la recombinación de los pares electrón-hueco y en última instancia causando el aumento de la reactividad sobre los materiales  $x\%\text{Ru}-x\%\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  y  $x\%\text{Ru}-x\%\text{TiO}_2/\text{SMD-1}$ .

## 8. LITERATURA CITADA

- Abu, Tariq M., M. Faisal, M. Muneera., and D. Bahnemann. 2007. Photochemical reactions of a few selected pesticide derivatives and other priority organic pollutants in aqueous suspensions of titanium dioxide. *J. Mol. Catal. A.* 265:231-236.
- Acosta-Silva, Y.J., R. Nava, V. Hernández-Morales, S.A. Macías-Sánchez, M.L. Gómez-Herrera., and B. Pawelec. 2011. Methylene blue photodegradation over titania-decorated SBA-15. *Appl. Catal. B: Environ.* 110:108-117.
- Agrios, A.G., and P. Pichat. 2005. State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO<sub>2</sub>. *J. Appl. Electrochem.* 35:663-655.
- Ahmed, S., M.G. Rasul, R. Brownb., and M.A. Hashib. 2011. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *J. Environ. Manage.* 92:311-330.
- Akpan, U.G., and B.H. Hameed. 2009. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. *J. Hazard. Mater.* 170:520–529.
- Akpan, U.G., and B.H. Hameed. 2010. The advancements in sol–gel method of doped-TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 375:1–11.
- Anderson, C., and A.J. Bard. 1997. Improved Photocatalytic Activity and Characterization of Mixed TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Materials. *J. Phys. Chem. B.* 101:2611-2616.
- Alvarado Martínez, A., and R. Nava Mendoza. 2005. Síntesis de catalizadores CoMo/SMD-1 para la hidrosulfuración del dibenzotiofeno. TESIS UTEQ.
- Anliker, R. 1986. Toxic hazard assessment of chemicals. In: M. Richardson, Editor, *The Royal Society of Chemistry, London.*
- Araña, J., J.L.M. Nieto, J.A.H. Melián, J.M.D. Rodriguez, O.G. Diaz, J.P.C. Perna, C.A. Bergasa., and J. Mendez. 2004. Photocatalytic degradation of formaldehyde containing wastewater from veterinarian laboratories. *Chemosphere.* 55:893-904.
- Baba, R., S. Nakabayashi, A. Fujishima., and K. Hondas. 1987. Photocatalytic hydrogenation of ethylene on bimetal-deposited semiconductor powders. *J. Am. Chem. Soc.* 109:2273-2277.

- Bai, C., and M. Liu. 2012. Implantation of nanomaterials and nanostructures on surface and their applications. *Nano Today*. Article in Press.
- Bahnmann, D. 2004. Photocatalytic water treatment: solar energy applications *Sol. Energy*. 77:445-459.
- Bérubé, F., F. Kleitz., and S. Kaliaguine. 2009. Surface Properties and Epoxidation Catalytic Activity of Ti-SBA15 Prepared by Direct Synthesis *J. Mater. Sci.* 44:6727–6735.
- Beyers, E., E. Biermans, S. Ribbens, K.De. Witte, M. Mertens, V. Meynen, S. Bals, G. Van Tendeloo, E.F. Vansant., and P. Cool. 2009. Combined TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> mesoporous photocatalysts with location and phase controllable TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Appl. Catal. B. Environ.* 88:515-524.
- Bhaumik A., S. Samanta., and N.K. Mal. 2004.Highly active disordered extra large pore titanium silicate.*Micropor.Mesopor. Mat.*68:29–35.
- Bhatkhande, D.S., S.P. Klamble, S.B. Sawant., and V.G. Pangarkar. 2004. Photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light. *Chem. Eng. J.*102:283-290.
- Bhatnagar, A., and A.K. Jain. 2005. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. *J. Colloid. Interface. Sci.* 281:49-55.
- Byrne, H.E., W.L.I.V. Kostedt, J.M. Stokke, D.W. Mazyck. 2009. Characterization of HF-catalyzed silica gels doped with Degussa P25 titanium dioxide.*J. Non-Cryst.Solids.*355:525-530.
- Blanco, J., S.R. Malato, G.K. Estrada, E.R. Bandala, S. Gevoler., and T. Leal. 2004.Purificación de Aguas Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte. Editorial CIEMAT, Madrid, Spain.ISBN 84-7834-489-6. pp. 53-55.
- Busca, G., S. Berardinelli, C. Resini., and L. Arrighi. 2008. Technologies for the removal of phenol fluid streams: A short review of recent developments. *J. Hazard. Mater.*160:265-288.
- Carp, O., C.L. Huisman., and A. Reller. 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid. State. Chem.* 32:33-177.
- Capel-Sánchez, M.C., J.M. Campos-Martín, J.L.G. Fierro, M.P. De Frutos., and A. Padilla Polo. 2000. Effective alkene epoxidation with dilute hydrogen peroxide on amorphous silica-supported titanium catalysts.*Chem. Commun.*855-856.

- Chaudhary, A.J., M. Hassan., and S.M. Grimes. 2009. Simultaneous recovery of metals and degradation of organic species: Copper and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T). *J. Hazard. Mater.* 165:825-831.
- Chun, H., W. Yizhong., and T. Honxiao. 2000. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis. *Chemosphere.* 41:1205-1209.
- Chen, S.Z., P.Y. Zhang, W.P. Zhu, L. Chen., and S.M. Xu. 2006. Deactivation of TiO<sub>2</sub> photocatalytic films loaded on aluminium: XPS and AFM analyses. *Appl. Surf. Sci.* 252:7532-7538.
- Chong, M.N., B. Jin, C. W.K. Chow., and C. Saint. 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water. Res.* 44:2997-3027.
- Curcó, D., J. Giménez, A. Addrdark, S. Cervera-March., and S. Esplugas. 2002. Effects of radiation absorption and catalyst concentration on the photocatalytic degradation of pollutants. *Catal. Today.* 76:177-188.
- CONAGUA, Estadísticas del agua en México, Edición 2011.
- De witte, K., A.M. Busoinc, V. Meynen, M. Mertens, N. Bilba, G.P. Van Tendeloo, Cool., and E.F. Vansat. 2008. Influence of the synthesis parameters of TiO<sub>2</sub>-SBA-15 materials on the adsorption and photodegradation of rhodamine-6G. *Micropor.Mesopor. Mat.* 110:100-110.
- Dinga.H., H. Suna., and Y.J. Shan. 2005. Preparation and characterization of mesoporous SBA-15 supported dye-sensitized TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Photochem.Photobiol. A* .169:101-107.
- Domènech, X., F. Jardim Wilson., and M.I. Litter.2001.Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes.
- Dong, W., Y. Sun, Q. Ma, L. Zhu, W. Hua, X. Lu, G. Zhuang, S. Zhang, Z. Guo., and D. Zhao. 2012. Excellent photocatalytic degradation activities of ordered mesoporous anatase TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocomposites to various organic contaminants.*J. Hazard.Mater.* 229-230:307-320.
- El Universal 2008, Aguas residuales industriales.
- Escalante Cañellas Antonio. 2006. Tecnologías y usos de las aguas residuales en México. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México. Pp 8-10.
- Escamilla-Perea, L., R. Nava, B. Pawelec, M.G. Rosmaninho, C.L. Peza-Ledesma., and J.L.G. Fierro. 2010. SBA-15-supported gold nanoparticles

- decorated by CeO<sub>2</sub>: Structural characteristics and CO oxidation activity. *Appl. Catal. A:Gen.* 381:42-53.
- Fierro, J.L.G, *Metal Oxides: Chemistry and Applications*, CRC press, Taylor and Francis Group, 2006, pp. 597-611.
- Feng, J., G. An, B. Chen, Y. Li, K. Ding, Y. Xie., and Z. Lin. 2009. Post-Synthesis of Ti-SBA-15 in Supercritical CO<sub>2</sub>-Ethanol Solution. *Clean.* 37:527-533.
- Flodstrom, K., and V. Alfredsson. 2003. Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica. *Micropor.Mesopor. Mat.* 59:167-176.
- Foo, K.Y., and B.H. Hameed. 2009. An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. *J. Hazard. Mater.* 171:54-60.
- Foo, K.Y., and B.H. Hameed. 2010. Decontamination of textile wastewater via TiO<sub>2</sub>/activated carbon composite materials. *Adv. Colloid. Interfece. Sci.* 159:130-143.
- Frank,S.N.,and A.J. Bard. 1977b. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders.*J. Phys. Chem.* 81:1484-1488.
- Fujishima, A., X. Zhang., and D.A. Tryk.2008.TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surf.Sci. Reports.*63:515-582.
- Friesen D.A., L. Morello, J.V. Headleya., and C.H. Langfprd. 2000. Factors influencing relative efficiency in photo-oxidations of organic molecules by Cs<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> and TiO<sub>2</sub> colloidal photocatalysts. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 133:213-220.
- Fuertes, A.B. 2004. Synthesis of mesostructured silica with tailorable textural porosity and particle size. *Mat. Letters.* 58:1494-1497.
- Gao, Y., and H. Liu. 2005. Preparation and catalytic property study of a novel kind of suspended photocatalyst of TiO<sub>2</sub>-activated carbon immobilized on silicone rubber film.*Mater. Chem. Phys.* 92:604-608.
- Gaya, U.I., and A.H. Abdullah. 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *J. Photochem. Photobiol.C: Photochem. Rev.* 9:1-12.
- Choi, W., A. Termin., and M.R. Hoffmann. 1994. The role of metal-ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub> - correlation between photoreactivity and charge-carrier recombination dynamics. *J. Phys. Chem. B.* 98:13669–13679.

- Chiker, F., J.P. Nogier, F. Launay, and J.L. Bonardet. 2003. New Ti-SBA mesoporous solids functionalized under gas phase conditions: characterisation and application to selective oxidation of alkenes. *Appl. Catal. A: Gen.* 243:309-321.
- Gumy, D., A.G. Rincon, R. Hajdu, and C. Pulgarin. 2006. Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO<sub>2</sub> catalysts study. *Sol. Energy.* 80:1376-1381.
- Gupta, V.K., I. Ali., and V.K. Saini. 2007. Adsorption studies on the removal of Vertigo Blue 49 and Orange DNA13 from aqueous solutions using carbon slurry developed from a waste material. *J. Colloid. Interface. Sci.* 315:87-93.
- Ghows, N., and M.H. Entezari. 2011. Fast and easy synthesis of core-shell nanocrystal (CdS/TiO<sub>2</sub>) at low temperature by micro-emulsion under ultrasound. *Ultrason. Sonochem.* 18:629-634.
- Hanque, M.M., and M. Muneer. 2007. Photodegradation of norfloxacin in aqueous suspensions of titanium dioxide. *J. Hazard. Mater.* 145:51-57.
- Herrmann, J.M. 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal.Today.* 53:115-129.
- Henglein, A. 1989. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chem. Rev.* 89:1861-1873.
- Ho, Y.S., T.H. Chiang., and Y.M. Hsueh. 2005. Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent. *Process.Biochem.* 40:119-124.
- Hoffmann, M.R., S.T. Martin, W. Choi., and D.W. Bahnemann. 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem.Rev.* 95:69-96.
- Houas, A., H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M.Herrmann. 2001. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Appl. Catal. B: Environ.* 31:145-157.
- Huang, Y., Y. Cai, D. Qiao., and H. Liu. 2011. Morphology-controllable synthesis and characterization of CeO<sub>2</sub> nanocrystals. *Particuology.* 9:170-173.
- Huang, C.-H., K.-P.Chang, H.-D.Ou, Y.-C.Chiang, E.-E. Chang., and C.-F.Wang. 2011. Characterization and application of Ti-containing mesoporous silica for dye removal with synergistic effect of coupled adsorption and photocatalytic oxidation. *J. Hazard.Mater.* 186:1174-1182.

- Huang, M., C. Xu, Z. Wu, Y. Huang, J. Lin., and J. Wu. 2008. Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO<sub>2</sub> loaded on natural zeolite. *Dyes. Pigm.* 77: 327–334.
- Hutter, R., T. Mallat., and A. Baiker. 1995. Titania Silica Mixed Oxides: II. Catalytic Behavior in Olefin Epoxidation. *J. Catal.* 153:177-189.
- INEGI, Instituto Nacional de Geografía e Informática. 2010.
- Jímenez, Cisneros Blanca Estela. 2001. La contaminación Ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada. Editorial Limusa pp. 33.
- Juang, R.S., R.L. Tseng., and F.C. Wu. 1996. Use of chitin and chitosan in lobster shell wastes for colour removal from aqueous solutions. *J. Environ. Sci. Health. Part. A.* 31:325-338.
- Jung, K., and S.B. Park. 2004. Photoactivity of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> mixed oxides prepared by sol–gel method. *Mater. Lett.* 58:2897-2900.
- Jung, K.Y., and S.B. Park. 1999. Anatase-phase titania: preparation by embedding silica and photocatalytic activity for the decomposition of trichloroethylene. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 127:117-122.
- Jyothi, D., P.A. Deshpande, B.R. Venegopal, S. Chandrasekaran., and G. Madras. 2012. Transition metal oxide loaded MCM catalysts for photocatalytic degradation of dyes. *J. Chem. Sci.* 124: 385–393.
- Kabra, K., R. Chaudhary, R.L. Sawhney. 2004. Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43:7683-7696.
- Kaneco, S., K. Itoh, H. Katsumata, T. Suzuki., and K. Ohta. 2009. Titanium dioxide mediated solar photocatalytic degradation of thiram in aqueous solution: kinetics and mineralization. *Chem. Eng. J.* 148:50-56.
- Karunakaran, C., and S. Senthilvelan. 2005. Photooxidation of aniline on alumina with sunlight and artificial UV light. *Catal. Comm.* 6:159-165.
- Kelly, A.R. 2009. Tratamiento de aguas residuales en Latinoamérica Identificación del problema.
- Kemmitt, T., N.I. Al-Salim, M.R. Waterland, A. Markwitz, V.J. Kennedy. 2004. Photocatalytic titania coatings *Current. Appl. Phys.* 4:189-192.

- Klein, S., B.M. Werckhuysen, J.A. Martens, W.F. Maier., and P.A. Jacobs. 1996. Homogeneity of Titania-Silica Mixed Oxides: On UV-DRS Studies as a Function of Titania Content, *J. Catal.* 163:489-491.
- Kim, T.W., R. Ryoo, M. Kruk, K.P. Gierszal, M. Jaroniec, S. Kamiya, O. Terasaki, J. 2004. Tailoring the Pore Structure of SBA-16 Silica Molecular Sieve through the Use of Copolymer Blends and Control of Synthesis Temperature and Time. *Phys. Chem. B.*108:11480-11489.
- Kim, S.-Y., T.-H.Lim, T.-S.Chang., and C.-H. Shin. 2007. Photocatalysis of methylene blue on titanium dioxide nanoparticles synthesized by modified sol-hydrothermal process of  $\text{TiCl}_4$ . *Catal.Lett.*117:3-4.
- Kogo, K., H. Yoneyama., and H.J. Tamura. 1980. Photocatalytic oxidation of cyanide on platinized titanium dioxide. *Phys. Chem.* 84:1705-1710.
- Kosmulski, M. 2006. pH-Dependent surface charging and points of zero charge III. Update. *J. Colloid. Interface. Sci.* 298:730-741.
- Konstantinou, J. K., V.A. Sakas., and T.A. Albanis. 2002. Photocatalytic degradation of propachlor in aqueous  $\text{TiO}_2$  suspensions. Determination of the reaction pathways and identification of intermediate products by various analytical methods.*Water. Res.* 36:2733-2742.
- Kraeutler, B., and J. Bard Allen. 1978. Heterogeneous photocatalytic preparation of supported catalysts. Photodeposition of platinum on titanium dioxide powder and other substrates. *J. Am. Chem. Soc.* 100:4317-4318.
- Kruk, M., Jaroniec M, Ko CH., and Ryoo R. 2000. Characterization of the porous structure of SBA-15, *Chem. Mater.* 12:1961-1968.
- Krysa.J., M. Keppert, J. Jirkovsky, V. Stengl., and J. Subrt. 2004. The effect of thermal treatment on the properties of  $\text{TiO}_2$  photocatalyst. *Mater. Chem. Phys.* 86:333-339.
- Kryukova, G.N., G.A. Zenkovetes, A.A. Shutilov, M. Wilde, K. Gunther, D. Fasslerand., and K. Richter. 2006. Structural peculiarities of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Pt/TiO}_2$  catalysts for the photocatalytic oxidation of aqueous solution of Acid Orange 7 Dye upon ultraviolet light.*Appl. Catal. B: Environ.* 71:169-176.
- Lachheb, H., O. Ahmed, A. Houas., and J.P. Nogier. 2011. Photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$ -SBA-15 under UV and visible light. *J. Photoch. Photobio. A: Chem.* 226:1-8.
- La Jornada, México D.F. Miércoles 6 de Febrero de 2002.

- Landau, M.V., L. Vradman., and X. Wang, L. Titelman.2005. High loading TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> nanocrystals ensembles inside the mesopores of SBA-15: preparation, texture and stability. *Microp.Mesop.Mater.* 78:117-129.
- Lee, B.-Y., S.-H.Park, M. Kang, S.-C.Lee, S.-J.Choung. 2003. *Appl. Catal A: Gen.* 253:15.
- Ling, C.M., A. Rahman Mohamed., and S. Bhatia.2005.Photodegradation Kinetics of Phenol and Methylene Blue Dye Present in Water Stream Over Immobilized Film TiO<sub>2</sub> Catalyst, *AJChE.* 5:131-139.
- Li, Y.Z., and S.J. Kim. 2005. Synthesis and Characterization of Nano titania Particles Embedded in Mesoporous Silica with Both High Photocatalytic Activity and Adsorption Capability. *J. Phys. Chem. B.* 109:12309-12315.
- Li, M., Z. Feng, G. Xiong, P. Ying, Q. Xin., and Ca. Li, Phase Transformation in the Surface Region of Zirconia Detected by UV Raman Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 8107-8111.
- Liu, S. J.-H. Yang., and J.-H. Choy, Microporous SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanosols pillared montmorillonitefor photocatalytic decomposition of methyl orange, *J. Photochem.Photobiol. A: Chem.* 179: 75–80.
- Li, Z., B. Hou, Y. Xu, D. Wu., Y. Sun. 2005. Studies of Fe-doped SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> compositenanoparticles prepared by sol-gel-hydrothermalmethod.*J.Mater. Sci.* 40:3939-3943.
- Maira A. J., K.L. Yeung, J. Soria, J.M. Coronado, C. Belver, C. Lee., and V. Augugliaro. 2001.Gas-phase photo-oxidation of toluene using nanometer-size TiO<sub>2</sub> catalysts.*Appl. Catal.B: Environ.* 29:327-336.
- Malato, S., P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak. 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catal.Today.* 147:1-59.
- Messina,P.V., and P.C. Schultz. 2006. Adsorption of reactive dyes on titania–silica mesoporous materials. *J. Colloid. Interface Sci.* 299:305-320.
- Macedo, L.C., D.A.M. Zaia, G.J. Moore., and H. Santana. 2007. Degradation of leather dye on TiO<sub>2</sub>: a study of applied experimental parameters on photoelectrocatalysis. *J. Photochem.Photobiol.A.* 185:86-93.
- Mansoori, G.A., T. Rohani Bastami, A. Ahmadpour, Z. Eshaghi, in “Annual Review of Nano Research”, Vol. 2, Chap. 2. (2008) 1-73.

- Mills, A., and S. Le Hunte. 1997. An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A.* 108:1-35.
- Mohammadi, M. R., M.C. Cordero-Cabrera, D.J. Fray., and M. Ghorbani. 2006. Preparation of High Surface Area Titania (TiO<sub>2</sub>) Films and Powders using Particulate Sol-Gel Route Aided by Polymeric Fugitive Agents. *Sens.Actuat. B.* 120:86-95.
- Mohamed, R.M, I. A. Mkhaliid, E. S. Baeissa, and M. A. Al-Rayyani. 2012. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Fe/ZnO/SiO<sub>2</sub> Nanoparticles under Visiblelight. *Journal of Nanotechnology.* 1-5.
- Trukhan, N.N., A.A. Panchenko., and E. Roduner. 2005. FTIR Spectroscopic Study of Titanium-Containing Mesoporous Silicate Materials. *Langmuir.* 21:10545-10554.
- Nolan, N.T., M.K. Seery., and S.C. Pillai. 2009. Spectroscopic Investigation of the Anatase-to-Rutile Transformation of Sol-Gel-Synthesized TiO<sub>2</sub> Photocatalysts. *J. Phys. Chem. C.* 113:16151–16157.
- Norma Oficial Mexicana NOM-065-ECOL-1994.
- Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994.
- Nakata, K., and A. Fujishima. 2012. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. *J. Photoch. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 13:169–189.
- Newalkar, B.L., J. Olanrewaju., and S. Komarneni. 2001. Direct Synthesis of Titanium-Substituted Mesoporous SBA-15 Molecular Sieve under Microwave-Hydrothermal Conditions. *Chem. Mater.* 13:552-557.
- Ohtani, B., H. Osaki, S. Nishimoto., and T. Kagiya. 1986. A novel photocatalytic process of amine N-alkylation by platinized semiconductor particles suspended in alcohols. *J. Am. Chem. Soc.* 108:308-310.
- Ochiai, T., and A. Fujishima. 2012. Photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> photocatalyst and its applications for environmental purification. *J. Photochem. Photobiol.C. Photochem. Rev. Article Press.*
- Orefice, L.R., and W.L. Vasconcelos. 1997. Sol-Gel transition and structural evolution on multicomponent gels derived from the alumina-silica system, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 9:239-249.
- Ozkan, S., M.W. Kumthekar., and G. Karakas. 1998. Characterization and temperature-programmed studies over Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts for NO reduction with methane, *Catal. Today.* 40:3-14.

- Pagga, U., and D. Braun. 1986. The degradation of dye stuffs: part II. Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*.15:479-491.
- Papp, J., S. Soled, K. Dwight., and A. Wold. 1994. Surface Acidity and Photocatalytic Activity of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ , and  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  Photocatalysts. *Chem. Mater*.6:496-500.
- Pawelec, B., S. Damyanova, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, I. Sobrados, J. Sanz., and L. Petrov. 2004. HDS of dibenzithiophene over polyphosphates supported on mesoporous silica. *J. Catal.* 223:86-97
- Parkodi, K., and D.S. Arokiamary. 2007. Improved Photocatalytic Activity and Characterization of Mixed  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  Materials. *Mater.Character.* 58:495-503.
- Pelaez, M., T.N. Nolan, S.C Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J. W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Sheaf, M.H. Entezari., and D.D. Dionysiou, 2012. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Appl.Catal.B: Environ.*125: 331–349.
- ONU, Organización de las Naciones Unidas, 2005.
- PNUMA. 2000. *Perspectivas del Medio Ambiente Mundial 2000*. Editorial Mundi-Prensa.
- Peza-Ledesma, C.L., L. Escamilla-Perea, R. Nava, B. Pawelec., and J.L.G. Fierro. 2010. Supported gold catalysts in SBA-15 modified with  $\text{TiO}_2$  for oxidation of carbon monoxide. *Appl. Catal. A: Gen.* 375:37-48.
- Qamar.M., M. Munner., and D. Bahneman. 2006. Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide. *J. Environ. Manage.* 80:99-106.
- Rafatullah, M., O. Sulaiman, R. Hashim., and A. Ahmad. 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *J. Hazard. Mater.*177: 70–80.
- Reife,A.1993.Dyes, environmental chemistry, Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology (4th ed.), John Wiley & Sons, Washington. p.753.
- Sasirekha, N., S.J.S. Basha., and K. Shanthi. 2006. Photocatalytic performance of Ru doped anatase mounted on silica for reduction of carbon dioxide. *Appl. Catal. B: Environ.* 62:169-180.

- Sato, S., and J.M. White. 1980. Photoassisted Water-Gas Shift Reaction over Platinized TiO<sub>2</sub> Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* 102:7206-7210.
- Saquib, M., and M. Munner. 2003. TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. *Dyes.Pigm.* 13:37-49.
- Saquiba, M., M.A. Tariqa, M. Faisala., and M. Muneer. 2008. Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Desalination* 219:301–311.
- Sahu, D.R., L.Y. Hong, S.-C.Wang, J.-L.Huang. 2009. Synthesis, analysis and characterization of ordered mesoporous TiO<sub>2</sub>/SBA-15 matrix: Effect of calcination temperature. *Micropor.Mesopor.Mater.* 117:640-649.
- Shan, Z., E. Gianotti, J.C. Jansen, J.A. Peters, L. Marchese., and T. Maschmeyer. 2001. One-step Synthesis of a Highly Active Mesoporous Titanium-containing Silica Using a Bi-Functional Templating, *Chem.Eur. J.* 7:1437-1443.
- Senthilnathan M,D.P. Ho, S. Vigneswaran, H.H. Ngo., and H.K. Shon. 2010. Visible light responsive ruthenium-doped titanium dioxide for the removal of metsulfuron-methyl herbicide in aqueous phase, *Separ.Purif. Technol.* 75: 415-419.
- Serpone. N., G. Sauv, R. Koch, H. Tairi, P. Pichat, P. Piccinini, E. Pelizzetti., and H. Hisao. 1996. Standardization protocol of process efficiencies and activation parameters in heterogeneous photocatalysis: relative photonic efficiencies ζ<sub>r</sub>. *J. Photochem. Photobiol.A.* 94:191-203.
- Serpone N. 1997. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A.* 104:1-12.
- Selvam, P., and S.K. Mohapatra. 2004. Synthesis, characterization and catalytic properties of mesoporous TiHMA molecular sieves: selective oxidation of cycloalkanes. *Micropor.Mesopor.Mater.* 73:137-149.
- Sing, K.S.W., D.H. Everett, R.A.W. Haul, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska. 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 57:603-619.
- SEMARNAT, Compendio de Estadísticas Ambientales. 2012, Glosario.
- Shore., J. 1996. Advances in direct dyes, *Indian. J. Fibre. Text. Res.* 21:1-29.

- Sun, J., X.Wang, J. Sun, R. Sun, S. Sun., and L. Qiao. 2006. Photocatalytic degradation and kinetics of Orange G using nano-sized Sn(IV)/TiO<sub>2</sub>/AC photocatalyst. *J. Mol. Catal. A.* 260:241-246.
- Sun, D.H., Z.M. Liu, J. He, B.X. Han, J.L. Zhang., and Y. Huang. 2005. Surface sol-gel modification of mesoporous silica molecular sieve SBA-15 with TiO<sub>2</sub> in supercritical CO<sub>2</sub>. *Microp.Mesop.Mater.* 80:165-173.
- Song, X., X. Wang, X. Gui, Z. Pan, A. Xie, Y. Huang., and Y. Shen. 2011. Fabrication and Characterizations of MesoporousTiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Composite with High Photocatalytic ActivityUsing a New Gemini Surfactant. *Russian Journal of Physical Chemistry A.* 85:2033-2037.
- Stylidi, M., D.I. Kondarides., and X.E. Verykios. 2004. Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *Appl. Catal. B: Environ.* 47:189-201.
- Tanev, P.T., M. Chibwe., and T.J. Pinnavaia. 1994.Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds. *Nature.*368:321-323.
- Tachikawa, T., M. Fujitsuka., and T. Majima. 2007. Mechanistic Insight into the TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Reactions: Design of New Photocatalysts. *J. Phys. Chem. C.* 111: 5259–5275.
- Tchobanoglus, G., F.I. Burton., and H.D. Stensel. 2002. Waste water engineering: Treatment and reuse.Metcalt & Eddy.McGraw Hill Higher Education 4ta Edition.
- Timofeeva, M.N., S.H. Jung, Y.K. Hwang, D.K. Kim, V.N. Panchenko, M.S. Melgunov, Yu.A. Chesalov., and J.S. Chang. 2007. Ce-silica mesoporous SBA-15 type materials for oxidative catalysis: Synthesis, characterization, and catalytic application. *Appl. Catal. A: Gen.* 317:1-10.
- Tuel, A., and L.G. Hubert-Pfalzgraf, 2003. Nanometric monodispersed titanium oxide particles on mesoporous silica: synthesis, characterization, and catalytic activity in oxidation reactions in the liquid phase. *J. Catal.* 217:343-353.
- Turchi, C.S., and D.F. Ollis.1990.Photocatalytic Reactor Design - an Example of Mass-Transfer Limitations with an Immobilized Catalyst, *J. Catal.* 22:178-192.
- Tsui, L.S., W.R. Roy., and M.A. Cole. 2003. Removal of dissolved textile dyes from wastewater by a compost sorbent. *Color. Technol.* 119:14-18.

- Wagner, C.D., W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder., and G.E. Muilenberg, 632 Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin Elmer 633 Corp., 1979.
- Weisburger, JH. 2002. Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health. *Mutat. Res.* 506-507:9-20.
- Wang, Y., Y. Huang, W. Ho, L. Zhang, Z. Zou., and S. Lee. 2009. Biomolecule-controlled hydrothermal synthesis of C–N–S-tridoped TiO<sub>2</sub> nanocrystalline photocatalysts for NO removal under simulated solar light irradiation. *J. Hazard. Mater.* 169:77–87.
- Wei, L., C. Shifu, Z. Wei, and Z. Sujuan. 2009. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase. *J. Hazard. Mater.* 164:154-160.
- Wetchaku, K., and S. Phanichphant. 2008. Effect of Ru on Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle. *J. Microsc.Soc. Thai.* 22:11-14.
- Wilke, K., and H.D. Breuer. 1999. The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania. *J. Photochem. Photobiol. A.* 121:49-53.
- Wisitsoraat, A., A. Tuantranont, E. Comini, G. Sberveglieri., and W. Wlodarski. 2009. Characterization of n-type and p-type semiconductor gas sensors based on NiO<sub>x</sub> doped TiO<sub>2</sub> thin films. *Thin.Solid.Films.* 517: 2775–2780.
- Wu, L., J.C. Yu, X.C. Wang, L.Z. Zhang., and J.G. Yu. 2005. Characterization of mesoporous nanocrystalline TiO<sub>2</sub> photocatalysts synthesized via a sol-solvothermal process at a low temperature *J. Solid. State. Chem.* 178: 321-328.
- Vadivelan, V., and K. Vasanth Kumar. 2005. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *J. Colloid. Interface. Sci.* 286:90-100.
- Vayssilov, G.N. 1997. Structural and Physico-Chemical Features of Titanium Silicalites" *Catalysis Reviews. Catal. Rev. Sci. Eng.* 39:209-251.
- Van Deer Voort, P., M. Benjelloun., and E.F. Vansant. 2002, Rationalization of the Synthesis of SBA-16: Controlling the Micro- and Mesoporosity. *J. Phys. Chem. B.* 10:9027-9032.
- Valente, J. P., P.M. Padilha., and A.O. Florentino. 2006. Studies on the adsorption and kinetics of degradation of a model compound for heterogeneous photocatalysis onto TiO<sub>2</sub>. *Chemosphere.* 64:1128-1133.

- Yang, H.C., H.Y. Lin, Y.S. Chien, J.C.S. Wu., and H.H. Wu. 2009. Mesoporous TiO<sub>2</sub>/SBA-15, and Cu/TiO<sub>2</sub>/SBA-15 Composite Photocatalysts for Photoreduction of CO<sub>2</sub> to Methanol. *Catal.Lett.* 131: 381-387.
- Yang H., Y. Deng., and C. Du. 2009. Synthesis and optical properties of mesoporous MCM-41 containing doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 339:111–117
- Yanagisawa, K., and J. Owenstone. 1999. Crystallization of Anatase from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique: Effects of Starting Material and Temperature. *J. Phys. Chem. B.* 103:7781-7787.
- Zhao, D., J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka., and G.D. Stucky. 1998a. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 angstrom Pores. *Science.* 279:548-552
- Zhao, D., Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka., and G.D. Stucky. 1998. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *J. Am. Chem. Soc.* 120:6024-6036.
- Zhang, R., A. A. Elzatahry, S.S. Al-Deyab., and D. Zhao. 2012. Mesoporous titania: From synthesis to application. *Nano Today.* Article in Press.
- Zollinger., H. 1987. *Colour chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*, VCH Publishers, New York.
- Zou, L., Y. Luo, M. Hooper., and E. Hub. 2006. Removal of VOCs by photocatalysis process using adsorption enhanced TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst. *Chem. Eng. Process.* 45:959-964.