



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“EFECTO DEL MEDIO DE PREPARACIÓN Y DEL DOPAJE
EN LA ESTRUCTURA Y EN LA ACTIVIDAD
FOTOCATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE
TITANIO”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

PRESENTA

GERARDO ORTIZ UGALDE

DIRIGIDA POR

Dr. OSCAR IVÁN ARILLO FLORES

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2019.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTAD DE QUÍMICA

**“EFECTO DEL MEDIO DE PREPARACIÓN Y DEL
DOPAJE EN LA ESTRUCTURA Y EN LA
ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE
DIÓXIDO DE TITANIO”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

PRESENTA

GERARDO ORTIZ UGALDE

DIRIGIDA POR

Dr. OSCAR IVÁN ARILLO FLORES

SINODALES

Dr. OSCAR IVÁN ARILLO FLORES
DIRECTOR

Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ
SINODAL

Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ
SINODAL

Dr. JOSÉ ALONSO LÓPEZ MIRANDA
SINODAL

Mayén Hdez. S.A.

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
RESUMEN	
AGRADECIMIENTOS	
1. ANTECEDENTES	1
1.1. Mecanismo de fotocatalisis	2
1.2. Estructura y reactividad del dióxido de titanio	3
1.3. Química de superficie de cristales fase anatasa	4
1.4. Nanopartículas con alto porcentaje de caras (001)	6
1.5. Introducción de agentes dopantes en anatasa	7
1.6. Dopaje con azufre de anatasa	8
1.7. Introducción a la química computacional	9
1.8. Métodos Ab Initio	10
1.9. Modelo de partícula independiente	10
1.10. Método Hartree Fock	11
1.11. Teoría de funcionales de la densidad	12
1.12. Método de campo autoconsistente de Kohn-Sham	13
1.13. Métodos semi-empíricos	14
1.14. Introducción al programa SIESTA	14
1.15. Aproximaciones básicas en SIESTA	15
1.16. Funciones base en SIESTA	17
1.17. Elementos de matriz en SIESTA	18
2. OBJETIVOS	20
2.1 General	20
2.2 Específicos	20
3. METODOLOGÍA	21

3.1. Cálculos computacionales de la red de anatasa con diferente grado de dopaje	21
3.2. Cálculos computacionales del agregado molecular	21
3.3. Materiales	24
3.4. Reactivos	24
3.5. Equipo	25
3.6. Método experimental	25
3.6.1. Obtención de nanopartículas por sol-gel	25
3.6.2. Desempeño fotocatalítico y caracterización de nanopartículas obtenidas	26
4. RESULTADOS	28
4.1. Nanopartículas sintetizadas con diferente relación agua-ácido fluorhídrico	28
4.2. Síntesis de nanopartículas con alto grado de azufre y diferente tipo de alcohol	30
4.3. Cálculos computacionales de la red de anatasa con diferentes grados de dopaje	38
4.4. Cálculos computacionales del agregado molecular	46
4.5. Nanopartículas dopadas con azufre y prueba de eficiencia fotocatalítica con radiación visible	64
5. DISCUSIÓN	74
5.1. Nanopartículas sintetizadas con diferente relación agua-ácido fluorhídrico	74
5.2. Síntesis de nanopartículas con alto grado de azufre y diferente tipo de alcohol	75
5.3. Cálculos computacionales de la red de anatasa con diferentes grados de dopaje	77
5.4. Cálculos computacionales del agregado molecular	78
5.5. Nanopartículas dopadas con azufre y prueba de eficiencia fotocatalítica con radiación visible	83

6. CONCLUSIONES	90
7. REFERENCIAS	92
ANEXOS	97

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Aplicaciones de dióxido de titanio en diferentes áreas	1
2	Relaciones molares de síntesis con variación de ácido fluorhídrico y agua	28
3	Relaciones molares de síntesis con variación de tipo de alcohol y cantidad de disulfuro de titanio	30
4	Distancias promedio azufre-titanio y titanio-titanio para diferentes estructuras optimizadas	40
5	Estructura, densidad de estados y transiciones electrónicas calculadas para el sistema celda modelo con un azufre	43
6	Estructura, densidad de estados y transiciones electrónicas calculadas para el sistema celda modelo con dos azufres	44
7	Estructura, densidad de estados y transiciones electrónicas calculadas para el sistema celda modelo con cuatro azufres	45
8	Nomenclatura de parámetros geométricos seleccionados del sistema azul de metileno- superficie modelo	47
9	Valores de parámetros geométricos de estructuras optimizadas del sistema azul de metileno-superficie modelo	48
10	Energías de estabilización con diferentes funcionales para el agregado molecular	50
11	Nomenclatura y descripción complementaria para el agregado molecular con transferencia de protón	52
12	Distancias y ángulos obtenidos para optimizaciones del agregado molecular con protón transferido	53
13	Energías de estabilización con diferentes funcionales para el agregado molecular con protón transferido	55
14	Transferencia de carga para sistema previo a la transferencia de protón y posterior a la transferencia de protón	62

15	Comparación de la transferencia de carga de distintos funcionales respecto a PBE	63
16	Relaciones molares de síntesis en isopropanol con diferente cantidad de disulfuro de titanio	64
17	Tamaño de cristal para nanopartículas con 5% y 10% de disulfuro de titanio	70
18	Porcentajes de variación de estructura con hidrógeno transferido con respecto a sin hidrógeno transferido	79
19	Comparación de energías de estabilización entre sistema sin hidrógeno transferido y con hidrógeno transferido	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figuras		Página
1	Mecanismo de fotocatalisis	2
2	Diferentes polimorfos del dióxido de titanio	3
3	Construcción de Wulff para cristal de anatasa	5
4	Morfología obtenida por Barnard y Curtiss	6
5	Efecto de diferentes adsorbatos en estabilización de cara (001) y en la razón de caras (001) respecto a otras	7
6	Ejemplo de superficie de energía potencial en 3 dimensiones	16
7	Superficie modelo inicial empleada para cálculos de optimización vista superior (lado izquierdo) y lateral (lado derecho)	22
8	Vista lateral (a) y superior (b) del agregado molecular empleado para modelar la adsorción	23
9	Sistema empleado para probar la eficiencia fotocatalítica de las nanopartículas	26
10	Gráficas de eficiencia fotocatalítica bajo radiación UV para muestras con relaciones variables agua-ácido	29
11	Gráficas de desempeño fotocatalítico bajo radiación UV para muestras con diferente tipo de alcohol y cantidad de disulfuro de titanio	31
12	Resultados de difracción de Rayos X para muestras sintetizadas y comparación con referencia de disulfuro de titanio	33
13	Resultados de difracción de Rayos X para muestras sintetizadas y comparación con referencia de anatasa	33
14	Difractogramas para mitad del valor más alto de intensidad y ángulo correspondiente al plano (101) para la anatasa	34

15	Resultados de espectroscopía Raman para muestras sintetizadas en etanol (a) y en isopropanol (b) y comparación con referencia de anatasa	35
16	Resultados de espectroscopía Raman para muestras sintetizadas en etanol (a) y en isopropanol (b) y comparación con referencia de disulfuro de titanio	36
17	Imágenes de TEM para muestras B1E50 (a), B2I50 (b) y B3E100 (c)	37
18	Diferentes estructuras, grados y posiciones de dopaje para la red de anatasa	39
19	Comparación entre estructura inicial del agregado molecular (a) con respecto a estructura optimizada con AM05 (b)	49
20	Estructura inicial del agregado molecular con hidrógeno transferido vista lateral (a) y superior (b)	51
21	Definición de distancias hidrógeno de metilo-oxígeno hacia el agregado molecular con protón transferido. Vista frontal (a) y trasera (b)	53
22	Estructura final optimizada con PBEsol para el agregado molecular con protón transferido. Vista lateral (a), frontal (b) y superior (c)	55
23	Gráficos de densidad de estados para azul de metileno (a), clúster (b), estructura previa a transferencia de protón (c) y con protón transferido (d)	57
24	Etiqueta, carga parcial y diferencia de carga para azul de metileno (a) y clúster (b) en el sistema de interacción azul de metileno-clúster	59
25	Etiqueta, carga parcial y diferencia de carga para azul de metileno (a) y clúster (b) en el sistema con migración de protón	61
26	Prueba de desempeño fotocatalítico bajo radiación UV para muestras IP80, IP90 e IP95	65

27	Gráfica de eficiencia fotocatalítica para muestras bajo intermitencia de radiación visible-UV	66
28	Rapidez de degradación del azul de metileno para las diferentes etapas de fotocatálisis	67
29	Difractogramas para muestras IP90 e IP95 y su comparación con referencia de disulfuro de titanio	69
30	Difractogramas para muestras IP90 e IP95 y su comparación con referencia de anatasa	69
31	Resultados de espectroscopía Raman y comparación con referencia de anatasa para muestras IP90 e IP95	71
32	Imágenes obtenidas con TEM para muestras IP90 (a y c) e IP95 (b y d)	72
33	Sistema modelo de anatasa (a) con señalización del plano (101) y resultados de optimización para 1(b) 2(c) y 4(d) azufres	86
34	Esquema de modos vibracionales activos en Raman para anatasa	87

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron nanopartículas de dióxido de titanio en fase anatasa dopadas con azufre por el método sol-gel asistido por ultrasonido. El azufre se incorporó a las nanopartículas utilizando disulfuro de titanio como precursor con el propósito de reducir el ancho de banda de energía prohibida que posee la anatasa. Las nanopartículas sintetizadas mostraron actividad fotocatalítica al degradar azul de metileno bajo radiación ultravioleta así como en el espectro visible (~460nm). Esta absorción concuerda con la reducción de la brecha energética predicha (28–42%) mediante cálculos computacionales a partir de la teoría de funcionales de la densidad. Los resultados de caracterización indicaron que a mayor proporción de disulfuro de titanio empleado en la síntesis se obtuvieron nanopartículas con formas más irregulares y de mayor grado de distorsión estructural respecto a la anatasa pura. La misma tendencia se encontró en las estructuras optimizadas computacionalmente las cuales exhibieron un incremento de 50–94% en la distancia entre las capas de átomos de titanio conforme se aumentó el número de átomos de azufre en la celda. Además de la degradación del azul de metileno se observó su adsorción, la descripción de éste fenómeno se realizó por medio de la estimación de la energía de interacción entre la molécula de azul de metileno y el azufre superficial (82–102 kcal/mol), valor que corresponde a radiación ultravioleta requerida para su desorción.

Agradecimientos

Gracias a mi familia por ser la principal promotora de mis sueños, por cada día confiar y creer en mí y en mis expectativas. Gracias a ellos por siempre desear y anhelar lo mejor para mi vida.

Gracias de corazón a mi tutor, el doctor Óscar Arillo, por su paciencia, motivación, criterio y aliento. Ha sido un privilegio contar con su guía y con su apoyo.

Gracias a mis sinodales, los doctores Alonso López, Sandra Mayén y José Santos por su apoyo incondicional en el desarrollo del presente trabajo. Sin ellos, esto no hubiera sido posible.

Gracias al doctor Aldo Amaro, por su gran apoyo durante la realización de este proyecto. Su ayuda fue esencial para la culminación de de este proyecto.

Gracias a mis amigos por su aliento y su confianza en mí durante todo este proceso.

Los autores agradecen al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México perteneciente a la red de laboratorios nacionales CONACYT, por los recursos computacionales, el apoyo y la asistencia técnica.

Agradecimiento a Ma. Lourdes Palma Tirado de la Unidad de Microscopía del Instituto de Neurobiología-UNAM, Campus Juriquilla, por el apoyo técnico en los análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión.

Para la realización de este trabajo se contó con el apoyo de Luis Aguilar, Alejandro de León, Carlos S. Flores y Jair García del Laboratorio Nacional de Visualización Científica Avanzada.

1. ANTECEDENTES

Desde que comenzó a producirse de manera comercial a principios del siglo XX, el dióxido de titanio ha tenido una gran cantidad de aplicaciones como pigmento, uso en protectores solares, pinturas, pasta dental, entre otros (Chen y Mao, 2007; Khataee y Mansoori, 2012).

En 1972, Fujishima y Honda reportaron el rompimiento fotocatalítico de agua empleando un electrodo de dióxido de titanio. A partir de ese momento, se comenzaron a utilizar las propiedades fotocatalíticas de ciertos materiales para convertir energía solar en energía química, ya sea para oxidar o reducir materiales y obtener así, hidrógeno, hidrocarburos u otros materiales. Otra aplicación se relaciona con la remoción de contaminantes y bacterias en superficies sólidas, en agua o en aire (Nakata y Fujishima, 2012; Ochiai y Fujishima, 2012).

De todos los fotocatalizadores, el dióxido de titanio ha sido el más ampliamente estudiado debido a su gran capacidad oxidante para la descomposición de contaminantes orgánicos, superhidrofilicidad, estabilidad química, durabilidad, baja toxicidad, bajo costo y transparencia a la luz visible. El Cuadro 1 muestra algunas aplicaciones que posee el dióxido de titanio (Nakata y Fujishima, 2012; Nakata y col., 2012).

Cuadro 1. Aplicaciones de dióxido de titanio en diferentes áreas.

Área	Aplicación
Agricultura	Deodorizante y remoción de pesticidas residuales
Purificación de agua/ aire	Desinfección, eliminación de contaminantes, deodorizante
Médica	Catéter, tratamiento de cáncer y quirófano
Aplicación eléctrica	Luz fluorescente
Carreteras y caminos	Reflejante, aislante de sonido

1.1 Mecanismo de fotocatalisis

Para que el dióxido de titanio pueda realizar fotocatalisis, inicialmente debe haber una absorción de radiación ultravioleta que corresponda al valor de la brecha energética, de manera que se promueva un electrón hacia la banda de conducción. De esta forma, se crean pares electrón-hueco y aquellos que no se recombinan, pueden separarse mediante difusión hasta alcanzar la superficie.

En la interfaz, los huecos puede reaccionar con moléculas de agua adsorbidas para generar radicales hidroxilo. Las particulares características de difusión que presenta ésta especie en medios acuosos, permite la oxidación de las moléculas orgánicas presentes en la solución.

Por otro lado, los electrones que se encuentran en la banda de conducción se asocian con procesos de reducción y reaccionan típicamente con el oxígeno del medio para producir el anión radical superóxido. El mecanismo se ilustra en la Figura 1 (Nakata y Fujishima, 2012; Chen y col., 2012; Henderson, 2011).

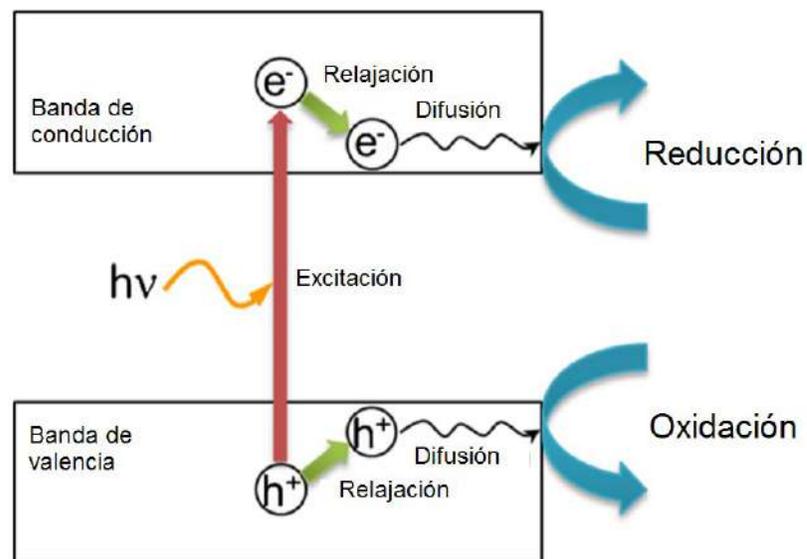


Figura 1. Mecanismo de fotocatalisis. Modificado de: (Nakata y Fujishima, 2012).

Experimentos recientes demuestran que la actividad fotocatalítica, así como otras propiedades de las nanopartículas (adsorción, reflectancia, nano-toxicidad, etc.), son dependientes del tamaño, la morfología y los defectos de la superficie (Grishina y col., 2016).

1.2 Estructura y reactividad del dióxido de titanio

En la naturaleza, el dióxido de titanio posee tres diferentes polimorfos: rutilo, anatasa y brookita. Las diferentes estructuras para anatasa (a), rutilo (b) y brookita (c) se muestran en la Figura 2, en donde las esferas de mayor tamaño representan al titanio y las de menor tamaño al oxígeno (Buchanan y Park, 1997).

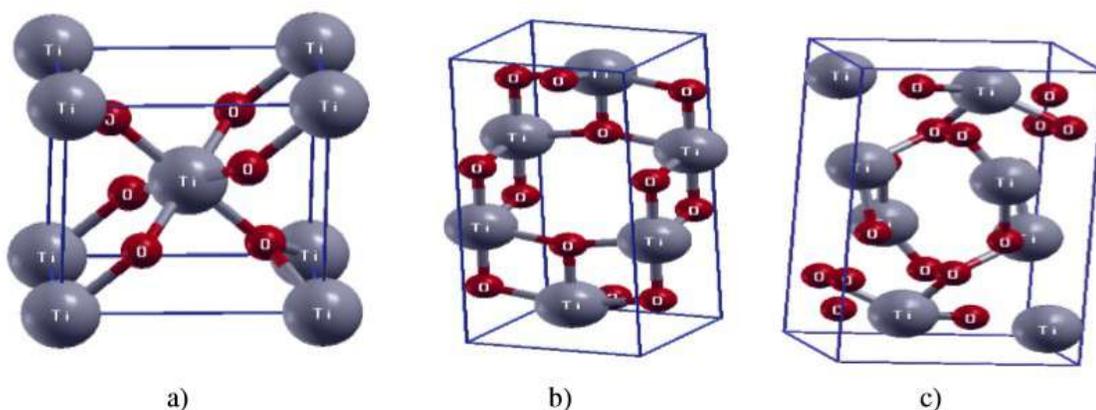


Figura 2. Diferentes polimorfos del dióxido de titanio (Pacheco y col., 2014).

Rutilo es la fase estable, mientras que anatasa y brookita son fases metaestables. Debido a la dificultad que implica la síntesis de la brookita, raramente es reportada como fotocatalizador. Generalmente, la fase anatasa ha demostrado ser más activa que las otras dos, especialmente cuando se utiliza como catalizador o fotocatalizador. No obstante, hay una gran cantidad de mecanismos físicos y factores que afectan la actividad fotocatalítica; debido a esto, existe un debate en torno a la diferencia entre la actividad fotocatalítica de anatasa, rutilo y brookita (Dozzi y Selli, 2013; Zhang y col., 2014; Suib, 2013).

1.3 Química de superficie de cristales fase anatasa

Se piensa que la estabilidad y reactividad de cristales inorgánicos se encuentra determinada por la química de su superficie, cuyo efecto en la morfología de equilibrio es crítica para la síntesis de cristales con una alta reactividad (Yang y col., 2008).

Para la mayoría de los casos, los cristales de fase anatasa presentan las superficies (101) y (001), aunque en ocasiones puede haber presencia de otras caras (Bourikas y col., 2014).

Estudios teóricos y experimentales han demostrado que las caras (001) presentes en el estado de equilibrio son especialmente reactivas. Esto se debe a la alta cantidad de átomos de titanio sub-coordinados y, probablemente en mayor medida, a que los ángulos de Ti-O-Ti en la superficie son muy grandes y generan una desestabilización en los orbitales 2p del oxígeno, aumentando así su reactividad.

De acuerdo con la construcción de Wulff, en donde la forma óptima de la superficie del cristal está dada por la minimización de la energía superficial, más del 94% de las caras formadas para la fase anatasa corresponden a la cara (101) (Dozzi y Selli, 2013; Yang y col., 2008; Diebold y col., 2003).

La Figura 3 muestra la construcción de Wulff para el dióxido de titanio en fase anatasa, que resulta en una bipirámide tetragonal truncada, exponiendo 8 trapezoides isósceles que corresponden a caras (101) y 2 cuadrados en la parte superior de cada pirámide que corresponden a las caras (001). Se definen dos parámetros geométricos A y B, en donde A corresponde a la longitud de la base mayor del trapecoide isósceles y B a la longitud de la base menor, por lo tanto la razón B/A es una medida del grado de truncamiento (Dozzi y Selli, 2013).

Las condiciones experimentales de síntesis pueden diferir de las consideradas para la construcción de Wulff en la cual se supone una temperatura de cero absoluto y vacío. Esto sugiere la posibilidad de desviaciones en la morfología de la anatasa para el cálculo teórico con respecto a los resultados experimentales.

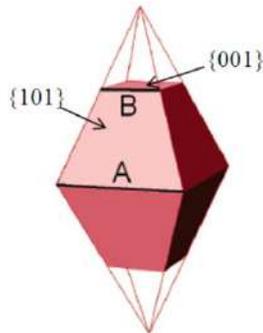


Figura 3. Construcción de Wulff para cristal de anatasa (Dozzi y Selli, 2013).

Debido a lo anterior, Barnard y Curtiss (2005) trataron de establecer un modelo termodinámico de la estructura bajo diferentes condiciones ácidas o alcalinas, utilizando cálculos de primeros principios. Los resultados se muestran en la Figura 4 (Barnard y Curtiss, 2005).

La Figura 4 muestra que hay una influencia significativa del medio en la morfología de los nanocristales de anatasa. A medida que el medio se hace más alcalino, las nanopartículas comienzan a alargarse y aparece un nuevo plano (100), pero a medida que el medio se hace más ácido, se aproxima más a la estructura de equilibrio mostrada en la Figura 3.

De igual forma, se encontró que las nanopartículas de anatasa son estabilizadas con respecto a la fase rutilo en presencia de adsorbatos con alto contenido de hidrógeno. Por lo tanto, es común que la síntesis de nanopartículas de anatasa se haga en medios ácidos (Barnard y Curtiss, 2005).

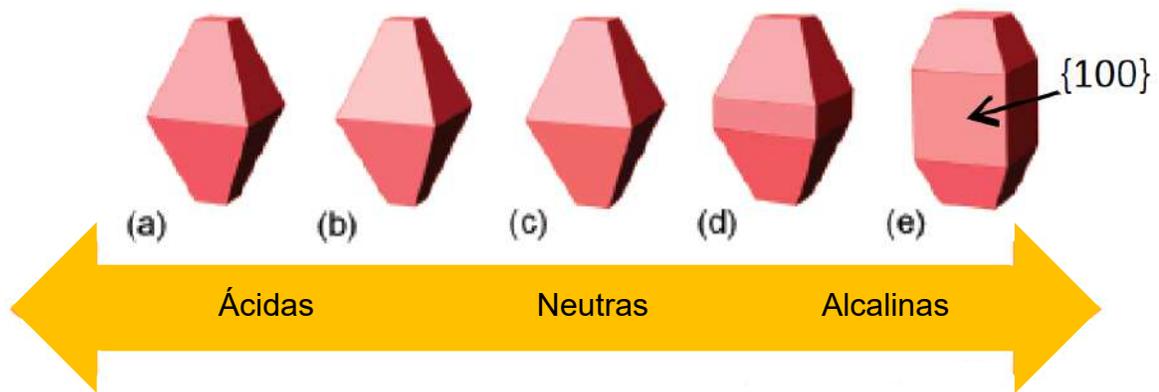


Figura 4. Morfología obtenida por Barnard y Curtiss. Modificado de: (Dozzi y Selli, 2013).

1.4 Nanopartículas con alto porcentaje de caras (001)

Como se mencionó anteriormente, de acuerdo a la construcción de Wulff, para que haya presencia de una determinada cara en la nanopartícula, debe haber una minimización en la energía superficial total; lo anterior implica que si se tienen caras con una alta energía superficial, dichas caras se formarán en menor proporción que aquellas cuya energía superficial sea menor, tal es el caso de la cara reactiva (001). No obstante, se realizaron estudios utilizando cálculos de primeros principios para observar el efecto de diferentes adsorbatos en la estabilización de las caras de la nanopartícula. Los resultados que se obtuvieron se muestran en la Figura 5 (Yang y col., 2008; Blackman, 2008; Liu y col., 2011).

En dicha figura (gráfico derecho) se observa que existe una estrecha correlación entre la razón B/A y la razón de área de caras (001) con respecto a otras caras. Así mismo, indican que el flúor como agente de terminación superficial tiene la capacidad de disminuir la energía de la superficie (γ , gráfico izquierdo) tanto de la cara (001) como de la (101). Lo anterior se ha atribuido en parte a la mayor energía de enlace que posee el F-Ti (569.0 kJ/mol) en comparación a la del enlace F-F (158.8 kJ/mol). Sin embargo, recientes trabajos teóricos han mostrado que los enlaces Ti-O en las

caras (101) se debilitan en mayor medida que en la cara (001). Esto se ha explicado a partir del potencial electrostático local que generan las dos primeras capas superficiales en las que se ha incorporado el flúor (Ma y col., 2015).

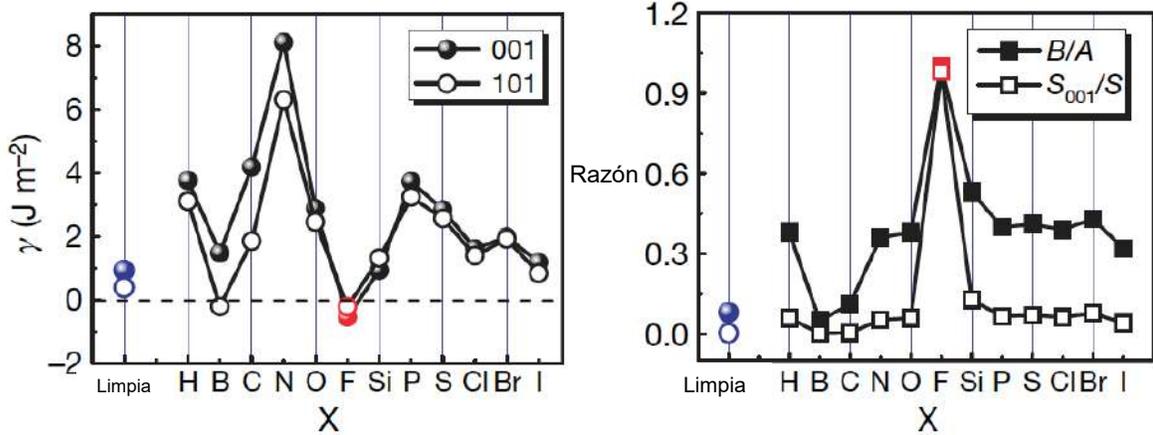


Figura 5. Efecto de diferentes adsorbatos en estabilización de cara (001) y en la razón de caras (001) respecto a otras. Modificado de: (Yang y col., 2008).

Los resultados anteriores se corroboraron de manera experimental por el mismo grupo de trabajo que realizó los cálculos, y con el método de preparación utilizado lograron sintetizar nanopartículas con aproximadamente 47% de caras (001), partiendo de tetrafloruro de titanio (TiF_4) en solución acuosa y ácido fluorhídrico (HF), en condiciones hidrotermales (Yang y col., 2008; Dozzy y Selli, 2013).

1.5 Introducción de agentes dopantes en anatasa

El dióxido de titanio posee una brecha energética alta (3.0-3.2 eV), lo que implica que únicamente puede funcionar como fotocatalizador bajo radiación ultravioleta, que constituye alrededor del 4% del total del espectro de radiación electromagnética proveniente del sol que logra llegar a la superficie terrestre (Khang y col., 2016; Liu y col., 2010; Zaleska y col., 2007).

Con el objetivo de aprovechar de una manera más eficiente el espectro solar, se busca el desarrollo de fotocatalizadores de dióxido de titanio que puedan utilizarse tanto con radiación ultravioleta como con radiación perteneciente a la región visible, la cual corresponde alrededor del 43% de la radiación que llega a la superficie terrestre. Esto se logra mediante la introducción de estados de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia, de manera que haya una reducción de la brecha energética. Una manera de lograr esto es mediante el dopado de las nanopartículas (Bingham y Daoud, 2010; Cravanzola y col., 2017).

El uso de metales como agentes dopantes o como agentes de terminación superficial ha demostrado una reducción de la brecha. No obstante, estos materiales sufren de inestabilidad térmica y además la presencia de dichos metales incrementa la cantidad de centros de recombinación resultando en una disminución en la actividad fotocatalítica (Asahi y col., 2001; Cravanzola y col., 2017).

En cambio, el dopaje con no metales (azufre, carbono, nitrógeno, boro, yodo, fósforo y flúor) ha mostrado un gran potencial para introducir estados energéticos al dióxido de titanio sin comprometer su actividad fotocatalítica. Actualmente, uno de los principales retos es tratar de controlar el dopaje y la morfología de las nanopartículas de anatasa. Sin embargo, uno de los factores que dificulta la introducción de dopantes en la estructura del dióxido de titanio es su alta cristalinidad (Cravanzola y col., 2017; Li y col., 2014; Liu y col., 2010).

1.6 Dopaje con azufre de anatasa

El azufre como agente dopante introduce una banda de absorción en la región visible que aparece desde 400 nm hasta los 550 nm. Además, se le ha relacionado con la generación de radicales hidroxilo en capas monocristalinas de anatasa (Dozzi y col., 2010).

Se han reportado diferentes formas para la obtención de nanopartículas dopadas con azufre. Algunos de estos métodos involucran la oxidación de disulfuro de titanio en

hornos mientras que otros implican un tratamiento de los precursores de las nanopartículas en atmósferas de ácido sulfhídrico a temperaturas elevadas. Estas técnicas requieren un gasto energético alto y el uso de sistemas o configuraciones intrincadas. Además, los tratamientos térmicos a altas temperaturas generalmente dan lugar a nanopartículas con un área superficial reducida y con una menor actividad fotocatalítica debido a que dichas nanopartículas comienzan a formar agregados entre sí.

Un método de síntesis económico y sencillo de implementar es sol-gel. Este método permite la preparación de polímeros inorgánicos y cerámicos a partir de una solución de precursores en estado líquido que reaccionan entre sí para formar inicialmente un sol (suspensión de partículas sólidas en un líquido) que posteriormente sufre una reacción de condensación para formar una red llamada gel (Danks y col., 2016).

Una variante del método sol-gel es la aplicación de ultrasonido durante la síntesis. El ultrasonido genera pequeñas burbujas que crecen y colapsan en el líquido. Esto permite un mejor mezclado de los precursores y además, permite la obtención de nanopartículas con una mayor área superficial (Piskin y col., 2016).

Además de los métodos descritos anteriormente, se incluyen algunos otros como hidrólisis catalizada, método hidrotermal, síntesis solvotermal, co-precipitación, y método asistido por fluidos supercríticos, entre otros (Li y col., 2014).

1.7 Introducción a la química computacional

La química computacional es una disciplina que se encarga del modelado y de la simulación numérica de sistemas como biomoléculas, fármacos, polímeros, compuestos orgánicos e inorgánicos, entre otros.

La popularidad de la química computacional ha ido creciendo a lo largo del tiempo, y además, se ha visto beneficiada debido al gran desarrollo en el software y hardware de las computadoras durante las últimas décadas.

La química computacional permite realizar cálculos cuyos resultados incluyan propiedades macroscópicas (entalpía, entropía, funciones de distribución radial, etc.) y microscópicas (enlaces químicos, orbitales moleculares, estados excitados, etc.).

El marco teórico, el detalle de descripción y las aproximaciones hechas, constituyen lo que se conoce como el nivel de teoría, el cual es una característica útil para comprender y reconocer los diferentes métodos (Ramachandran y col., 2008).

1.8 Métodos Ab Initio

El término *ab initio* proviene del latín que significa “primeros principios”. Los cálculos realizados con este método provienen únicamente de principios teóricos tales como la ecuación de Schrödinger y no hacen uso de datos obtenidos experimentalmente.

Estos métodos se pueden considerar como una aproximación mecánica cuántica debido a que normalmente emplean aproximaciones sólo de tipo matemático para la resolución de ecuaciones, así como para plantear funcionales sencillos con buena capacidad predictiva (Ramachandran y col., 2008).

Dentro de los métodos más usados se encuentran Hartree Fock y la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés, Density Functional Theory).

La desventaja de este tipo de métodos es que el número de operaciones a realizar depende exponencialmente del número de átomos en el sistema a tratar, ($O(N^4)$), por lo que el costo computacional de un sistema cercano o mayor a los 1000 átomos se vuelve difícil de afrontar en términos de capacidad de procesamiento, memoria, espacio en disco y tiempo de cálculo (Ramachandran y col., 2008).

1.9 Modelo de partícula independiente

La dinámica asociada a un sistema multielectrónico es muy compleja y requiere de métodos computacionales elaborados. Una manera de simplificar este problema se

logra con el modelo de partícula independiente en el cual el movimiento de cada electrón se considera independiente de la dinámica de los otros electrones, de manera que las interacciones entre los electrones se aproximan ya sea de manera promedio o únicamente se consideran las interacciones más importantes, mientras que las otras son descartadas. Ejemplos de métodos que usan este modelo son Hartree Fock y DFT (Jensen, 2007).

1.10 Método Hartree Fock

El método de Hartree Fock consiste en buscar los orbitales ϕ_i que minimizan la energía del sistema según la ecuación:

$$F_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (1)$$

Donde ε_i es la energía del orbital y F es el operador de Fock, que se define como:

$$F_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k^{\text{núcleos}} \frac{Z_k}{r_{ik}} + V_i^{HF} \{j\} \quad (2)$$

Este operador involucra la energía cinética para el electrón i , la energía potencial debido a la atracción entre el electrón i con respecto al núcleo k , y el potencial de Hartree Fock. Éste último representa la interacción del electrón i con todos los electrones que ocupan los orbitales $\{j\}$ y está definido por:

$$V_i^{HF} \{j\} = 2J_i - K_i \quad (3)$$

Donde J_i es el operador coulombico y se refiere a la energía promedio de repulsión entre el electrón i los demás electrones y K_i es el operador de intercambio que se origina en el requerimiento de que la función de onda electrónica debe ser antisimétrica cuando las coordenadas de dos electrones son intercambiadas.

El potencial de Hartree Fock depende de los orbitales que estamos buscando, es decir, depende de sus propias soluciones. Debido a esto, el método de Hartree Fock debe realizarse de manera iterativa. En la resolución, inicialmente se proponen

orbitales que son empleados para construir el operador de Fock y posteriormente se resuelven las ecuaciones de Fock y se determinan nuevos orbitales. Esto se realiza de manera iterativa al optimizar los coeficientes que determinan la combinación lineal de orbitales definidos como funciones base, hasta alcanzar una convergencia en términos de la energía o de la densidad. A este procedimiento se le conoce como método de campo autoconsistente (Cuevas y Cortés, 2003; Cramer, 2004).

1.11 Teoría de funcionales de la densidad

La teoría de funcionales de la densidad se basa en dos teoremas probados por Hohenberg y Kohn.

El primer teorema es el de existencia, el cual establece que para moléculas con estados basales no degenerados, la energía del estado basal, la función de onda y las demás propiedades electrónicas son determinadas únicamente por la densidad electrónica de ese estado. Debido a que la densidad electrónica es función de las coordenadas espaciales, y a su vez, la energía es función de la densidad electrónica, entonces decimos que la energía es un funcional (Función de una función) de la densidad (Cuevas y Cortés, 2003).

El segundo teorema establece que la densidad electrónica de un estado fundamental no degenerado puede ser calculada, en principio de forma exacta, determinando aquella densidad que minimiza la energía del estado fundamental (Andrés y Bertrán, 2001).

Sin embargo, el segundo teorema no indica cómo calcular la energía a partir solamente de la densidad electrónica cuando se conoce el funcional de la densidad. Con la finalidad de resolver este problema, Kohn y Sham propusieron un método práctico para encontrar la densidad y, a partir de ella, la energía.

En este método se supone un sistema ficticio de electrones no interactuantes (modelo de partícula independiente) que posee la misma densidad electrónica que

el sistema real interactuante de interés. Con estas consideraciones, la energía se calcula de acuerdo a la ecuación (4).

$$E[\rho(r)] = \sum_i^N \left(\left(\langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \phi_i \rangle \right) - \langle \phi_i | \sum_k^{n_{\text{nucleos}}} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} | \phi_i \rangle \right) + \sum_i^N \langle \phi_i | \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' | \phi_i \rangle + E_{xc}[\rho(r)] \quad (4)$$

Donde N es el número de electrones y la densidad electrónica se define como:

$$\rho = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \phi_i \rangle \quad (5)$$

El primer término corresponde a la energía cinética del electrón i , el segundo término es la energía potencial entre el electrón i y el núcleo k , el tercer término es la repulsión del electrón i con respecto a la densidad electrónica formada por todos los electrones y el último término se conoce como energía de intercambio y correlación. Éste último término incluye los efectos mecánico cuánticos de intercambio y correlación electrónica, así como la corrección debido a la autointeracción electrónica y la diferencia de la energía cinética entre el sistema ficticio no interactuante con respecto al sistema real.

En la práctica, se desconoce el funcional de intercambio y correlación. No obstante, se han desarrollado varios métodos para encontrar aproximaciones a este funcional. De acuerdo con un orden ascendente en el nivel de complejidad de los funcionales podemos encontrar la aproximación local de la densidad (LDA), aproximación del gradiente generalizado (GGA), meta-GGA, funcionales híbridos y por último, funcionales no locales (Cramer, 2004).

1.12 Método de campo autoconsistente de Kohn-Sham

De acuerdo con la ecuación (4), la energía total se calcula a partir de la sumatoria de los diferentes componentes energéticos para cada electrón individual descrito por el orbital ϕ_i . Al igual que en el método de Hartree Fock, en DFT se buscan los orbitales

que minimicen la energía total. Sin embargo, la densidad electrónica se construye a partir de los orbitales que estamos buscando (ecuación 5). Debido a esto, la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham debe ser realizado de manera iterativa empleando un método autoconsistente análogo al usado en Hartree Fock.

En DFT inicialmente se propone una densidad electrónica inicial y posteriormente se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham con el objetivo de obtener los orbitales y construir una nueva densidad electrónica a partir de ellos. El cálculo se considera convergido hasta que la diferencia entre la densidad inicial y la final es menor a un valor de tolerancia.

1.13 Métodos semi-empíricos

Se derivan del método de Hartree Fock. En este caso, las partes del cálculo que representan más esfuerzo computacional, como son las integrales dobles de tres o cuatro centros, se omiten y para compensar su efecto las integrales que permanecen son parametrizadas con el objetivo de reproducir datos experimentales de energías de ionización, de formación y geometrías moleculares, entre otras propiedades.

Desde el punto de vista computacional, estos métodos son más eficientes que los *ab initio*, sin embargo, sus resultados pueden representar un mayor porcentaje de error en sistemas no considerados en el conjunto de entrenamiento (Jensen, 2007).

1.14 Introducción al programa SIESTA

SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) es un programa que se emplea para realizar cálculos de moléculas y sistemas periódicos, con una descripción a escala atómica a un nivel de teoría del método DFT.

Puede realizar cálculos de estructura electrónica, es decir, resuelve numéricamente ecuaciones mecánico cuánticas que rigen el comportamiento de los electrones. De igual forma, se pueden obtener trayectorias de dinámica molecular sobre procesos

físicos y químicos que ocurren a una escala desde femtosegundos (1×10^{-15} s) hasta nanosegundos (1×10^{-9} s) (Portal y col., 1997).

Una de las principales ventajas que presenta SIESTA debido a las diferentes aproximaciones que hace, es que a medida que aumenta el número de átomos en el sistema, el tiempo y la memoria de cómputo aumentan de manera lineal ($O(N)$), mientras que en otros métodos se llega a tener una relación cúbica ($O(N^3)$).

Al igual que en otros paquetes de cálculos teóricos, en la práctica SIESTA realiza los cálculos de manera numérica por medio de métodos numéricos implementados que permiten obtener soluciones aproximadas a ecuaciones cuya solución analítica aún no se conoce (Soler y col., 2002).

1.15 Aproximaciones básicas en SIESTA

Una de las aproximaciones empleadas por SIESTA es la de Born-Oppenheimer, en la cual el acoplamiento que existe entre el movimiento del núcleo y el de los electrones se desprecia. La justificación de esta aproximación se encuentra en el hecho de que la masa de los electrones es mucho menor que la de los núcleos y por ende los electrones responden instantáneamente a cualquier cambio en la posición de los núcleos. Como consecuencia, la función de onda depende de las coordenadas nucleares sólo de manera paramétrica, lo que permite centrar el cálculo en la resolución de la parte electrónica de la ecuación de Schrödinger, mientras la repulsión entre los núcleos se considera constante para una configuración geométrica dada y la evaluación del término de energía cinética nuclear se omite (Portal y col., 1997; Ramachandran y col., 2008).

Debido a que la función de onda electrónica depende paramétricamente de las coordenadas nucleares, la aproximación de Born-Oppenheimer proporciona una superficie de energía potencial sobre la cual se mueven los núcleos.

La Figura 6 muestra una superficie de energía potencial para un sistema con 2 grados de libertad. En este caso la superficie puede representarse en el espacio

tridimensional, en el cuál se observa la dependencia de la energía potencial en el eje vertical, con respecto a la variación de los grados de libertad en los otros ejes. En general, la mayoría de los sistemas de interés tienen muchos grados de libertad. En principio, la superficie de energía potencial de un sistema con N grados de libertad se encuentra definida en un espacio de $N+1$ dimensiones.

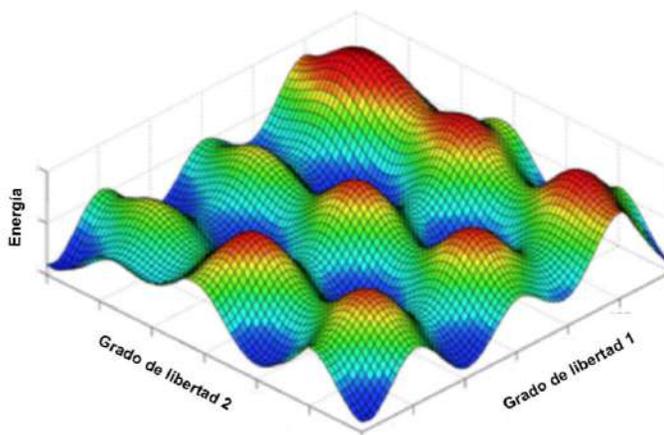


Figura 6. Ejemplo de superficie de energía potencial en 3 dimensiones. Modificado de: (Sturdy y Clary, 2007).

El relieve de la superficie de energía potencial contiene información relevante ya que pueden aparecer características definidas como mínimos o máximos los cuales pueden ser locales o globales. En particular los mínimos representan configuraciones geométricas estables las cuales definen las estructuras químicas más probables que eventualmente pueden ser identificadas de manera experimental.

Una buena localización de dichas estructuras requiere por un lado de una correcta descripción de la energía potencial del sistema, y por otro, de algoritmos capaces de muestrear la superficie y su pendiente (Cuevas y Cortés, 2003; Jensen, 2007).

Además de la aproximación de Born-Oppenheimer, otra aproximación básica que emplea SIESTA es la sustitución de los orbitales que corresponden a las capas internas por funciones efectivas llamadas pseudopotenciales.

El uso de los pseudopotenciales se basa en el hecho de que los electrones de las capas internas no son indispensables en la descripción de los enlaces químicos debido a que no participan de manera directa en la ruptura y formación de enlaces, y no responden de una manera sensible a movimientos de los electrones de valencia. Esto permite ignorar la dinámica de los electrones de las capas internas y sustituir su efecto por un potencial efectivo o pseudopotencial.

Los pseudopotenciales son proporcionados por el usuario y son leídos por SIESTA en su forma semilocal (generalmente Troullier-Martins). Posteriormente son transformados a la forma no local de Kleinman-Bylander. Los elementos de matriz del potencial no local total que así se construye se calculan mediante integrales de dos centros.

En el caso del funcional de intercambio-correlación, el marco de referencia utilizado es el de la versión DFT de Kohn-Sham. Se puede utilizar un funcional que emplee la aproximación local de la densidad (LDA) o la aproximación de gradiente generalizada (GGA), considerando diferentes tipos para cada uno de estos funcionales (Portal y col., 1997).

1.16 Funciones base en SIESTA

Con el objetivo de tener un número finito de elementos de matriz, SIESTA emplea funciones base confinadas, es decir, funciones que son estrictamente cero a partir de cierto radio que se conoce como radio de corte (Junquera y col., 2001).

Los orbitales atómicos que funcionan como funciones base, son productos de una función numérica radial y un armónico esférico. Dichos orbitales se obtienen mediante la solución numérica del Hamiltoniano de Kohn-Sham, considerando a un pseudo-átomo de manera aislada.

SIESTA permite el uso de funciones base mínimas (SZ) hasta múltiple zeta con polarización y orbitales difusos (Junquera y col., 2001; Soler y col., 2002).

1.17 Elementos de matriz en SIESTA

Con ayuda de las aproximaciones descritas anteriormente, el Hamiltoniano monoeléctrico se escribe de la siguiente manera:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I V_I^{local}(r) + \sum_I \hat{V}_I^{KB}(r) + V^H(r) + V^{XC}(r) \quad (6)$$

En donde \hat{T} es el operador de energía cinética, I es un índice atómico, $V^H(r)$ y $V^{XC}(r)$ son los potenciales de Hartree y de intercambio-correlación y $V_I^{local}(r)$ y $\hat{V}_I^{KB}(r)$ son la parte local y la no local de los pseudopotenciales para el átomo I .

Para evitar que la parte local del pseudopotencial tenga un rango mayor al del radio de corte, éste se ajusta mediante un potencial atómico $V_I^{átomo}$ que se genera a partir de la densidad electrónica atómica $\rho_I^{átomo}$. Se define entonces, un nuevo potencial $V_I^{AN} \equiv V_I^{local}(r) + V_I^{átomo}$ el cual recibe el nombre de potencial de átomo neutro.

Con estas consideraciones y definiendo a $\delta\rho(r)$ como la diferencia entre la densidad electrónica del cálculo autoconsistente con respecto a la densidad electrónica atómica ($\rho_I^{átomo}$) y a $\delta V^H(r)$ como el potencial generado por $\delta\rho(r)$, entonces el Hamiltoniano se reescribe de la siguiente manera:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I \hat{V}_I^{KB}(r) + \sum_I V_I^{AN}(r) + \delta V^H(r) + V^{XC}(r) \quad (7)$$

Los elementos de matriz de los primeros dos términos involucran únicamente integrales de dos centros y son calculadas en espacio recíproco y tabuladas como función de la distancia interatómica. Estas integrales se evalúan únicamente al principio del cálculo reduciendo significativamente el costo computacional (Portal y col., 1997).

Por otro lado, los términos restantes implican potenciales que son calculados con ayuda de una malla tridimensional en un espacio real.

El tercer término involucra una suma de los potenciales de átomo neutro. Estos potenciales son tabulados en función de la distancia atómica y pueden interpolarse fácilmente en cualquier punto de la malla (Soler y col., 2002).

Los últimos dos términos necesitan del cálculo de la densidad electrónica en la malla. La densidad electrónica está dada por:

$$\rho(r) = \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} \phi_{\mu}(r) \phi_{\nu}(r) \quad (8)$$

En donde μ y ν son válidos para todos los orbitales atómicos que fungen como funciones base ϕ_{μ} , y $\rho_{\mu\nu}$ es la matriz de densidad monoelectrónica de estas bases.

Para esto, inicialmente se encuentran los orbitales atómicos traslapados en cada punto de la malla y posteriormente se calcula la densidad electrónica con la ecuación descrita anteriormente.

Una vez que la densidad electrónica se ha calculado en la malla, se resuelve la ecuación de Poisson ($\nabla^2 V^H(r) = -4\pi\rho(r)$) empleando una transformada rápida de Fourier para obtener $\delta V^H(r)$ y posteriormente se suma a $V^{XC}(r)$ y a $V_I^{AN}(r)$ para obtener el potencial total. Posteriormente los elementos de matriz de estos tres términos se calculan mediante una integración en la malla en un espacio real (Portal y col., 1997; Soler y col., 2002).

Por último, una vez que se han obtenido todos los elementos de matriz, se construye la ecuación secular. Esta se resuelve ya sea mediante una diagonalización ($O(N^3)$) o un algoritmo cuyo costo computacional aumenta de manera lineal ($O(N)$). El método de resolución de la ecuación secular empleado por SIESTA se encuentra a elección del usuario (Portal y col., 1997).

2. OBJETIVOS

2.1 General

Relacionar las características estructurales de polvos de dióxido de titanio con su actividad fotocatalítica, y contribuir en el conocimiento de los factores y procesos a nivel microscópico que la determinan, con la finalidad de optimizar su preparación y mejorar su eficiencia.

2.2 Específicos

- Sintetizar nanopartículas de anatasa co-dopadas con azufre.
- Calcular la energía y el efecto del dopante en diferentes posiciones de la red de la anatasa.
- Con base a los cálculos, mejorar la búsqueda de los factores que determinan la forma del cristal.
- Probar la actividad de las nanopartículas sintetizadas en la degradación de azul de metileno.
- Determinar la morfología y estructura superficial de las nanopartículas co-dopadas con azufre.
- Calcular las características de los estados electrónicos en los sitios de adsorción química y relacionarlas con los efectos estructurales que induce el azufre.
- Usar las relaciones del punto anterior para describir el efecto del dopaje en los procesos de adsorción y transferencia de carga.

3. METODOLOGÍA

3.1 Cálculos computacionales de la red de anatasa con diferente grado de dopaje

La estructura y estabilidad de las distintas superficies estudiadas se obtuvo al minimizar la energía potencial mediante la optimización de sus parámetros geométricos. Se empleó como modelo de la superficie y de sus capas adyacentes, una porción o bloque periódico de la red de la anatasa. El ancho de la base del bloque consistió en 1 celda unitaria y se utilizaron condiciones periódicas a la frontera. Con respecto a la altura, se emplearon 6 capas de átomos de titanio y se usó una distancia de 15 Å entre la superficie y la frontera para dar cuenta del espacio a la interfaz. Las estructuras optimizadas se consideraron convergidas una vez que alcanzaron un gradiente de 0.04 eV/ Å. La energía potencial para estos cálculos se obtuvo de cálculos de estructura electrónica a un nivel ab-initio usando DFT. Se empleó un GGA (PBE) como funcional y un conjunto base doble Z, con expansión numérica de la base en ondas planas con una energía de corte de 450 Ry. Lo anterior se realizó utilizando la implementación en el programa SIESTA. En la descripción de los orbitales internos se emplearon pseudo-potenciales. Los cálculos se restringieron al punto gamma (Γ).

Las optimizaciones se realizaron primero para el bloque modelo de TiO₂ puro y posteriormente se realizaron optimizaciones parciales con distintas proporciones de dopaje. El efecto en la estructura electrónica del elemento dopante a diferentes porcentajes se obtuvo con el análisis de la densidad de estados, determinando la participación de sus orbitales cerca de los niveles que definen la brecha energética y de la banda de conducción.

3.2 Cálculos computacionales del agregado molecular

Para modelar la interacción existente entre el azul de metileno y las nanopartículas, se construyó un agregado molecular que consistió en una molécula de azul de metileno y una superficie de 3x2 celdas unidad de dióxido de titanio con una altura

equivalente a dos átomos de titanio en el material. Este sistema se construyó empleando como base la superficie modelo mostrada en la Figura 7, para la cual se utilizaron 3x3 celdas unidad y 6 capas de átomos de titanio de profundidad.

También se cambió un átomo de oxígeno superficial por uno de azufre asegurando que éste se encontrara a una distancia de 3.2 Å del titanio. Posteriormente, se realizó una optimización geométrica parcial de dicha estructura empleando los mismos parámetros que en el caso de la optimización de la red de anatasa.

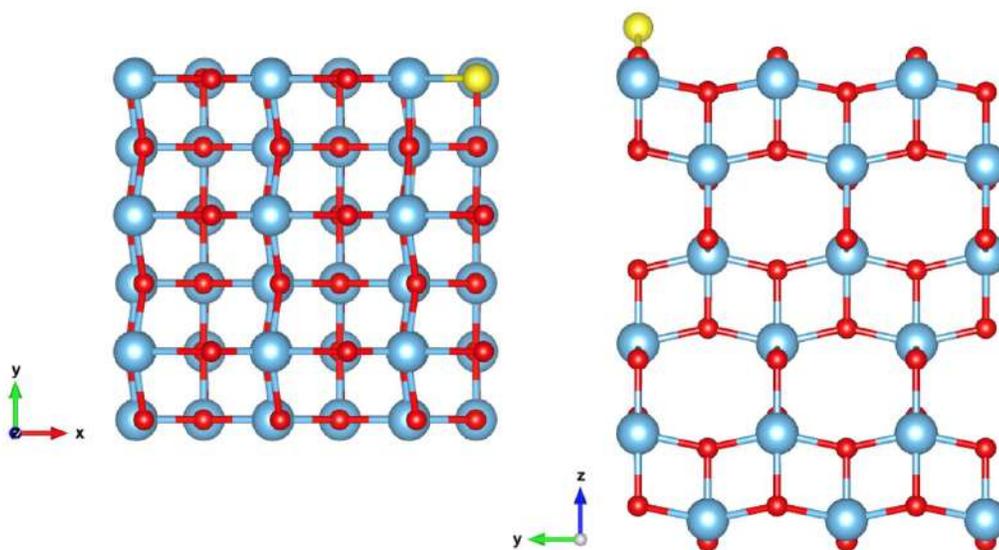


Figura 7. Superficie modelo inicial empleada para cálculos de optimización vista superior (lado izquierdo) y lateral (lado derecho).

Una vez optimizada, se empleó dicha superficie para construir el agregado molecular de 3x2 celdas unidad y además se colocaron hidrógenos ligados a cada oxígeno y al azufre para que la superficie tuviera una carga neutra. Se colocó la molécula de azul de metileno en la superficie tal como se muestra en la Figura 8. Se puede observar una vista lateral (a) y una superior (b).

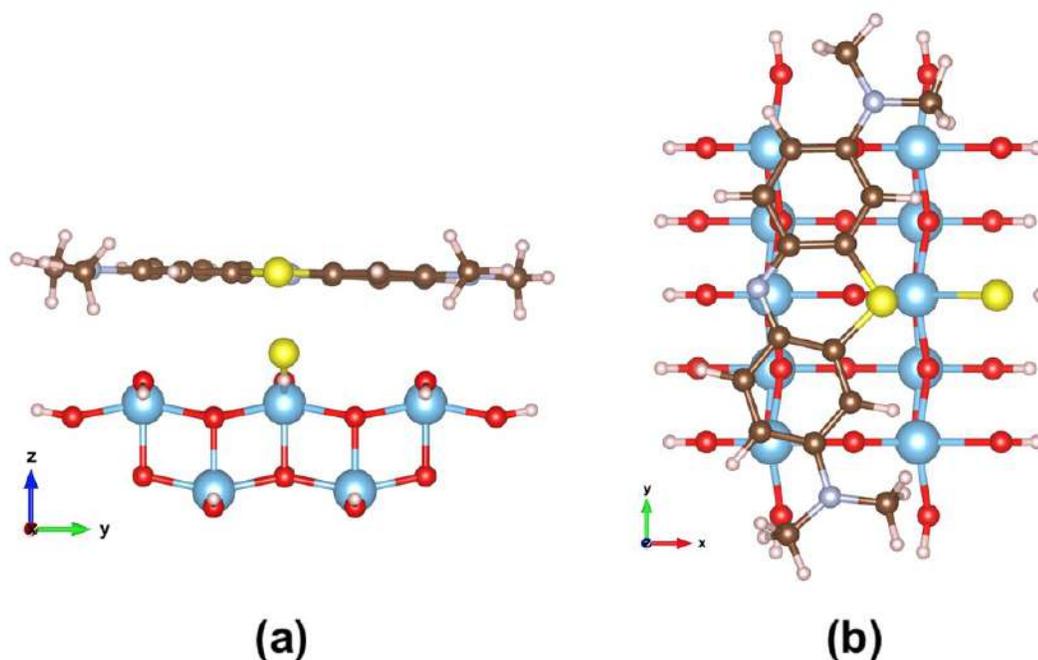


Figura 8. Vista lateral (a) y superior (b) del agregado molecular empleado para modelar la adsorción.

Se realizaron optimizaciones parciales del agregado molecular empleando como gradiente los mismos valores que en casos anteriores ($0.04\text{eV}/\text{\AA}$ para movimientos en XYZ y $0.001\text{eV}/\text{grado}$ para movimientos angulares).

En el caso del funcional de intercambio y correlación, se utilizó PBE y posteriormente se realizaron optimizaciones empleando AM05 (Armiento y Mattsson, 2005), PBEsol (Perdew y col., 2008) y BLYP (Becke, 1988) con fines de comparación.

También se realizaron cálculos de densidad de estados y de análisis poblacional de cargas de Mulliken. Los resultados de las cargas de Mulliken fueron comparados cualitativamente con un análisis de Voronoi (Guerra y col., 2003).

3.3 Materiales

Agitador magnético

Celda para espectrofotómetro UV-vis

Conexiones eléctricas para foco

Frasco para almacenar los polvos

Matraz volumétrico

Microespátula

Micropipeta

Mortero

Papel aluminio

Pinzas para soporte

Pipetas

Pistilo

Probeta de vidrio

Puntas para micropipeta

Soporte universal

Tubo de cuarzo

Tubo de ensayo con taparrosca

Varilla de vidrio

Vasos de precipitado

3.4 Reactivos

Ácido fluorhídrico (HF)

Isopropóxido de titanio ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$)

Disulfuro de Titanio (TiS_2)

Gas nitrógeno (N_2)

Azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$)

Agua desionizada (H_2O)

Etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)

Isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)

3.5 Equipo

Balanza analítica

Caja de guantes

Centrifugadora

Difractómetro de Rayos X (Bruker modelo D8)

Espectrofotómetro UV-VIS (Thermo Scientific modelo Genesys 10S)

Espectrómetro Micro Raman (Thermo Scientific modelo DXR2)

Fuente de luz visible

Horno para secado

Lámpara germicida modelo G23 (254nm)

Microscopio electrónico de transmisión (JEOL modelo JEM-1010)

Plato caliente con agitación magnética

Sonicador

3.6 Método experimental

3.6.1 Obtención de nanopartículas por sol-gel

Para la síntesis de las nanopartículas se emplearon dos soluciones precursoras. La primer solución se preparó a partir de ácido fluorhídrico y agua, y la segunda se preparó con isopropóxido de titanio, alcohol y disulfuro de titanio como agente dopante. La preparación de la segunda solución se realizó bajo atmósfera inerte con flujo de gas nitrógeno para evitar la oxidación del isopropóxido de titanio.

Posteriormente se mezclaron las dos soluciones precursoras y se colocaron en un sonicador a una frecuencia de 45 kHz por 1 hora. Una vez terminado este lapso, se filtraron y lavaron los polvos con alcohol y se realizó un secado a una temperatura de aproximadamente 60-80°C durante 4 horas. Finalmente se realizó una reducción mecánica de las nanopartículas con ayuda de un mortero y un pistilo.

3.6.2 Desempeño fotocatalítico y caracterización de las nanopartículas obtenidas

Para determinar el desempeño fotocatalítico se armó un sistema (Figura 9) que consistió en un vaso de precipitado con 400 mL de azul de metileno de concentración $20\mu\text{M}$, un plato caliente con agitación magnética, un tubo de cuarzo, un soporte universal, pinzas, agitador magnético, conexiones eléctricas y fuente de radiación electromagnética.



Figura 9. Sistema empleado para probar la eficiencia fotocatalítica de las nanopartículas.

Para la prueba se pesaron 0.4 g de las nanopartículas obtenidas y se colocaron en el vaso de precipitado. Se tapó todo el sistema con papel aluminio y se encendió únicamente la agitación. Se dejó homogeneizar la muestra durante 30 minutos, se extrajo una alícuota de 2.5 mL, se centrifugó durante 10 minutos a 4000 rpm y posteriormente se midió absorbancia. Una vez que se extrajo la alícuota a los 30 minutos, se procedió a encender el foco y se comenzaron a tomar alícuotas cada 15 minutos.

Para la caracterización de los polvos obtenidos se utilizaron las técnicas de difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Raman y microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). En el caso de difracción de rayos X y espectroscopía Raman se usaron directamente los polvos obtenidos, mientras que para TEM se disolvió una pequeña cantidad de polvo en 1mL de dimetilsulfóxido (DMSO) y se sonicó por 40 minutos. Posteriormente se colocó una gota en una rejilla y se secó.

4. RESULTADOS

4.1 Nanopartículas sintetizadas con diferente relación agua-ácido fluorhídrico

Inicialmente se realizaron 4 síntesis diferentes. Las variables que se tomaron en cuenta fueron la relación de agua y la relación de ácido fluorhídrico; ambas respecto a la cantidad de isopropóxido de titanio usada (4mL). Las proporciones empleadas se muestran en el Cuadro 2.

Cuadro 2. Relaciones molares de síntesis con variación de ácido fluorhídrico y agua.

Relaciones molares				
Nombre	Isopropóxido de Titanio	Ácido Fluorhídrico	Agua	Etanol
Muestra 1	1	0.5	100	36
Muestra 2	1	2	100	36
Muestra 3	1	0.5	10	36
Muestra 4	1	2	10	36

Todas las muestras obtenidas fueron polvos color blanco sin diferencias notables entre ellos a simple vista. Los resultados de la prueba de eficiencia fotocatalítica se muestran en la Figura 10 en donde las líneas punteadas representan el desempeño de las muestras sintetizadas con una menor relación de agua, mientras que las líneas sólidas representan a aquellas con una mayor relación.

Los resultados mostraron comportamientos diferentes para los polvos, a excepción de la Muestra 2 y Muestra 4, que se comportaron de manera similar. La prueba se realizó empleando radiación ultravioleta provista por la lámpara germicida G23.

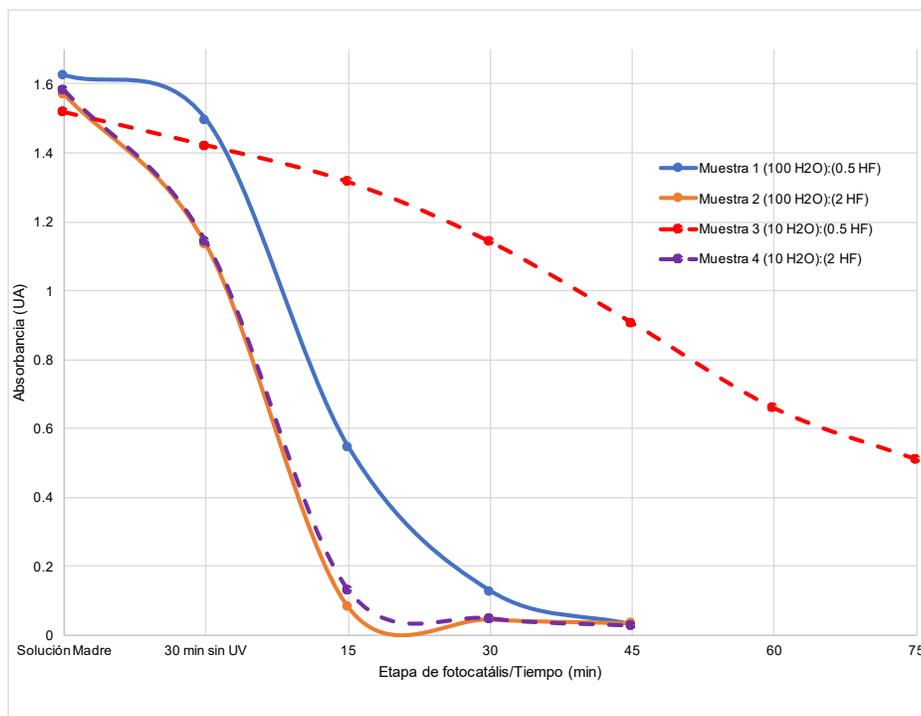


Figura 10. Gráficas de desempeño fotocatalítico bajo radiación UV para muestras con relaciones variables agua-ácido.

La Figura 10 nos indica que la Muestra 3 obtuvo el peor desempeño de las cuatro muestras sintetizadas seguida por la Muestra 1. Las muestras 2 y 4 son las que obtienen mejores resultados.

Al comparar el desempeño de las muestras con una misma cantidad de ácido, podemos observar que aquellas en donde se empleó una relación de 2 de ácido fluorhídrico (Muestras 2 y 4) son mejores que sus contrapartes sintetizadas con una relación de 0.5.

Por otro lado, la cantidad de agua empleada durante la síntesis parece no tener un efecto tan evidente o quizás se ve opacado por el efecto del ácido empleado.

Con base a los resultados obtenidos se descartan las relaciones molares empleadas para las Muestras 1 y 3 y se elige la relación de la Muestra 4 por encima de la 2 debido a que requiere una menor cantidad de agua para la síntesis de las nanopartículas. Estas relaciones molares seleccionadas para el HF y el agua fueron aplicadas para todas las síntesis posteriores.

4.2 Síntesis de nanopartículas con alto grado de azufre y diferente tipo de alcohol.

Se realizaron 4 síntesis empleando como variables dos alcoholes diferentes y dos porcentajes distintos de disulfuro de titanio. Las relaciones se muestran a continuación en el Cuadro 3.

Cuadro 3. Relaciones molares de síntesis con variación de tipo de alcohol y cantidad de disulfuro de titanio.

Relaciones molares						
Nombre	Isopropóxido de Titanio	Disulfuro de Titanio	Ácido Fluorhídrico	Agua	Etanol	Isopropanol
B1E50	0.5	0.5	2	10	36	0
B2I50	0.5	0.5	2	10	0	36
B3E100	0	1	2	10	36	0
B4I100	0	1	2	10	0	36

Todos los polvos obtenidos tenían un color grisáceo. Aquellos pertenecientes a las síntesis B3E100 y B4I100 eran más oscuros que los obtenidos con las síntesis B1E50 y B2I50. También es importante mencionar que se observaron cristales pequeños y de un color amarillento en los polvos sintetizados.

La prueba de desempeño fotocatalítico se realizó empleando la lámpara germicida G23. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 11 en donde las líneas

punteadas representan a las muestras sintetizadas en etanol, mientras las líneas sólidas representan a aquellas sintetizadas en isopropanol.

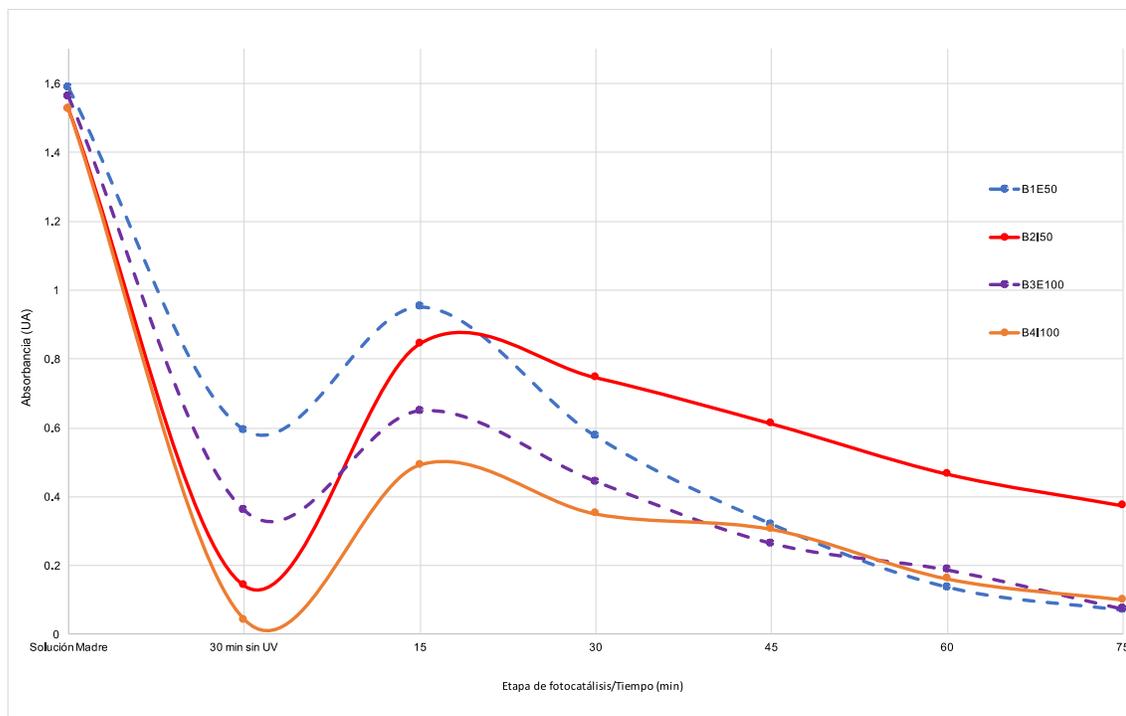


Figura 11. Gráficas de desempeño fotocatalítico bajo radiación UV para muestras con diferente tipo de alcohol y cantidad de disulfuro de titanio.

Los resultados nos indican la presencia de un mecanismo donde parece ocurrir un tipo de adsorción del azul de metileno sobre las nanopartículas durante el proceso de homogeneización y al encender la radiación ultravioleta, se propicia el fenómeno de desorción y además comienza la degradación. Las muestras sintetizadas en isopropanol muestran una mayor capacidad para adsorber al azul de metileno que las muestras sintetizadas en etanol.

Respecto a la eficiencia fotocatalítica podemos observar que una vez que ocurre la desorción del colorante, la pendiente de las curvas de degradación para las muestras sintetizadas en etanol es más pronunciada, indicando que éstas tienen un mejor

desempeño que aquellas en isopropanol. Inclusive la muestra B4I100, la cual tuvo un mejor desempeño de las sintetizadas en isopropanol, es igualada por B1E50 y B3E100 a un tiempo de 45 minutos bajo radiación ultravioleta.

Además, una vez que culmina la fotocatalisis y se procede a la disposición de la solución de azul de metileno con los polvos, se puede observar que en la superficie del líquido remanente flotan pequeños cristales amarillos.

Debido al interés que suscita el fenómeno de adsorción y a las posibilidades que abre en el campo de los fotocatalizadores, se decide indagar más en el fenómeno. Esta motivación, aunada a que el isopropanol ayuda a generar nanopartículas con una mejor capacidad de adsorción, justifica su uso para síntesis posteriores. A continuación se muestran los resultados para las diferentes técnicas de caracterización empleadas.

Los resultados de difracción de Rayos X y su comparación con las referencias de disulfuro de titanio y anatasa se muestran en la Figura 12 y Figura 13 respectivamente.

Al realizar la comparación de los 4 polvos diferentes con respecto al difractograma de referencia del disulfuro de titanio, podemos observar que existe coincidencia para la mayoría de los picos. Aquellos que tienen una menor intensidad no se alcanzan a distinguir con certeza. Se puede notar que existe un cambio en las intensidades de los picos. En la referencia, el pico perteneciente al plano (011) es el más intenso mientras que en las muestras el pico más intenso es el perteneciente al plano (001). También es importante notar que existe un ligero desfase entre los picos no mayor a 1° para todos los casos.

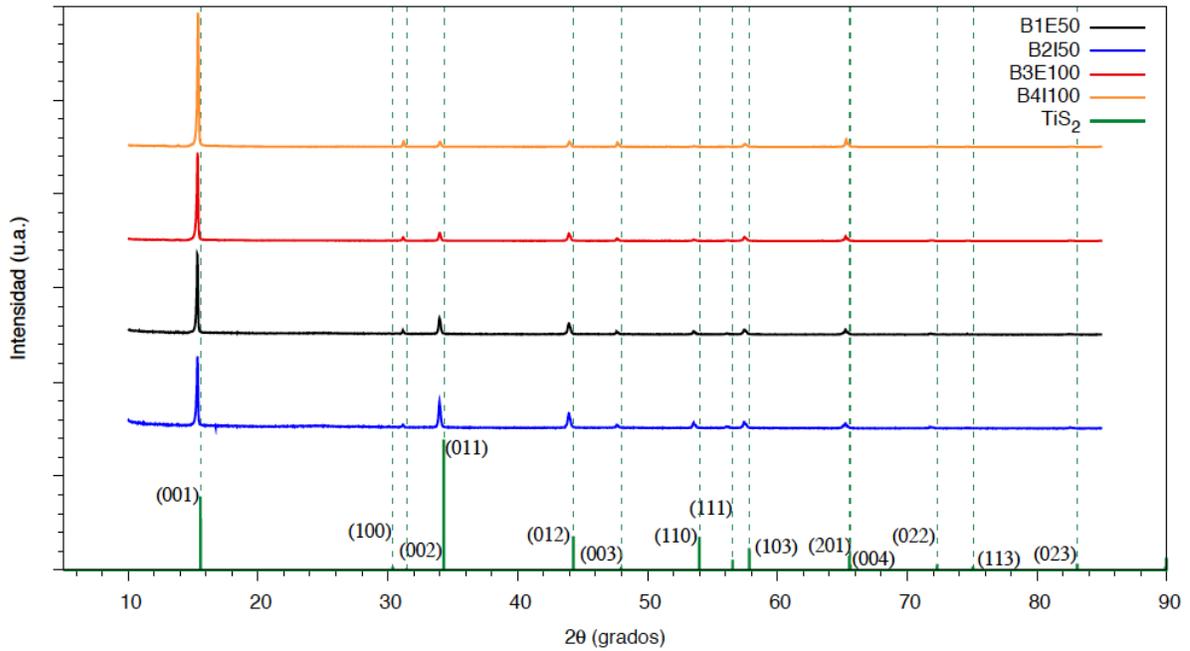


Figura 12. Resultados de difracción de Rayos X para muestras sintetizadas y comparación con referencia de disulfuro de titanio.

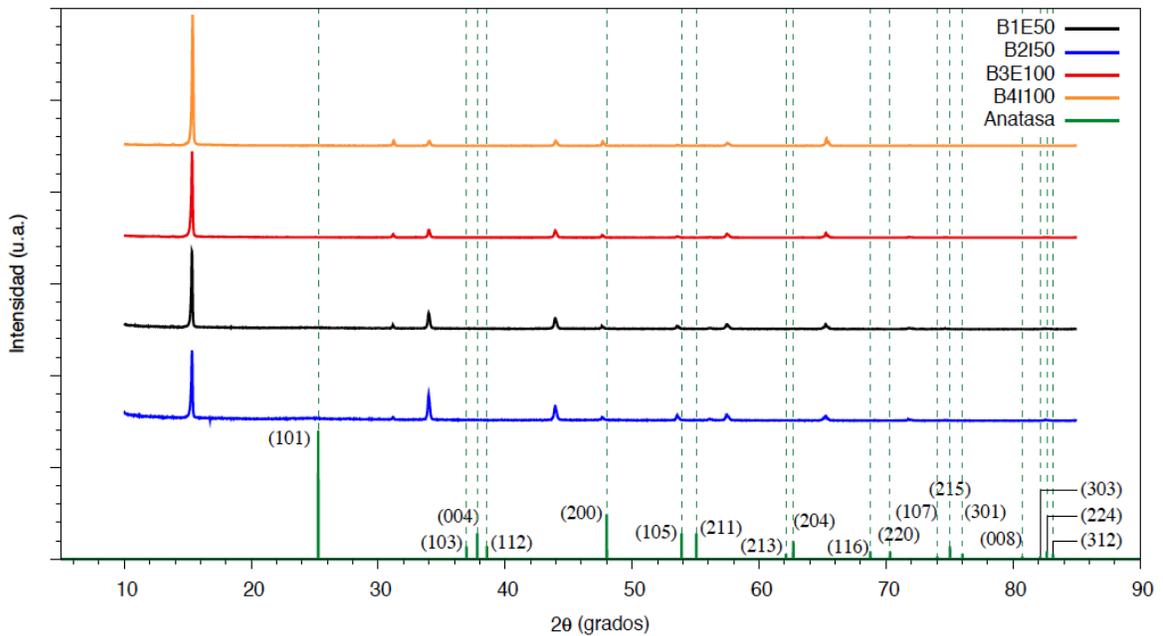


Figura 13. Resultados de difracción de Rayos X para muestras sintetizadas y comparación con referencia de anatasa.

Cuando se hace la comparación con respecto a la referencia de anatasa no se observa la coincidencia de una cantidad contundente de picos. Podría parecer que se observan aquellos pertenecientes a los planos (105) y (200) de la anatasa. Sin embargo, estos se asocian a los planos (003) y (110) observados en el disulfuro de titanio debido a que los resultados apuntan hacia el mismo disulfuro.

Con el objetivo de aceptar o descartar la presencia de anatasa en las muestras sintetizadas, se graficó el difractograma hasta la mitad del valor de la intensidad del pico más alto que corresponde al plano (001) para el disulfuro de titanio. Los resultados se muestran en la Figura 14 en donde la línea punteada corresponde al ángulo de difracción correspondiente al plano (101) de la anatasa.

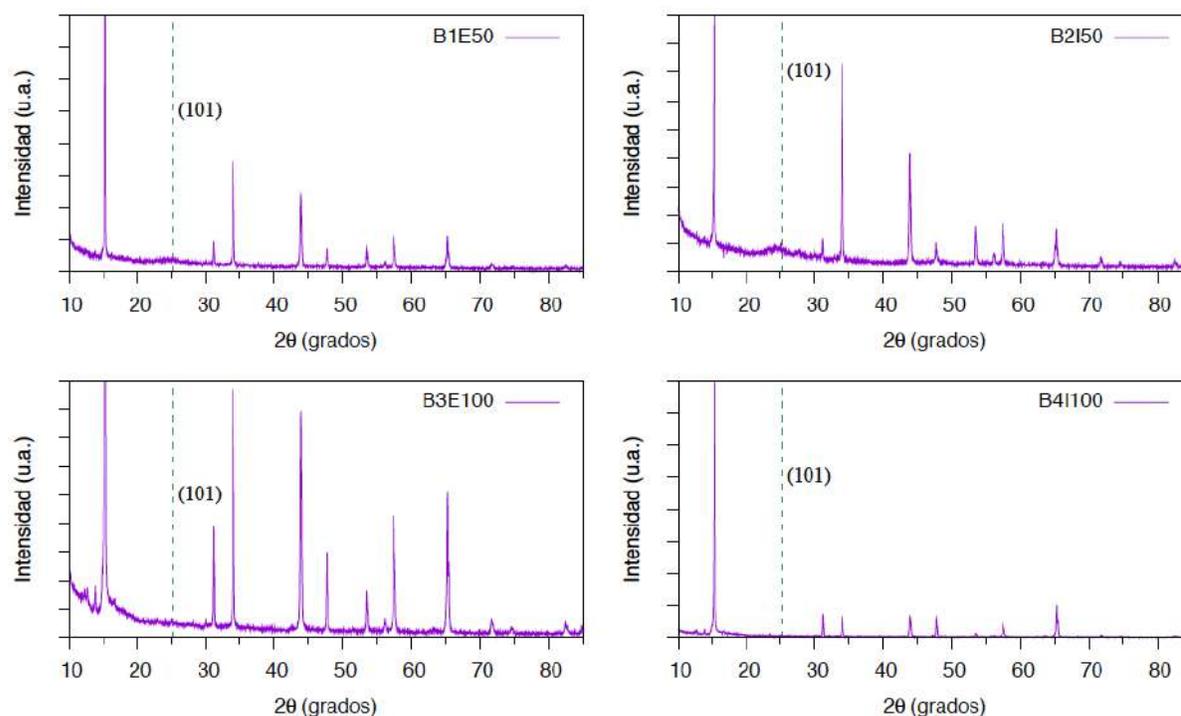


Figura 14. Difractogramas para mitad del valor más alto de intensidad y ángulo correspondiente al plano (101) para la anatasa.

Los resultados muestran que B1E50 y B2I50 tienen presencia de un pico muy pequeño y ancho que coincide con la zona donde aparece el pico más intenso de la anatasa. En el caso de B3E100 y B4I100 no se aprecia la presencia del pico más intenso de la anatasa. Estos resultados nos sugieren que tenemos anatasa en una proporción muy baja y con tamaños de cristal muy pequeños para las muestras que parten con 50% de isopropóxido de titanio y prácticamente nula o en menor proporción que el límite de detección para aquellas con 0% de isopropóxido. Lo anterior nos indica que probablemente bajo las condiciones de síntesis no es favorecida la formación de un material que incorpore una gran cantidad de oxígenos en su estructura, o bien, que la reacción del disulfuro de titanio es incompleta.

Los resultados de espectroscopía Raman obtenidos así como su comparación con la referencia de anatasa se muestran en la Figura 15 en donde (a) corresponde a las muestras sintetizadas en etanol y (b) a las muestras sintetizadas en isopropanol.

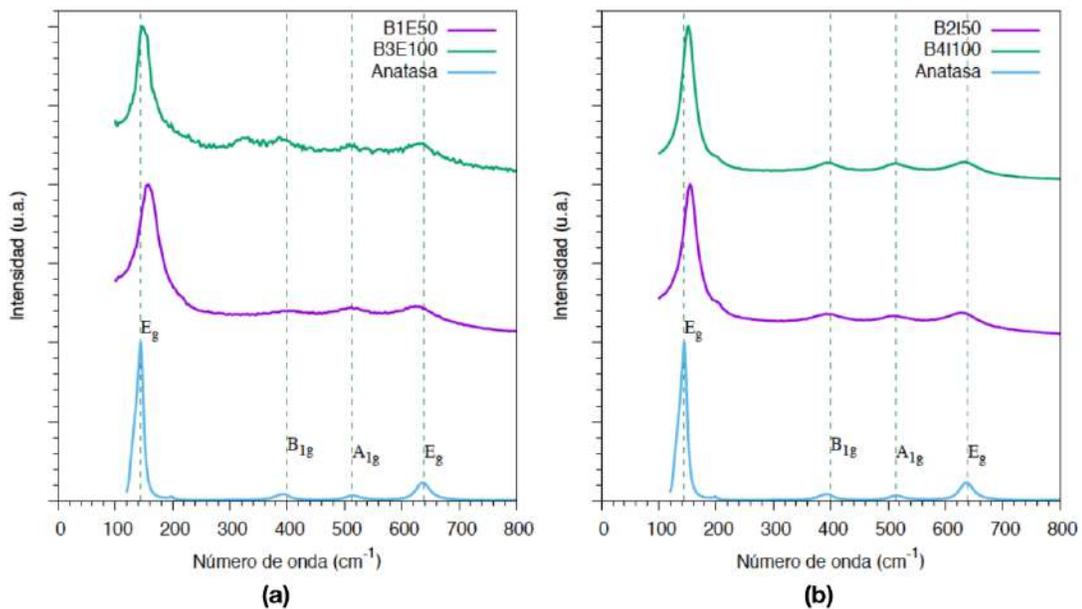


Figura 15. Resultados de espectroscopía Raman para muestras sintetizadas en etanol (a) y en isopropanol (b) y comparación con referencia de anatasa.

Para la obtención del espectro Raman del disulfuro de titanio, se midió el reactivo obtenido de Sigma Aldrich. Los resultados en donde se realiza la comparación del espectro Raman de referencia de disulfuro de titanio con respecto a las muestras se observan en la Figura 16 en donde (a) corresponde a las muestras sintetizadas en etanol y (b) a las muestras sintetizadas en isopropanol.

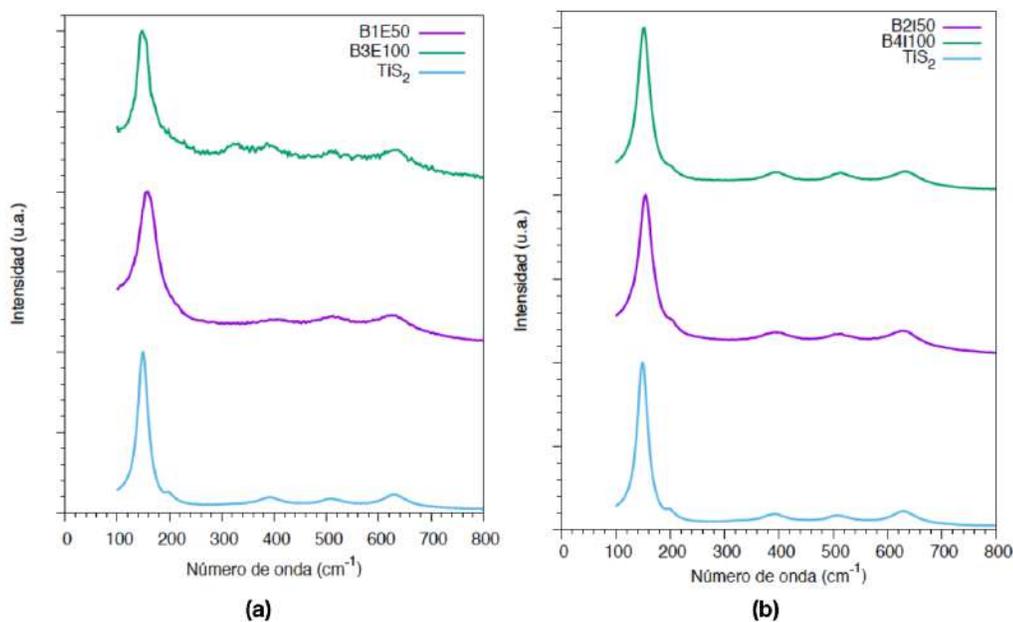


Figura 16. Resultados de espectroscopía Raman para muestras sintetizadas en etanol (a) y en isopropanol (b) y comparación con referencia de disulfuro de titanio.

Los resultados obtenidos de la referencia de disulfuro presentan una gran similitud con respecto al espectro obtenido para cada muestra e inclusive con respecto al espectro de referencia de la anatasa. Esto dificulta en demasía el análisis por medio de espectroscopía Raman y se analizará posteriormente en la discusión de resultados.

La espectroscopía Raman es una técnica instrumental que es sensible al grado de cristalinidad de la muestra. El grado de cristalinidad se asocia con la anchura e

intensidad de los picos observados en el espectro (Furukawa y col., 2006). Por lo tanto, al comparar los espectros Raman de las muestras con cada tipo de alcohol, se observa que aquellas que fueron sintetizadas en etanol presentan picos más anchos y menos definidos, indicando de que éstas son menos cristalinas en comparación con las muestras sintetizadas en isopropanol.

Las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) se muestran en la Figura 17 en donde la etiqueta (a) corresponde a la muestra B1E50, la etiqueta (b) a la B2I50 y por último (c) a la B3E100. Se pueden observar imágenes con dos aumentos distintos para cada una de las muestras.

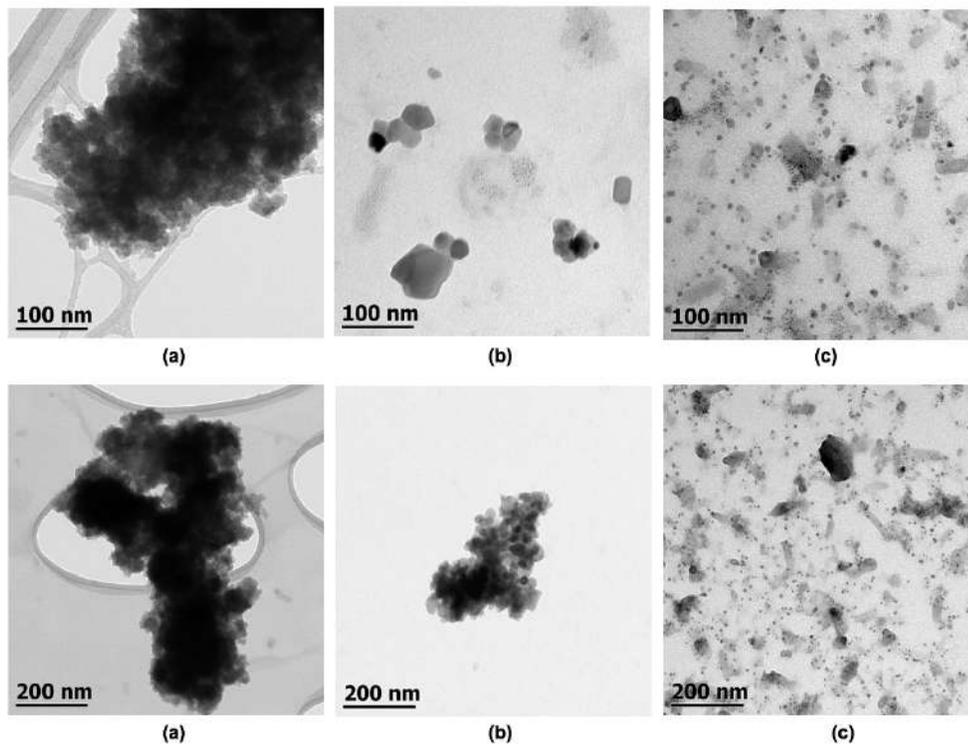


Figura 17. Imágenes de TEM para muestras B1E50 (a), B2I50 (b) y B3E100 (c).

Los resultados señalan que no existió una correcta dispersión de las nanopartículas bajo las condiciones empleadas. No obstante, se puede observar que existe una

diferencia notable cuando se comparan las muestras que parten de un 50% de disulfuro de titanio (B1E50 y B2I50) con respecto a la que parte de un 100% de disulfuro de titanio (B3E100).

En el caso de las muestras B1E50 y B2I50 se pueden apreciar nanopartículas con bordes que asemejan polígonos irregulares que presentan una amplia variedad de tamaños. Además se puede observar que el tamaño que tienen las nanopartículas B1E50 es menor a B2I50. En el caso de B3E100 se observan en general nanopartículas mucho más pequeñas en comparación con las muestras anteriores. Respecto a los bordes de éstas últimas, no logra apreciarse correctamente alguna forma en específico debido al tamaño que tienen.

4.3 Cálculos computacionales de la red de anatasa con diferentes grados de dopaje

Para la construcción de la red, inicialmente se determinaron los parámetros de celda para la anatasa en bulto. Estos fueron obtenidos de resultados de cálculos teóricos cuyos valores fueron consistentes con lo reportado mediante técnicas experimentales (Treacy y col., 2017).

Después se construyó la red usando estos parámetros y se definió un espacio vacío encima del primer átomo para hacer cuenta de la interfaz. Posteriormente se agregaron 2 átomos de titanio y 4 de oxígeno para dar un total de 18 átomos en el sistema.

Finalmente se optimizaron las 3 primeras capas del material empleando el gradiente de energía y la tolerancia previamente indicados. Esto se realizó utilizando el funcional PBE.

Una vez finalizada la optimización del slab de anatasa pura, se procedió a la construcción de las estructuras con diferentes grados de dopaje. Estas estructuras fueron construidas mediante la sustitución de algunos átomos de oxígeno por azufres en distintas posiciones.

El número de azufres empleados resultó en porcentajes atómicos que variaron desde 5.6% hasta 22.2%. Estos azufres fueron colocados en diferentes posiciones dentro del slab de anatasa. La Figura 18 muestra la estructura modelo utilizada junto con una etiqueta correspondiente a cada átomo. También se muestra un cuadro con el nombre, número de azufres, porcentaje atómico y posición de dopaje para las diferentes estructuras que fueron optimizadas.

En aras de facilitar la identificación de los sistemas optimizados, el nombre posee una nomenclatura indicativa en donde el número indica la cantidad de azufres en la estructura y la letra hace referencia a la posición que éste sustituye.

Nombre	No. Azufres	Posición	%at
S0	0	NA	0
S1-a	1	a	5.6
S1-b	1	b	5.6
S2-ab	2	a, b	11.1
S2-bc	2	b, c	11.1
S4-bcde	4	b, c, d, e	22.2
S4-bcfg	4	b, c, f, g	22.2

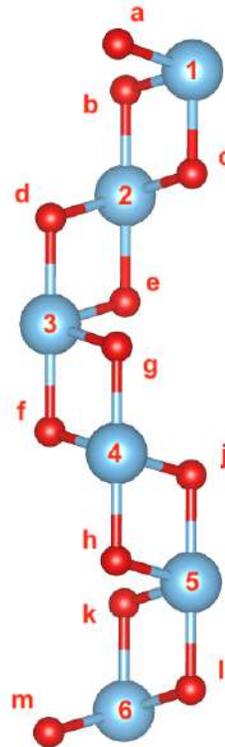
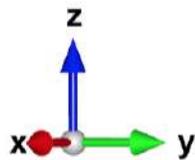


Figura 18. Diferentes estructuras, grados y posiciones de dopaje para la red de anatasa.

En el Cuadro 4 se muestran las distancias promedio obtenidas para los diferentes grados y sitios de dopaje. Las magnitudes A y B corresponden a distancias azufre-titanio, siendo A la distancia más corta y B la más larga.

De igual manera se muestran las distancias entre los primeros tres titanios en las diferentes estructuras con el objetivo de analizar cómo se modifican las capas del material cuando se agrega el azufre en diferentes posiciones y porcentajes. Por último se muestran las energías totales obtenidas para cada sistema.

Cuadro 4. Distancias promedio azufre-titanio y titanio-titanio para diferentes estructuras optimizadas.

Nombre	Distancias Azufres		Distancia Capas Titanio			Energía Total (eV)
	A (Å)	B (Å)	Capa 1-2 (Å)	Capa 2-3 (Å)	Capa 3-4 (Å)	
S0	NA	NA	3.03	3.09	3.08	-14903.88
S1-a	2.30	NA	3.07	3.09	3.08	-14774.59
S1-b	2.29	2.88	4.64	3.02	3.07	-14772.20
S2-ab	2.29	2.91	4.68	3.02	3.07	-14643.25
S2-bc	2.30	4.36	5.98	3.07	3.08	-14642.58
S4-bcde	2.29	4.34	5.73	5.86	3.08	-14381.68
S4-bcfg	2.30	4.27	5.82	3.05	5.82	-14381.73

Los resultados nos indican que el cambio estructural que causa la incorporación del azufre es considerable cuando éste se encuentra sustituyendo a oxígenos que no son superficiales. En todos los casos el azufre prefiere coordinarse con un titanio manteniendo una distancia de alrededor de 2.29-2.30 Å. Esta se encuentra cercana

al valor de longitud de enlace experimental reportado en la bibliografía de 2.43 Å para Ti-S (Zhang y col., 2012).

Cuando hay azufres sustituidos en la misma capa o en capas adyacentes, la distancia B tiende a ser mayor en comparación con las estructuras en donde hay azufres sustituidos en capas diferentes o separadas. Esto se observa cuando contrastamos las distancias B obtenidas para estructuras con 2 y 4 azufres.

En el caso de las capas de titanio podemos observar que existe un aumento en la distancia. El valor más alto de separación obtenido en una capa fue para la estructura S2-bc. Esto se atribuye a que la capa 1 se encuentra en contacto con el vacío y por ende puede desplazarse más que las capas internas.

Para la estructura con 4 azufres sustituidos en capas adyacentes, el titanio en la capa 2, que se encuentra en contacto con los 4 azufres, tiende a separarse más del titanio que se encuentra debajo de éste.

Por otro lado, cuando los azufres sustituidos se encuentran en diferentes capas, la distancia entre las capas con azufres es similar, mientras que la distancia entre capas que contienen oxígenos se acorta ligeramente.

Respecto a los valores de energía obtenidos para los sistemas, se observa que si se comparan slabs con mismos porcentajes de dopaje, aquellas estructuras con azufres más cercanos a la superficie tienden a tener valores más negativos exhibiendo mayor estabilidad.

En general, las optimizaciones nos indican que la presencia del azufre tiende a distorsionar considerablemente la estructura de la anatasa, en especial cuando éste se encuentra sustituido en capas internas del material y además, la posición del dopante respecto a la superficie y en relación a otros átomos del mismo elemento, influye en la energía total obtenida en el sistema.

Los Cuadros 5, 6 y 7 muestran diferentes selecciones de estructuras optimizadas con 1, 2 y 4 átomos de azufre, respectivamente, así como el cálculo de la densidad de estados correspondiente. Se muestra la estructura de entrada del respectivo cálculo así como la estructura de salida (estructura optimizada). De igual manera se pueden encontrar algunos intervalos de energía (E) y de longitud de onda (λ) para algunas transiciones marcadas en el gráfico de la densidad de estados.

Se establece un intervalo debido a que se sabe que DFT subestima el valor de la brecha energética. El valor inferior del rango corresponde al obtenido mediante el cálculo y el superior se determina empleando un conjunto de ecuaciones lineales desarrolladas por Morales-García y col. (2017). Estas fueron propuestas a partir de un análisis estadístico de una gran cantidad de sistemas.

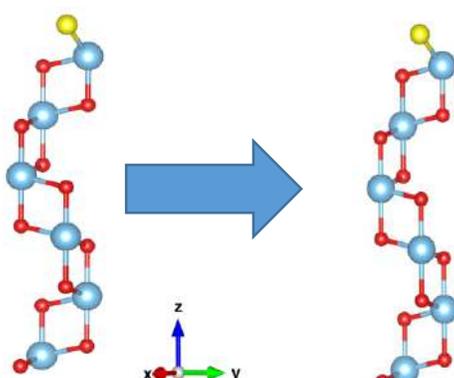
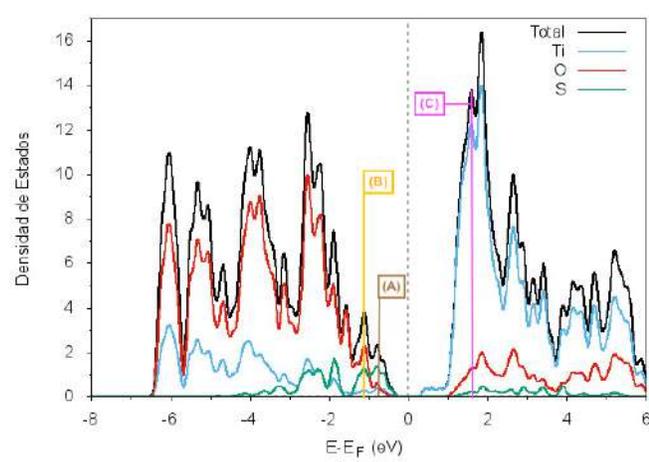
Para visualizar las estructuras y cálculos de los sistemas restantes se puede consultar el Anexo A.

El Cuadro 5 muestra que la presencia de un azufre en la superficie no distorsiona de manera significativa la estructura de la anatasa pura. No obstante, podemos observar cómo comienzan a aparecer estados con una notable participación del azufre en la banda de valencia, cercanos a la energía de Fermi.

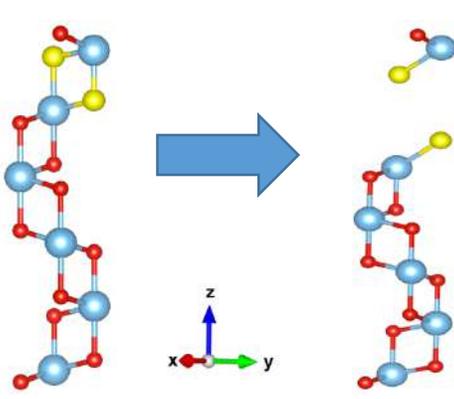
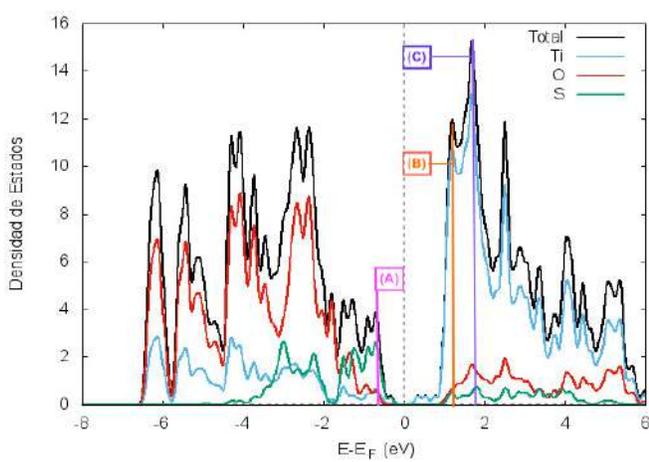
Respecto a los valores energéticos, se observa que la transición correspondiente a AC se encuentra desde el rango UV-B (280nm - 315nm) hasta el verde (520nm – 565nm) mientras que la transición BC se encuentra dentro desde el rango UV-C (190nm – 280nm) hasta el del azul (435nm – 500nm). Ambas tienen una componente perteneciente a la región del visible.

Cuando se sustituyen dos azufres en el sistema (Cuadro 6) se observa que las capas 1 y 2 se desplazan bastante al realizar la optimización; esto resulta en un incremento en la distancia de un 54% respecto a la observada entre las capas de la anatasa pura.

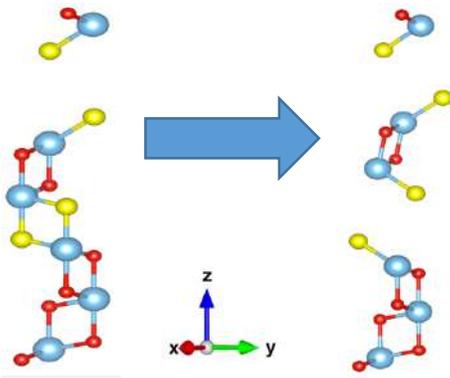
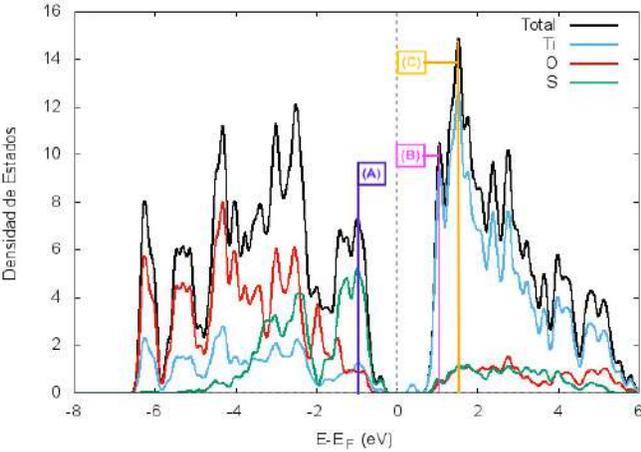
Cuadro 5. Estructura, densidad de estados y transiciones electrónicas calculadas para el sistema celda modelo con un azufre.

Estructura/Nombre			S1-a	
Inicial		Final		
				
Distancia	E (eV)		λ (nm)	
AC	2.31	4.05	536.73	306.13
BC	2.75	4.64	450.85	267.21

Cuadro 6. Estructura, densidad de estados y transiciones electrónicas calculadas para el sistema celda modelo con dos azufres.

Estructura/Nombre			S2-bc	
Inicial		Final		
				
Distancia	E (eV)		λ (nm)	
AB	1.87	3.45	663.02	359.37
AC	2.20	3.90	563.56	317.91

Cuadro 7. Estructura, densidad de estados y transiciones electrónicas calculadas para el sistema celda modelo con cuatro azufres.

Estructura/Nombre			S4-bcfg	
Inicial		Final		
				
Distancia	E (eV)		λ (nm)	
AB	2.00	3.63	619.92	341.55
AC	2.35	4.10	527.59	302.40

En referencia a los estados que aporta el azufre (Cuadro 6), podemos observar que siguen apareciendo en gran medida en la zona de valencia, cercanos a la energía de Fermi y además, existe una mayor contribución de éste en comparación con el caso anterior. La transición AB se encuentra desde el rango del UV-A (315nm – 380 nm) hasta el del rojo (625nm – 780nm), mientras que la transición AC se encuentra desde el rango del UV-A (315nm – 380nm) hasta el verde (520nm – 565nm). Esto muestra que se obtiene una disminución en energía con respecto al caso donde tenemos 1 azufre superficial. No obstante, esto se logra a costa de una mayor deformación en la estructura.

Por último, de acuerdo al Cuadro 7, observamos una deformación muy marcada cuando el sistema tiene 4 azufres llegando a aparentar que la estructura se ha fragmentado. Si se compara la distancia de las capas desplazadas con respecto a la anatasa pura, se obtiene un porcentaje de incremento de un 92%. Este es acentuadamente mayor que el obtenido en el caso anterior con 2 azufres. Respecto a la densidad de estados, el azufre incorpora una gran cantidad de estados energéticos en comparación con los obtenidos para los casos con 1 y 2 azufres. Estos estados siguen apareciendo en la misma zona que en casos anteriores.

Respecto a las transiciones señaladas en el gráfico, la transición AB se encuentra desde el rango del UV-A (315nm – 380nm) hasta el naranja (590nm – 625nm) mientras que la transición AC se encuentra desde el rango del UV-B (280nm – 315nm) hasta el del verde (520nm – 565nm).

4.4 Cálculos computacionales del agregado molecular.

Los cálculos realizados en esta sección permitieron el modelado de zonas con defectos en las nanopartículas así como el estudio del fenómeno observado experimentalmente de adsorción del azul de metileno.

Los grados de libertad para las optimizaciones parciales involucraron el desplazamiento en los tres ejes de la molécula de azul de metileno, los ángulos de

orientación relativos a la superficie y la posición del azufre superficial, así como el hidrógeno enlazado a este dopante. Optimizaciones adicionales fueron realizadas partiendo de diferentes funcionales.

La nomenclatura empleada para las distancias, ángulos de enlace y ángulos diedros para la presentación de resultados de las estructuras optimizadas se muestran en el Cuadro 8 y la estructura de entrada se mostró anteriormente en la Figura 8 en la sección 3.2.

Cuadro 8. Nomenclatura de parámetros geométricos seleccionados del sistema azul de metileno- superficie modelo.

Identificación	Descripción
S-H	Distancia de enlace del azufre de la superficie hacia hidrógeno enlazado al azufre de la superficie.
SAM-S	Distancia entre el azufre del azul de metileno y el azufre de la superficie.
NAM-Ti	Distancia entre el nitrógeno (en el anillo aromático del S) y el titanio inmediato posicionado debajo de este.
SAM-Ti	Distancia entre el azufre del azul de metileno y el titanio enlazante al azufre de la superficie.
Ti-SAM-NAM	Ángulo de inclinación del nitrógeno hacia la superficie
3O-S	Ángulo diedro que indica la inclinación del azufre superficial con respecto a los oxígenos fijos de la misma superficie.
Hb(O-S-H)	Ángulo que indica la orientación del hidrógeno enlazado al azufre de la superficie con respecto al oxígeno vecino.
S-Ti	Distancia entre el azufre de la superficie y su titanio enlazante

Los resultados de las optimizaciones con los diferentes funcionales se encuentran en el Cuadro 9. Las distancias se encuentran reportadas en Angstrom y los ángulos en grados.

Cuadro 9. Valores de parámetros geométricos de estructuras optimizadas del sistema azul de metileno-superficie modelo.

	Estructura Inicial	PBE	PBEsol	AM05	BLYP
S-H (Å)	1.34	1.38	1.40	1.40	1.38
SAM-S (Å)	3.02	3.09	2.95	2.99	3.18
NAM-Ti (Å)	3.28	2.91	2.71	2.80	3.04
SAM-Ti (Å)	3.33	3.54	3.45	3.56	3.64
Ti-SAM-NAM (°)	92.49	84.54	82.96	82.44	84.76
S-Ti (Å)	2.48	2.46	2.44	2.44	2.50
3O-S (°)	11.86	14.07	15.26	15.93	13.97
Hb(O-S-H) (°)	82.71	77.40	3.66	4.93	77.26

La variación en las distancias SAM-S y SAM-Ti y la disminución en la distancia NAM-Ti y en el ángulo Ti-SAM-NAM nos indican que la molécula de azul de metileno sufrió un reacomodo en el cual se elevó ligeramente e inclinó su nitrógeno presente en el anillo principal hacia la superficie.

En el caso de la superficie, el ángulo de inclinación del azufre aumentó y su hidrógeno enlazante se alejó ligeramente. Algo importante a notar sobre este hidrógeno es que las optimizaciones con PBEsol y AM05 comienzan a apuntarlo hacia el oxígeno vecino (disminución en el ángulo Hb(O-S-H)), mientras que con PBE y BLYP no ocurre esto.

La Figura 19 muestra la estructura inicial (a) y la estructura final optimizada con AM05 (b) para el agregado molecular. En esta se puede observar de manera clara cómo el

protón es dirigido hacia el oxígeno vecino. Las estructuras optimizadas con los funcionales restantes se encuentran en el Anexo B.

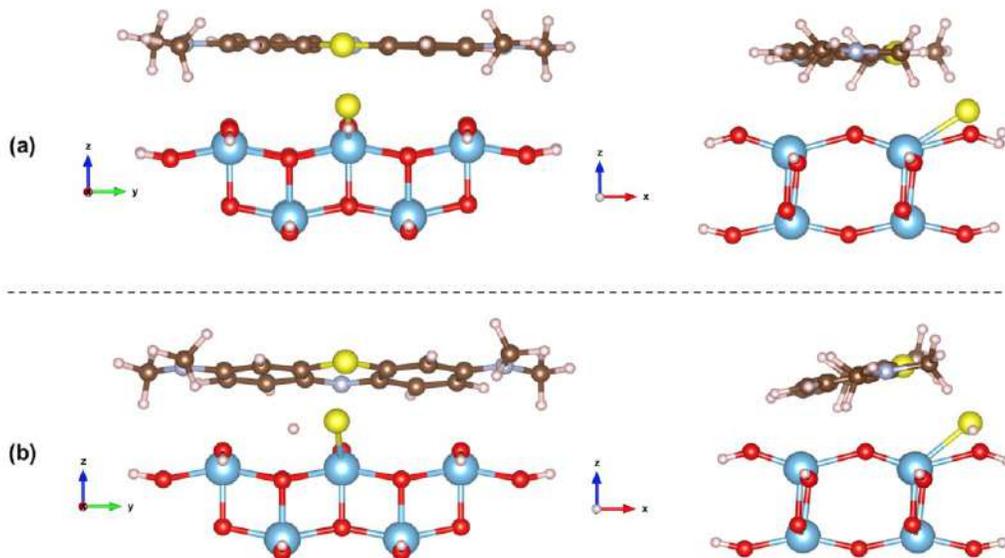


Figura 19. Comparación entre estructura inicial del agregado molecular (a) con respecto a estructura optimizada con AM05 (b).

Debido a la diferencia observada entre los distintos funcionales en cuanto a la orientación del hidrógeno enlazado al azufre, se realizaron cálculos de la energía de cada estructura de manera individual, a este tipo de cálculo se le denomina cálculo de un sólo punto, haciendo referencia a su posición en la superficie de energía potencial de los sistemas estudiados. Para éstos, se emplearon como estructuras de entrada las obtenidas con los funcionales AM05 y PBE. De igual manera, se separaron las partes constituyentes de los sistemas (clúster y azul de metileno) y se calcularon las energías. Con estos valores se determinaron las energías de estabilización para las posibles combinaciones entre los diferentes funcionales con el objetivo de encontrar la configuración más estable.

Las energías de estabilización para cada funcional y cada cruce de funcionales se muestran en el Cuadro 10. En dicho cuadro se pueden encontrar dos tipos de nomenclaturas. Cuando se muestra únicamente un funcional, se está haciendo referencia a la energía de estabilización final obtenida para la optimización parcial con el funcional. En el caso del cruce de funcionales, se muestra primero el funcional usado en el cálculo de un sólo punto y posteriormente se indica el funcional con el que fué optimizado. Ambos funcionales aparecen separados por dos diagonales.

Cuadro 10. Energías de estabilización con diferentes funcionales para el agregado molecular.

Nombre	Energía de Estabilización	
	eV	kcal/mol
PBE	-3.57	-82.33
PBEsol	-4.43	-102.16
AM05	-3.13	-72.18
BLYP	-3.64	-83.94
PBE//AM05	-3.68	-84.97
AM05//PBE	-3.48	-80.35
BLYP//AM05	-3.09	-71.24
BLYP//PBE	-3.08	-70.92
PBEsol//AM05	-4.36	-100.66
PBEsol//PBE	-4.15	-95.82

Los valores de energía obtenidos para las optimizaciones con los funcionales (primeras 4 filas) son consistentes con lo reportado por Green y col. (2010). En su artículo estudian la adsorción de piridina en dióxido de titanio fase rutilo y fase anatasa. Estos autores reportan valores de 69 y 85 kcal/mol, dependiendo de la orientación de la piridina, para la adsorción en fase anatasa.

La magnitud de los valores de la energía de estabilización confirman que el proceso corresponde a una quimisorción. De acuerdo a la bibliografía, ésta ocurre cuando la energía está en valores cercanos o mayores a 47.8kcal/mol (Atkins y Paula, 2006; Kill y Kontogeorgis, 2016).

Respecto a los cálculos que involucran el cruce de funcionales, los resultados del Cuadro 10 indican que en todos los casos existe una mejor estabilización cuando el hidrógeno se encuentra orientado hacia el oxígeno vecino. Esto nos sugiere que podría existir un mecanismo donde el hidrógeno migra hacia el oxígeno vecino.

Con el objetivo de estudiar más a fondo este fenómeno y dilucidar las implicaciones que esto tendría en el acomodo del azul de metileno en la superficie, así como en la transferencia de carga y en la estabilización, se construyó una estructura en donde se colocó al protón enlazado con el oxígeno vecino. La Figura 20 muestra la estructura descrita.

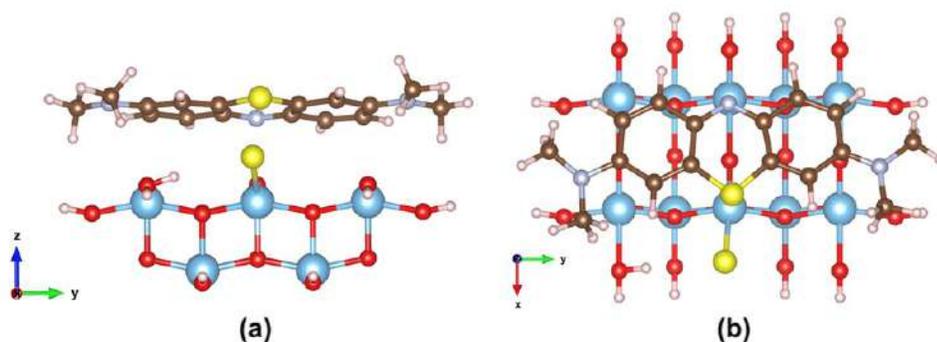


Figura 20. Estructura inicial del agregado molecular con protón transferido. Vista lateral (a) y superior (b).

Para las optimizaciones, se consideraron los mismos grados de libertad y parámetros que en el agregado molecular sin realizar la migración y además, se incluyeron la posición del oxígeno receptor del protón y sus hidrógenos, así como la rotación de los metilos de la molécula del azul de metileno.

Aunado a este aumento en el número de grados de libertad es necesario aumentar la nomenclatura empleada para la presentación de resultados. El Cuadro 11 muestra las nuevas definiciones, las cuales se agregan a las descritas anteriormente para el sistema previo a la migración del protón.

Cuadro 11. Nomenclatura y descripción complementaria para el agregado molecular con transferencia de protón.

Identificación	Descripción
H-O-H	Ángulo formado entre los hidrógenos en la molécula de agua formada debido a la migración del protón.
Ht-O	Distancia del protón transferido hacia su oxígeno enlazante.
4O	Ángulo diedro formado entre 3 oxígenos superficiales fijos y el oxígeno receptor del protón.
H4-O14	Distancia entre el hidrógeno presente en el metilo y el oxígeno.
H17-O17	Distancia entre el hidrógeno presente en el metilo y el oxígeno.
H14-O22	Distancia entre el hidrógeno presente en el metilo y el oxígeno.
H1-O12	Distancia entre el hidrógeno presente en el metilo y el oxígeno.

La definición de la parte referente a los metilos se clarifica en la Figura 21. Es importante notar la orientación de los ejes de referencia ubicados en la esquina inferior izquierda de cada estructura.

Las distancias y ángulos obtenidos en las optimizaciones con los diferentes funcionales se muestran en el Cuadro 12. Las distancias se encuentran reportadas en Angstrom y el ángulo en grados.

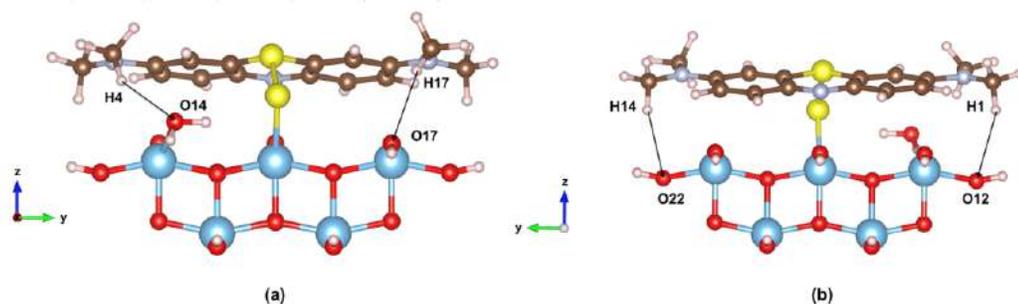


Figura 21. Definición de distancias hidrógeno de metilo-oxígeno hacia el agregado molecular con protón transferido. Vista frontal (a) y trasera (b).

Cuadro 12. Distancias y ángulos obtenidos para optimizaciones del agregado molecular con protón transferido.

	Estructura Inicial	PBE	PBEsol	AM05	BLYP
SAM-S (Å)	3.05	2.15	2.10	2.12	2.32
NAM-Ti (Å)	2.88	2.83	2.68	2.75	2.99
SAM-Ti (Å)	3.61	3.57	3.46	3.55	3.69
Ti-SAM-NAM (°)	83.06	82.80	83.56	82.35	81.97
S-Ti (Å)	2.45	2.49	2.47	2.48	2.48
3O-S (°)	15.68	28.60	28.92	29.30	26.61
H-O-H (°)	101.07	106.62	105.63	105.63	106.63
Ht-O (Å)	0.98	1.00	1.01	1.00	1.00
4O (°)	0.00	11.70	11.91	11.85	11.24
H4-O14 (Å)	3.38	2.44	2.43	2.36	2.57
H17-O17 (Å)	3.58	2.82	2.75	2.84	2.88
H14-O22 (Å)	2.76	2.86	2.74	2.75	2.95
H1-O12 (Å)	2.92	2.77	2.60	2.72	2.97

Los resultados nos muestran que la migración del protón permite un decremento considerable en la distancia SAM-S. Parte de esta disminución se debe a que el ángulo del azufre superficial (3O-S) aumenta llegando casi a duplicar su valor en comparación con el de la estructura inicial y a que el enlace S-Ti se alarga.

En el caso del ángulo de inclinación del azul de metileno, PBE, AM05 y BLYP inclinan un poco más la molécula hacia la superficie, mientras que PBEsol la disminuye en 0.5° . Lo anterior viene acompañado de ligeras variaciones para la distancia NAM-Ti.

Respecto a los metilos, existe un cambio considerable en la distancia H4-O14. Dicho cambio se asocia con el marcado aumento en el ángulo de inclinación del oxígeno receptor del hidrógeno (4O). En el caso de H17-O17, la disminución se debe a un cambio en el ángulo orientación en el plano XY de la molécula sobre la superficie

En cuanto a los metilos restantes, el cambio es ligero y tiene que ver principalmente con la orientación que toman hacia el oxígeno más cercano.

En referencia a la superficie, los ángulos 3O-S y 4O aumentan de manera considerable y el ángulo H-O-H se incrementa debido a que el protón transferido se encuentra dirigido hacia el azufre.

La Figura 22 muestra la estructura resultante de la optimización con el funcional PBEsol. Las estructuras optimizadas con los funcionales restantes (funcionales PBE, BLYP y AM05) se encuentran en el Anexo C.

Posteriormente, se obtuvieron las energías de estabilización para cada una de las estructuras finales para los diferentes funcionales. Los valores se encuentran en el Cuadro 13.

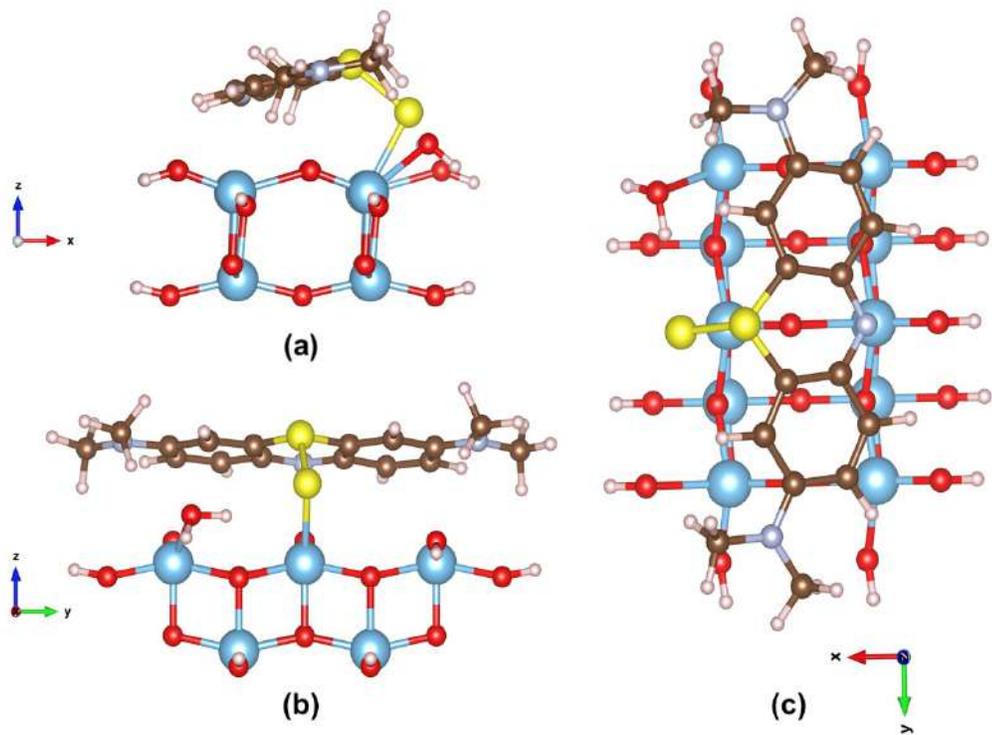


Figura 22. Estructura final optimizada con PBEsol para el agregado molecular con protón transferido. Vista lateral (a), frontal (b) y superior (c).

Cuadro 13. Energías de estabilización con diferentes funcionales para el agregado molecular con protón transferido.

Funcional	Energía de Estabilización (eV)
PBE	-4.16
PBEsol	-5.07
BLYP	-3.37
AM05	-4.32

Si se comparan las energías obtenidas con respecto a las estructuras anteriores previas a la migración del protón, se puede observar que el sistema logró estabilizarse aún más. Esto reafirma que el mecanismo de transferencia del protón se ve favorecido.

Con el objetivo de estudiar los cambios cuando se realiza la transferencia de protón en el agregado molecular, se realizaron cálculos para obtener la densidad de estados.

Para esto se obtuvieron los gráficos para las partes individuales (azul de metileno y clúster), así como para las estructuras optimizadas para los sistemas sin migración de protón y con el protón una vez transferido. Esto se realizó con el objetivo de observar la manera en que se encuentran los estados electrónicos de los sistemas aislados, interactuantes y con la modificación intramolecular.

La Figura 23 muestra los gráficos de densidad de estados para la molécula de azul de metileno (a), el clúster (b), la estructura previa a la migración del protón (c) y la estructura con protón transferido (d). Estos se obtuvieron con el funcional PBE.

La comparación de los gráficos presentes para (b) y (c) nos muestran que cuando ocurre la interacción del clúster con el azul de metileno aparece un estado energético en la banda de conducción con contribuciones por parte del carbono y nitrógeno principalmente. Este estado pertenece al último ocupado del azul de metileno (a). Una vez que se efectúa la migración del protón, ocurre una nivelación de este estado resultando en su desplazamiento hacia la energía de Fermi. De igual manera se observa la aparición de un pico por debajo de los 2eV (Figura 23 d) con una contribución principalmente por parte del carbono.

Esta aparición de picos en estados desocupados da evidencia de un fenómeno que involucra un proceso de transferencia de carga, tanto durante la interacción como cuando ha ocurrido la migración intramolecular del protón.

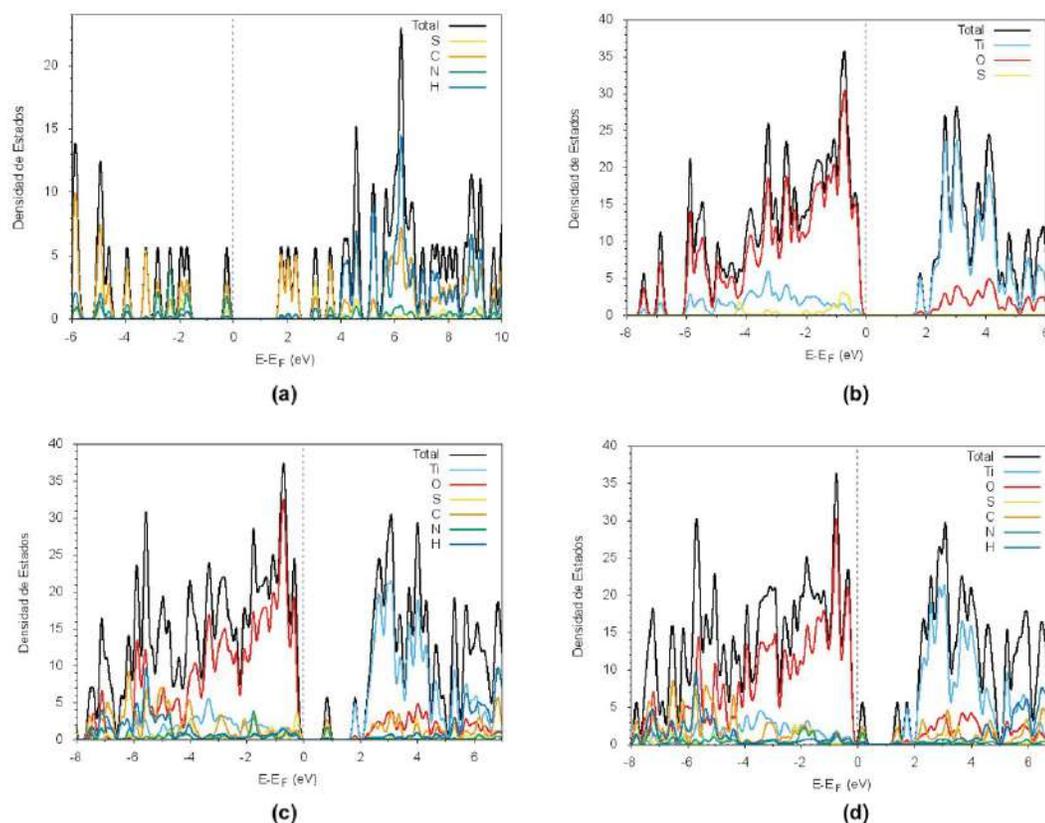


Figura 23. Gráficos de densidad de estados para azul de metileno (a), clúster (b), estructura previa a transferencia de protón (c) y con protón transferido (d).

Un análisis complementario para explicar las tendencias mencionadas arriba, se realizó mediante el análisis poblacional de Mulliken. Este esquema de partición de la densidad electrónica permite estimar la carga de cada átomo en función de los enlaces e interacciones en que participa.

En el caso del sistema previo a la migración del protón, inicialmente se obtuvieron las cargas para el sistema optimizado (PBE) y posteriormente para el clúster y el azul de metileno de manera individual. Por último, se calcularon las diferencias para cada átomo de los valores obtenidos para el sistema previo a la migración con respecto a los constituyentes de manera individual (clúster y al azul de metileno) con el objetivo de encontrar cómo se modificaron.

La Figura 24 muestra a la molécula de azul de metileno (a) y al clúster (b) de manera separada. La representación individual se realizó con el objetivo de poder representar de manera más sencilla la información obtenida. No obstante, hay que tener en cuenta que el sistema en estudio implica ambas partes en interacción.

En esta figura se puede encontrar información referente a átomos en el sistema en los respectivos recuadros. Estos contienen el etiquetado del átomo, su carga parcial (δ) y su diferencia de carga (Δ) con respecto a las partes individuales. Estas cantidades están definidas por unidad de carga elemental (q/e^-).

Además, con efectos de representación se emplean flechas que se relacionan con la diferencia de carga. Se debe de tomar en consideración únicamente la cabeza de la flecha y el color de la misma.

Las flechas rojas indican átomos que tuvieron ganancia de carga y las flechas azules indican pérdida de carga. Además, las flechas de mayor tamaño y con líneas sólidas indican diferencias de carga mayores a $0.01/e^-$ mientras que las líneas punteadas se refieren a diferencias menores a este valor.

Los resultados indican que 15 de los 20 átomos etiquetados en la molécula tienen pérdida de carga. De éstos, 10 átomos pierden más de $0.01/e^-$ (flecha azul sólida) y 5 pierden una cantidad menor a este valor. El átomo que sufre una mayor pérdida de carga es el azufre (S1). Inclusive su carga parcial, una vez ocurrida la interacción, pasa a ser de signo positivo.

Existe ganancia de carga para 5 átomos, de los cuales únicamente 2 (N4 y C8) se encuentran señalados con una flecha roja sólida. Los átomos restantes, C10, C11 y C12, tienen una ganancia de carga más pequeña.

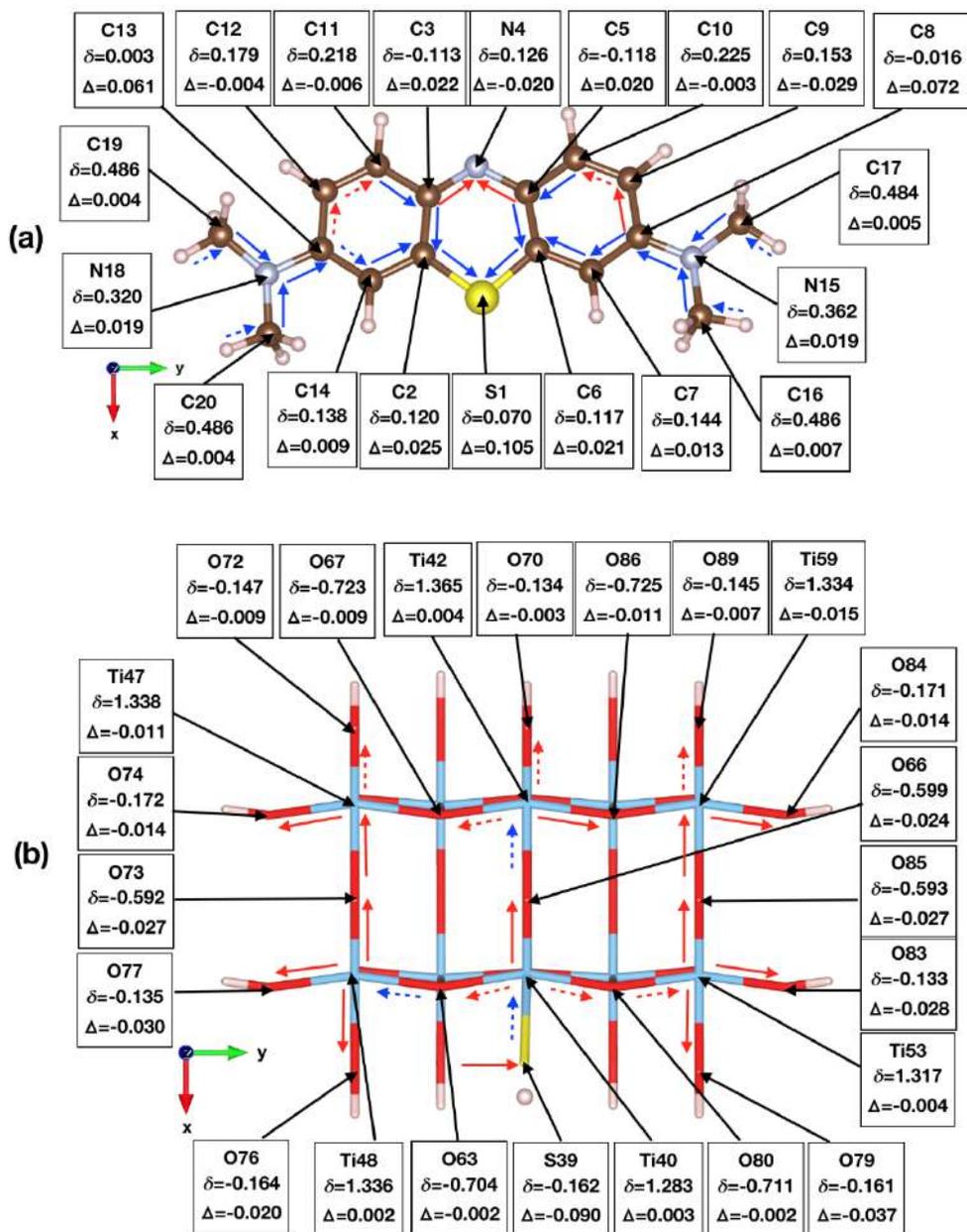


Figura 24. Etiqueta, carga parcial y diferencia de carga para azul de metileno (a) y clúster (b) en el sistema de interacción azul de metileno-clúster.

En el caso de los átomos de la superficie se observa que el azufre superficial (S39) tiene una ganancia importante de carga, así como los oxígenos (O63 y O66). Es importante notar que los titanios y oxígenos ubicados en los externos presentan una tendencia a ganar carga.

Muy pocos átomos sufren de pérdida de carga. Esto se limita a 3 titanios (Ti40, Ti42 y Ti48) los cuales tienen valores menores a $0.01/e^-$.

Para la obtención de resultados del análisis poblacional de Mulliken una vez ocurrida la migración del protón se realizaron los mismos pasos que para el sistema anterior.

El único cambio estuvo en las estructuras empleadas. En este caso se empleó el clúster individual con el protón transferido y en el caso del azul de metileno se empleó la misma estructura debido a que no hubo cambios en ésta.

La Figura 25 muestra de manera individual, las dos partes del sistema de estudio. También se pueden encontrar las flechas rojas y azules punteadas y sólidas, así como la etiqueta de los átomos, su diferencia de carga (Δ) y su carga parcial (δ). El significado de éstos es el mismo que para el caso anterior.

Respecto a la molécula, se observa que S1 vuelve a sufrir de pérdida de carga. También algunos carbonos en los anillos contiguos al central, pierden carga. En general se observa que la cantidad de átomos con deficiencia de carga es mucho menor que en el sistema donde solamente ocurre la interacción azul de metileno-clúster. En este caso se observa una mayor tendencia hacia la ganancia de carga. Esto podemos observarlo para los carbonos (C2, C3, C5 y C6) así como N4, que se encuentran en anillo central.

En el caso de la superficie, el átomo con una mayor pérdida de carga es el oxígeno receptor del protón (O76). También O66 muestra una importante pérdida de carga. Los otros átomos señalados con pérdida tienen valores más pequeños y menores a $0.01/e^-$.

Por otro lado, se observan ganancias de carga para S39, O67, O73, Ti48 y Ti40. Todos estos átomos se encuentran en lugares cercanos al O76. Los átomos restantes tienen una ganancia de carga menor.

En general se observan cambios importantes para Δ en las zonas cercanas al azufre de la superficie y al oxígeno receptor del protón. Los otros átomos muestran cambios más pequeños.

Con el fin de obtener la transferencia de carga neta, se sumaron las cargas de Mulliken para el clúster y para el azul de metileno por separado. Esto se realizó para el sistema previo a la migración del protón y posterior a la migración del protón con el funcional PBE. Los resultados se muestran en el Cuadro 14.

Cuadro 14. Transferencia de carga para sistema previo a la transferencia de protón y posterior a la transferencia de protón.

Nombre	Clúster (q/e ⁻)	Azul de Metileno (q/e ⁻)	Total (q/e ⁻)
Previo a la transferencia de protón.	-0.503	0.502	-0.001
Después de la transferencia de protón.	-0.539	0.538	-0.001

En ambos casos el azul de metileno pierde carga y el clúster es quien la gana. Lo anterior nos indica que la transferencia de carga ocurre desde el azul de metileno hacia el clúster. Inclusive cuando se da la migración intramolecular del protón, este proceso se ve favorecido y se transfiere alrededor de 0.04/e⁻ de carga adicional hacia la misma superficie.

Con la finalidad de realizar una comparación y corroboración de la transferencia y distribución de carga, se realizó también el análisis de Mulliken para los cálculos con

los funcionales restantes. Se obtuvieron los porcentajes de variación de cada uno con respecto a los resultados obtenidos con PBE para el sistema previo a la migración del protón y posterior a la migración del protón. Los porcentajes de variación se muestran en el Cuadro 15.

Cuadro 15. Comparación de la transferencia de carga de distintos funcionales respecto a PBE.

Funcional	Variación en el sistema previo a la transferencia de protón (%)	Variación en el sistema después de la transferencia de protón (%)
PBEsol	-18.33	-12.45
BLYP	14.94	12.27
AM05	-4.18	-0.19

Se puede observar un patrón similar de variación para un mismo funcional para cada sistema en estudio. El más cercano al valor obtenido de PBE es con el funcional AM05. El funcional PBEsol predice una menor cantidad de carga transferida, mientras que BLYP predice una mayor transferencia.

Al analizar cómo se encuentran distribuidas las cargas y las diferencias de cargas, se observan tendencias similares en los átomos para los resultados con distintos funcionales. También se realizó una comparación para PBE utilizando el método de análisis de Voronoi y se observó la misma tendencia.

El valor que predice Voronoi es mayor que el obtenido mediante Mulliken. Esto se asocia a la manera en que se calcula la carga para cada método.

Sin embargo, estos resultados nos ayudan a dar certeza y una fundamentación más sólida sobre la distribución de carga en el sistema desde el punto de vista cualitativo.

4.5 Nanopartículas dopadas con azufre y prueba de eficiencia fotocatalítica con radiación visible

Se realizaron 3 síntesis diferentes reduciendo la cantidad de disulfuro de titanio con respecto a las síntesis iniciales y empleando isopropanol como medio de reacción. La reducción en la cantidad de disulfuro de titanio se debió a los resultados obtenidos teóricamente y experimentalmente. Las relaciones usadas se muestran en el Cuadro 16.

Cuadro 16. Relaciones molares de síntesis en isopropanol con diferente cantidad de disulfuro de titanio.

Nombre	Isopropóxido de Titanio	Disulfuro de Titanio	Ácido Fluorhídrico	Agua	Isopropanol
IP80	0.80	0.20	2	10	36
IP90	0.90	0.10	2	10	36
IP95	0.95	0.05	2	10	36

Los polvos sintetizados tenían una coloración grisácea. Los pertenecientes a la síntesis IP90 e IP95 no presentaban diferencias entre sí. Sin embargo, eran más claros que IP80.

Con el objetivo de observar la actividad fotocatalítica de las nanopartículas se realizó la prueba de eficiencia fotocatalítica empleando radiación ultravioleta. Los resultados mostraron que las 3 síntesis realizadas presentan capacidad fotocatalítica. Los gráficos referentes al comportamiento fotocatalítico se encuentran en la Figura 26.

Los resultados muestran que IP80 presenta la mayor capacidad de adsorción de azul de metileno seguida por IP95 y por último IP90. Esto nos indica que no hay una relación directa entre la capacidad de adsorción y la cantidad de azufre en la nanopartícula, sino que hay otros factores a tomar en cuenta.

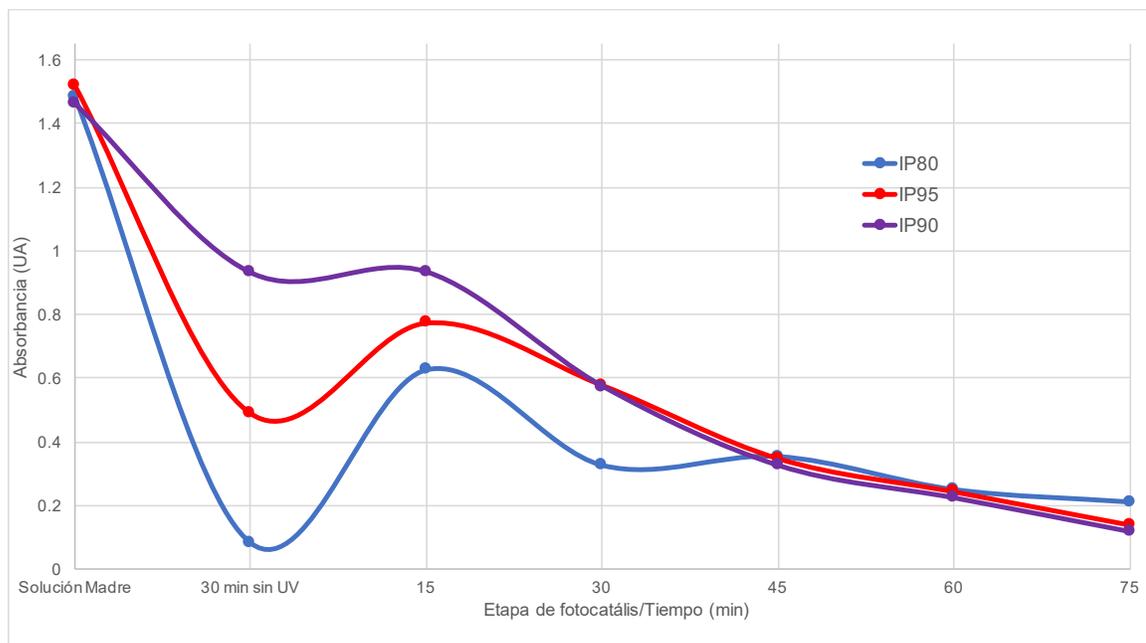


Figura 26. Prueba de desempeño fotocatalítico bajo radiación UV para muestras IP80, IP90 e IP95.

En términos de eficiencia fotocatalítica, se observa que las rectas que describen el comportamiento de las muestras IP90 e IP95, una vez ocurrida la desorción, tienen una mayor pendiente que IP80, por lo tanto estas muestras presentan una mejor capacidad fotocatalítica.

Posteriormente se procedió a realizar la prueba de eficiencia fotocatalítica bajo radiación visible. Para dicha prueba se modificó el diseño experimental para asegurar que la adsorción del azul de metileno en las nanopartículas no causara afectaciones en las mediciones realizadas de absorbancia.

Inicialmente se dejó homogeneizar el sistema por 30 minutos sin radiación electromagnética y se propició la desorción del colorante mediante la emisión de luz ultravioleta por 15 minutos. Posteriormente se cambió por una fuente de luz visible

por 15 minutos y se volvió a cambiar por luz ultravioleta. Se repitió este proceso de intercalación entre luz UV y luz visible hasta cumplir un tiempo de 120 minutos. Finalmente, se irradió por 30 minutos con luz UV para asegurar la completa desorción del azul de metileno.

Respecto a la fuente de luz visible, se usó un foco LED de 18W con una intensidad máxima de radiación en 458nm (azul). El espectro de emisión del foco empleado y sus especificaciones técnicas se encuentran en el Anexo D.

Los resultados obtenidos para las muestras IP90 e IP95 con este diseño experimental se muestran en la Figura 27. Para una visualización más sencilla, se colocaron zonas con colores indicativos para diferentes etapas en el experimento. La zona gris corresponde al periodo de homogeneización sin radiación electromagnética, la zona azul corresponde a los periodos de irradiación con luz azul, y por último, las zonas blancas corresponden a la etapa bajo radiación ultravioleta.

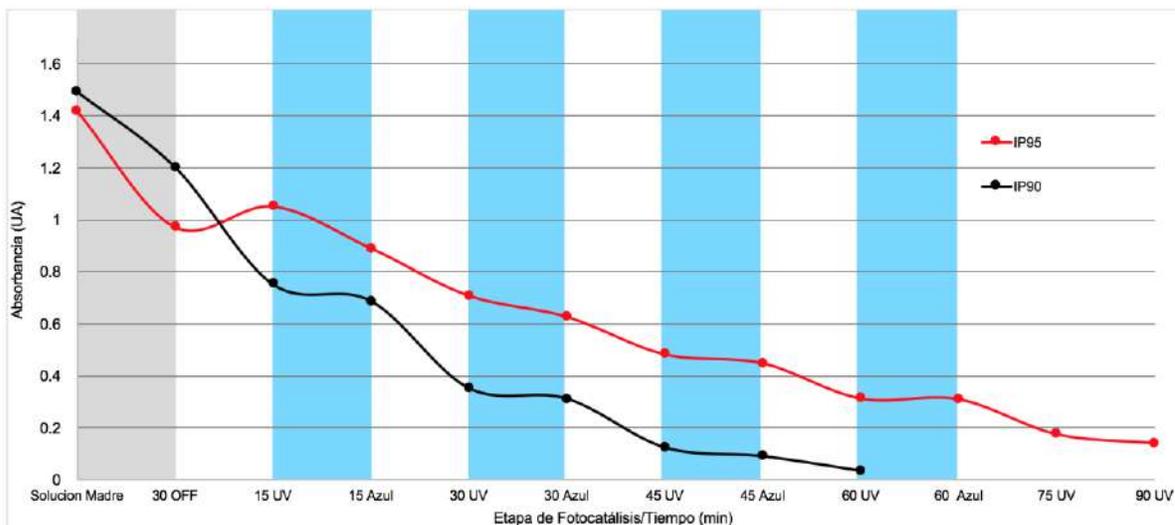


Figura 27. Gráfica de eficiencia fotocatalítica para muestras bajo intermitencia de radiación visible-UV.

Los resultados en la parte de adsorción son consistentes con lo observado anteriormente en donde se observa que la muestra IP95 tiene una mejor capacidad de adsorción que IP90. No obstante, IP90 logra degradar más rápidamente al azul de metileno que IP95.

Con la finalidad de observar la rapidez de degradación del azul de metileno bajo cada tipo de radiación, se obtuvieron las pendientes de cada parte del gráfico a partir de los 15 minutos bajo radiación azul. La gráfica se muestra en la Figura 28 en donde las zonas azules corresponden a irradiación con luz azul y las blancas a radiación ultravioleta.

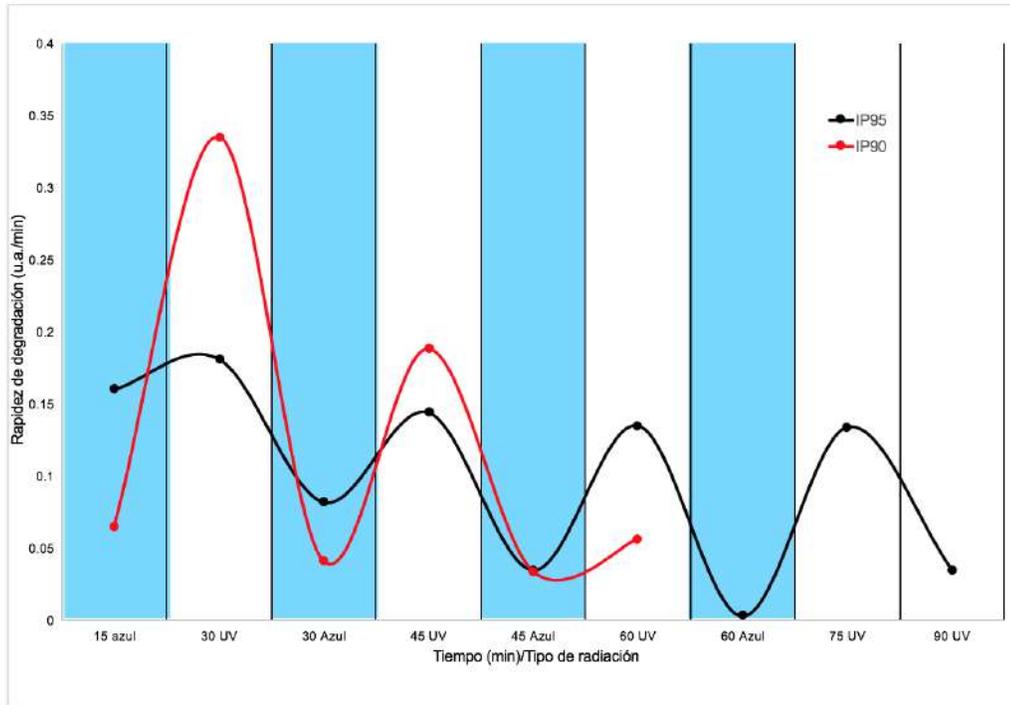


Figura 28. Rapidez de degradación del azul de metileno para las diferentes etapas de fotocatalisis.

Se observa que en todos los casos se obtienen valores de rapidez de degradación mayores a cero. Esto implica que las nanopartículas pueden realizar fotocátalisis bajo ambos tipos de radiación electromagnética. También es importante notar que la actividad fotocatalítica es mayor cuando el sistema se encuentra siendo irradiado con luz ultravioleta. También se puede observar que la rapidez de degradación para ambos tipos de radiación disminuye a medida que pasa el tiempo.

Los resultados de difracción de rayos X para IP90 e IP95 y su comparación con respecto a las referencias se muestran en la Figura 29 y Figura 30. Los difractogramas obtenidos fueron mejorados con ayuda de algoritmos.

Inicialmente se aplicó el filtro de Savitzky-Golay a los difractogramas obtenidos con la finalidad de reducir la cantidad de ruido en estos. Posteriormente se corrigió la inclinación de los difractogramas con la ayuda de un algoritmo de detección de línea base en el cual se empleó el método de segundas derivadas (ceros). Finalmente, y con el objetivo de realizar un análisis de los picos, se utilizaron gaussianas. Para los picos traslapados se utilizó un proceso que implicó la deconvolución del pico. Todo esto se realizó con ayuda del programa Origin 2019.

La comparación con respecto a la referencia de disulfuro de titanio nos muestra que existe coincidencia clara para los picos que corresponden a los planos (011) y (012). Respecto a los picos que se encuentran por encima de los 60° , es difícil asignarlos debido a que a pesar de que se redujo el ruido, no se elimina este por completo. Un mejor análisis requeriría una disminución en el tiempo de integración de la medición.

Al comparar entre los dos porcentajes de dopaje, es importante notar que los picos correspondientes a los planos mencionados anteriormente se ven mejor definidos para la muestra IP90, quien emplea una mayor cantidad de disulfuro de titanio durante su síntesis.

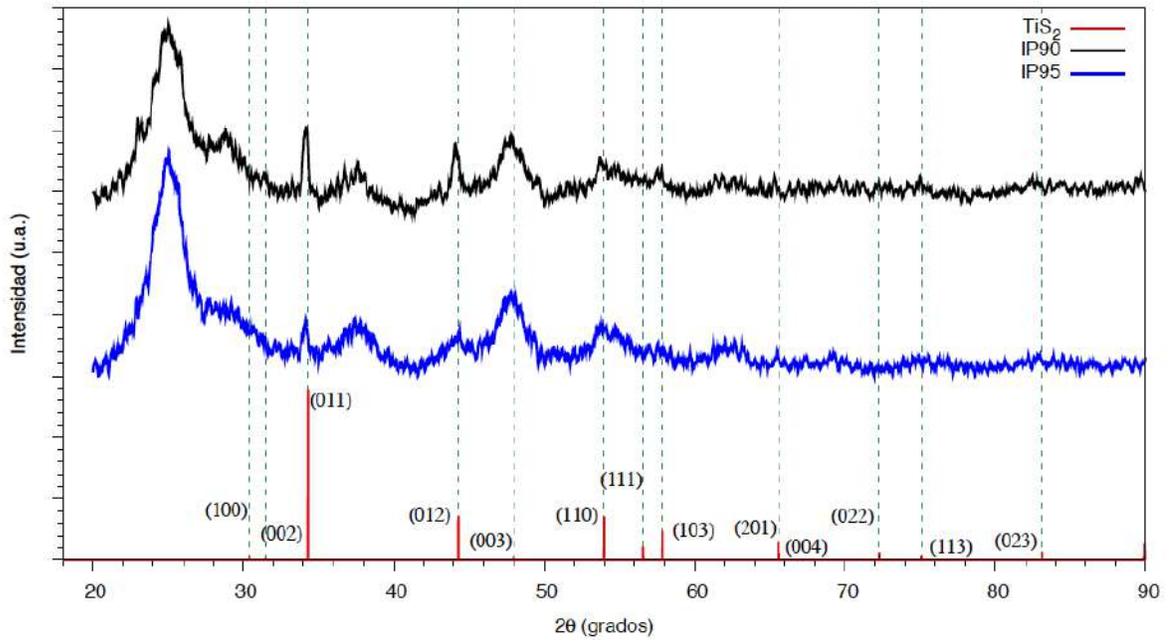


Figura 29. Difractogramas para muestras IP90 e IP95 y su comparación con referencia de disulfuro de titanio.

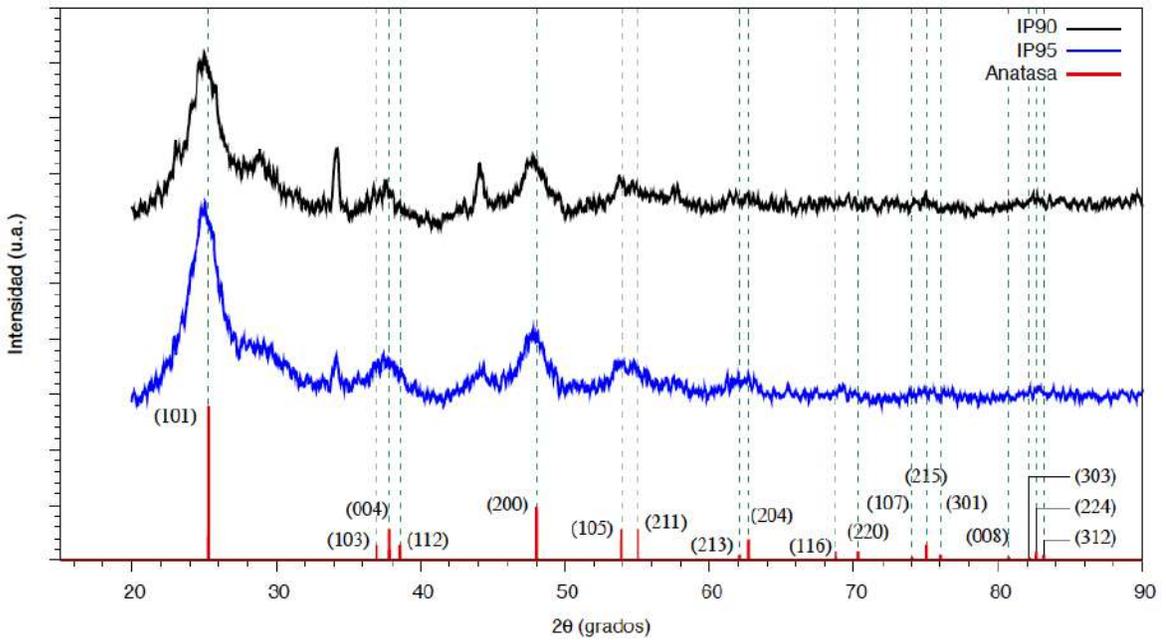


Figura 30. Difractogramas para muestras IP90 e IP95 y su comparación con referencia de anatasa.

Al realizar la comparación con la referencia de anatasa se puede observar que existe un mucho mayor número de picos que coinciden. Se ve la aparición del pico más intenso de la anatasa (plano (101)), al igual que otros planos que siguen siendo intensos pero en menor medida (planos (200), (004), (105), (211)).

También es importante notar la aparición de un pico que se encuentra en un valor superior al obtenido para el plano (101). Este pico no coincide con ninguno observado para la anatasa ni para el disulfuro de titanio.

Los difractogramas obtenidos se emplearon para calcular el tamaño de grano de las nanopartículas. Este se obtuvo a partir del ancho medio a la altura media (FWHM, por sus siglas full width at half maximum) para los picos pertenecientes a la fase anatasa. El tamaño de cristal se obtuvo con la ayuda de la ecuación:

$$\frac{\beta \cos(\theta)}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{\varepsilon \sin(\theta)}{\lambda}$$

Donde β es el FWHM en radianes, λ es la longitud de onda usada durante la medición, D es el tamaño del cristal, θ es el ángulo de difracción y ε es el estrés del cristal. La determinación del tamaño del cristal requiere de una regresión lineal de $\frac{\beta \cos(\theta)}{\lambda}$ contra $\frac{\sin(\theta)}{\lambda}$ (Qadri y col., 1999).

Los resultados obtenidos para las dos muestras se encuentran en el Cuadro 17. Los gráficos se pueden encontrar en el Anexo F.

Cuadro 17. Tamaño de cristal para nanopartículas con 5% y 10% de disulfuro de titanio.

Nombre	Tamaño de cristal (nm)
IP95	3.05
IP90	3.62

Se puede observar que el tamaño de cristal para las muestras con menor cantidad de disulfuro de titanio es mayor.

Los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman y su comparación con la referencia de anatasa se muestra en la Figura 31.

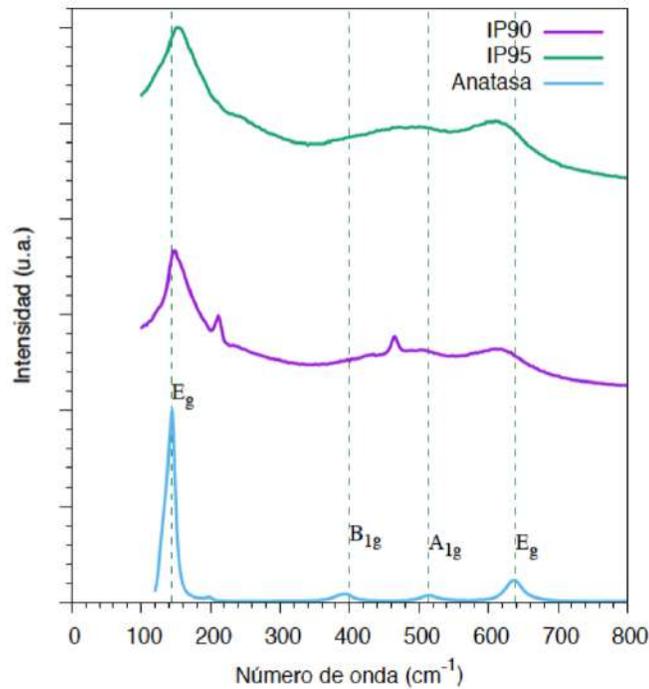


Figura 31. Resultados de espectroscopía Raman y comparación con referencia de anatasa para muestras IP90 e IP95.

Los espectros obtenidos muestran un grado de diferencia con respecto a los anteriores. En este caso se observan picos menos definidos y con un notable desplazamiento.

Se observa que existe un desplazamiento del pico más intenso hacia valores mayores de número de onda para ambas muestras. Este desplazamiento es más evidente para la muestra IP95. También el modo B_{1g} se desplaza hacia valores más

altos mientras que los modos A_{1g} y E_g ($\nu \approx 640\text{cm}^{-1}$) presentan desplazamientos hacia valores menores de número de onda. muestra IP90 presenta un pico más definido y menos ancho que la muestra IP95.

Las imágenes obtenidas mediante la microscopía electrónica de transmisión (TEM) se encuentran en la Figura 32 para la muestra IP90 (a y c) e IP95 (b y d). Se pueden encontrar otras imágenes en el anexo E.

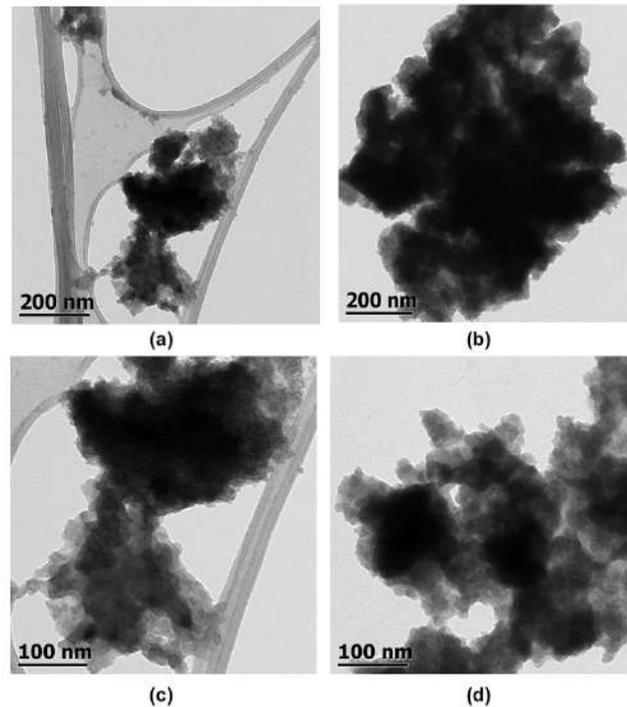


Figura 32. Imágenes obtenidas con TEM para muestras IP90 (a y c) e IP95 (b y d).

Se observa que las nanopartículas no se dispersaron por completo bajo las condiciones empleadas. No obstante, se alcanzan a observar algunas formas en las imágenes obtenidas y de igual forma se aprecian diferencias entre las morfologías obtenidas para IP90 con respecto a IP95.

Se puede notar que las imágenes correspondientes a IP90 tienden a tener bordes con una mayor cantidad de imperfecciones o defectos mientras que en el caso de IP95 se observan bordes ligeramente más homogéneos y redondos.

5. DISCUSIÓN

5.1 Nanopartículas sintetizadas con diferente relación agua-ácido fluorhídrico

El papel del ácido fluorhídrico es muy importante para la obtención de nanopartículas con un buen desempeño fotocatalítico debido a que el flúor, como agente de terminación superficial, ayuda a estabilizar y propiciar el crecimiento de caras más reactivas en las nanopartículas. Debido a esto, se observa que las nanopartículas que parten de una síntesis con una relación molar de 2 de ácido fluorhídrico tienen un mejor desempeño que aquellas que parten de 0.5. Por otro lado, el ácido también actúa como catalizador en la reacción de síntesis al protonar al grupo alcóxido presente en el precursor y mejorar su capacidad como grupo saliente.

En el caso de las relaciones de agua empleadas, hay que recordar que durante el proceso de síntesis sol-gel, se tiene inicialmente una reacción de hidrólisis y posteriormente ocurre la condensación vía alcoxolación u oxolación (Brinker y Scherer, 1990). Entonces cuando se reduce la cantidad de agua, la rapidez de la reacción se ve afectada debido al principio de Le Chatelier, resultando en una cinética de formación del cristal más lenta. Esto provoca que las nanopartículas puedan ser más grandes en tamaño y más cristalinas. El mayor grado de cristalinidad permite una mejor difusión de pares electrón-hueco en el sistema. Sin embargo, los defectos superficiales funcionan como zonas donde se puede acumular carga y ocurrir procesos de oxidación o reducción de moléculas adsorbidas. Por lo tanto no es conveniente tener superficies demasiado cristalinas.

Teniendo lo anterior en cuenta, la Muestra 3 sería más cristalina que las otras y además, la presencia de caras reactivas sería menor. Es por estas razones que esta muestra fue la menos favorecida de las 4 sintetizadas y por ende la que mostró el peor desempeño.

Por otro lado, la Muestra 1 se desempeña de mejor manera que la 3, pero debido a que posee una menor cantidad de ácido en comparación con las muestras 2 y 4, la presencia de caras reactivas no fue favorecida del mismo modo.

Por último, las muestras 2 y 4 tienen un comportamiento similar a pesar de tener diferentes cantidades de agua. Esto se atribuye a que, como se mencionó anteriormente, el ácido propicia la formación de caras reactivas y además actúa como catalizador en la reacción de síntesis, por ende una modificación en las relaciones de agua no tiene un efecto tan marcado para la cantidad de ácido usada.

5.2 Síntesis de nanopartículas con alto grado de azufre y diferente tipo de alcohol

El solvente empleado implica una gran diferencia durante el proceso de síntesis de las nanopartículas. Esto es debido a que uno de los productos de la reacción es el alcohol isopropílico. Por lo tanto, cuando se modifica el medio y se agrega isopropanol, de acuerdo al principio de Le Chatelier, tendremos un desplazamiento del equilibrio de la reacción hacia los reactivos, lo cual resulta en una cinética de formación del cristal más lenta que en caso de usar etanol. Debido a esto, los cristales que se forman tienen una menor cantidad de defectos y sus superficies quedan con una mejor terminación. Además, una cinética de formación lenta, aunada a la cantidad de sitios de nucleación formados por efecto del solvente, contribuye en la obtención de nanopartículas de un mayor tamaño.

Es por esto que el espectro Raman nos indica que las muestras sintetizadas en etanol tienen un menor grado de cristalinidad y además, las imágenes de TEM nos revelan que dichas resultan tener un tamaño menor que las muestras que fueron sintetizadas en isopropanol.

Respecto a los resultados del desempeño fotocatalítico, las muestras sintetizadas en isopropanol muestran una mayor capacidad de adsorción de azul de metileno debido a que una mejor terminación superficial permite que éste se acomode mejor sobre la superficie. Por otro lado, los defectos en la superficie de un material ayudan a generar

sitios que pueden estabilizar excitones y por ende tener una mayor capacidad de generación de radicales libres. Es por esto que las muestras sintetizadas en etanol, con un mayor número de defectos, exhiben una mejor capacidad para degradar al azul de metileno.

La muestra B4I100 es la que logra adsorber una mayor cantidad de azul de metileno y aparenta tener un comportamiento similar o mejor que el observado en las muestras sintetizadas con etanol. Esto se debe a que cuando B4I100 adsorbe una cantidad muy alta de azul de metileno y posteriormente comienza el proceso de desorción y de generación de radicales libres, la mayoría de las moléculas de azul de metileno se encuentran cercanas a las nanopartículas y por ende los radicales formados las encuentran rápidamente y comienza a degradarlas. Además, la velocidad de desorción para esta muestra es menor que para B2I50 (comparando las pendientes). Es por esto que la muestra B4I100 aparenta un mejor desempeño fotocatalítico.

Respecto a los resultados de difracción de rayos X se pudo corroborar la presencia de picos tanto de anatasa como de disulfuro de titanio en las muestras sintetizadas.

Para las muestras que parten de un 50% de disulfuro de titanio, los picos observados de anatasa son de una intensidad muy baja en comparación con los del disulfuro. Esto nos indica que no hay presencia de una fase pura y que además, una gran parte del disulfuro no logró incorporarse a la anatasa y se recristalizó. La anchura del pico correspondiente al plano (101) de la anatasa nos indica que las nanopartículas de anatasa formadas son muy pequeñas.

En el caso de las muestras que parten de 100% de disulfuro de titanio, la falta de coincidencia para los picos de la anatasa plantea dos posibles opciones. La primera es que no haya ocurrido reacción bajo las condiciones empleadas. La segunda opción sería que se formaron nanopartículas tan pequeñas y en una proporción tan pequeña que no pudieron ser detectadas por el instrumento.

El desplazamiento observado para los picos, de acuerdo con la ley de Bragg, se debe a cambios en la distancia interplanar que a su vez se relacionan con modificaciones en los parámetros de la celda. Esto podría darnos indicios de que existe presencia de otros elementos (como oxígeno) en la estructura del disulfuro de titanio. Por otro lado, el cambio en la intensidad de los picos se asocia a un crecimiento preferencial del plano (001). Esto se debe a las condiciones de síntesis empleadas, en específico al efecto del ácido fluorhídrico durante la reacción de síntesis.

Los resultados obtenidos de la espectroscopía Raman señalan que los espectros tanto para el TiS_2 como para el TiO_2 presentan una gran similitud entre sí. Dilucidar este fenómeno implicaría el uso de otro tipo de cálculos computacionales que incluyan fonones. Sin embargo, eso va más allá del alcance del presente trabajo.

Además, teniendo en cuenta los resultados de difracción de rayos X y el elevado costo del disulfuro de titanio puro, no sería factible buscar el desarrollo de nanopartículas con cantidades tan elevadas de este reactivo.

5.3 Cálculos computacionales de la red de anatasa con diferentes grados de dopaje

Cuando el azufre se encuentra sustituyendo a algún oxígeno en las capas internas del material tiende a deformar la estructura. Esto se debe a que dicho tiene un mayor tamaño en comparación con el oxígeno y además, prefiere mantenerse enlazado hacia un titanio mientras mantiene una interacción de Van Der Waals con el otro. Lo anterior ayuda a soportar la idea de que el azufre provoca que las nanopartículas obtenidas posean una gran cantidad de defectos y coincide con lo observado en las imágenes de TEM.

Además, a medida que se incrementa la cantidad de azufres, la deformación de la estructura aumenta, poniendo en evidencia que no se podrían sintetizar nanopartículas con altos porcentajes de azufre. Esto se encuentra relacionado con los resultados obtenidos para las muestras que parten de un 50% y 100% de disulfuro de titanio. Como no se pueden estabilizar nanopartículas con altos porcentajes de

azufre, si éste se encuentra en cantidades elevadas durante la síntesis, quedaría sin incorporarse a las nanopartículas e inclusive podría llegar a ocurrir una recristalización del mismo. Además, las nanopartículas de anatasa con azufre que pudieran llegar a formarse, tendrían tamaños muy reducidos. Por lo tanto, a medida que haya más disulfuro de titanio sin reaccionar y cristalizado, entonces los resultados de difracción de rayos X apuntarán hacia éste.

Otra posibilidad sería que a medida que el disulfuro se va recristalizando, la anatasa se va incorporando a manera de dopante. Este efecto causaría deformaciones en la estructura del disulfuro de titanio y se vería reflejado en los resultados de caracterización. El estudio de cómo afectaría el oxígeno a la estructura requeriría de cálculos computacionales.

Un punto importante a mencionar de los resultados es la posición preferencial para el azufre en la estructura. La comparación de las energías para los diferentes slabs es menor para los sistemas donde el azufre está cercano a la superficie. Esto es indicativo de que estos sistemas se ven favorecidos energéticamente. Entonces será más probable encontrar nanopartículas con el agente dopante en la superficie o en capas cercanas a esta. Esto reitera la importancia de no emplear cantidades elevadas de disulfuro de titanio como precursor.

Además de los resultados de los cambios estructurales del azufre, su efecto en los estados energéticos mostró ser favorable. En todos los casos, ayuda a reducir la brecha energética de la anatasa pura, independientemente de en qué posición o porcentaje se encuentre. Esto es ventajoso debido a que implica que no es necesario tener altos grados de dopaje o metodologías de síntesis que requieran de un control riguroso.

5.4 Cálculos computacionales del agregado molecular

Los resultados confirmaron la existencia de una interacción entre el azul de metileno y la superficie modelo. Esto ayuda a corroborar que lo observado experimentalmente

es una adsorción debido a la presencia del azufre en las nanopartículas. Además, los valores energéticos de esta interacción la clasifican como una quimisorción.

Cuando se optimiza al sistema sin transferencia de hidrógeno, se llega a dos configuraciones diferentes con diferentes funcionales. Una de ellas es cuando el hidrógeno que está enlazado al azufre superficial se mantiene en su posición (PBE y BLYP) y la otra es cuando el mismo hidrógeno comienza a dirigirse hacia el oxígeno vecino (PBEsol y AM05). La razón de esta diferencia está en que la hipersuperficie de energía potencial puede tener varios mínimos locales. Uno de estos mínimos locales se alcanzó con la configuración obtenida para PBE y BLYP. Pero PBEsol y AM05 lograron encontrar un mínimo local más estable que los otros funcionales. Esa es la razón por la cual al realizar el análisis de energía con los funcionales cruzados, en todos los casos se obtienen valores más favorables para las estructuras donde el hidrógeno está apuntado hacia el oxígeno.

En términos estructurales, la migración del protón hacia el oxígeno vecino permite un mejor acercamiento del azul de metileno hacia el clúster. Si comparamos el porcentaje de variación en las distancias para ambos sistemas, observamos cambios notables. Una gran cantidad de estos cambios se relacionan con reducciones en distancias. Los porcentajes de variación se pueden observar en el Cuadro 18.

Cuadro 18. Porcentajes de variación de estructura con hidrógeno transferido con respecto a sin hidrógeno transferido.

Porcentaje de Variación (%)				
	PBE	PBEsol	AM05	BLYP
SAM-S	-30.28	-28.98	-29.17	-27.10
NAM-Ti	-2.76	-1.17	-1.89	-1.71
Ti-SAM-NAM	-2.06	0.73	-0.11	-3.29
S-Ti	0.84	1.08	1.58	-0.68

Estos resultados nos dejan en evidencia que el hidrógeno que se encontraba enlazado al azufre superficial limitaba la interacción entre éste con respecto al azul de metileno. Pero una vez que se realiza la migración del protón, entonces el azufre superficial se estabiliza de manera que refuerza su interacción con el azufre del azul de metileno. Esto produce una reducción en la distancia de alrededor de un 30%. En el caso de las otras distancias no existe un cambio grande. Esto se atribuye al lugar donde ocurre la migración intramolecular y a que en las otras zonas de interacción (otros parámetros) no ocurren cambios importantes.

Aunado al considerable decremento en la distancia, se obtiene una ganancia favorable en términos energéticos para cuando se realiza la migración intramolecular del protón en el sistema. La comparación de estos valores para ambos sistemas se puede observar en el Cuadro 19.

Cuadro 19. Comparación de energías de estabilización entre sistema sin hidrógeno transferido y con hidrógeno transferido.

Energía de Estabilización (eV)		
Funcional	Sin transferencia de hidrógeno	Con transferencia de hidrógeno
PBE	-3.57	-4.16
PBEsol	-4.43	-5.07
AM05	-3.13	-3.37
BLYP	-3.64	-4.32

Un punto importante notar es que los valores de las energías calculadas se encuentran en valores entre 3-5 eV. Estos valores de energía corresponden al rango del violeta (cercano al límite superior) y el ultravioleta. Entonces para poder desorber al azul de metileno se requiere de energía correspondiente a esos valores de longitud de onda. Esto es consistente con lo obtenido experimentalmente en donde se

observó que al momento de encender el foco, la absorbancia de la solución aumentó inicialmente.

Respecto a los resultados de densidad de estados, se pudo observar que cuando ocurre una interacción entre el azul de metileno con el clúster, aparece un pico nuevo en la banda de conducción. Este pico coincide con el último estado ocupado para el azul de metileno aislado. El cambio de banda de este pico se debe a un mecanismo de transferencia de carga en donde esos estados, que inicialmente estaban ocupados, donan carga a la superficie y se trasladan hacia la banda de conducción.

Una vez que ocurre la transferencia del hidrógeno de manera intramolecular, se logra estabilizar más el sistema de manera que se transfiere más carga desde la molécula hacia la superficie. Es por esto que el gráfico de densidad de estados para el sistema donde ocurrió la transferencia de hidrógeno muestra la aparición de otro pico más que tiene contribución de átomos asociados al azul de metileno.

Los resultados del análisis poblacional de Mulliken nos permitieron corroborar lo observado en los gráficos de densidad de estados y además nos ayudaron a entender cómo se distribuye la carga.

Cuando ocurre la interacción inicial, el azul de metileno dona carga hacia la superficie. Esta carga es dada por la mayoría de los átomos de la molécula. Esta viene desde los nitrógenos, pasa a través de los anillos contiguos al central y una vez que llega al anillo central, se va hacia el azufre y desde ahí pasa hacia el azufre de la superficie.

Una vez que la carga es tomada por el azufre superficial, una parte es retenida por éste y la otra ingresa en el material y se distribuye. Algo importante sobre esta distribución es que los átomos que se encuentran en los extremos tienden a tener ganancias importantes de carga. Esto es favorable debido a que esta separación reduce la posibilidad de recombinación de carga y mejora la capacidad fotocatalítica.

En el caso de la migración intramolecular del protón, la cantidad de átomos del azul de metileno que donan carga es menor. No obstante, la transferencia de carga neta aumenta alrededor de $0.04/e^-$. Por otro lado, el nitrógeno que se encuentra en el anillo central, así como los átomos de carbono en este anillo, tienen una ganancia importante de carga. Esta ganancia no coincide con la pérdida que se tiene por parte de los átomos señalados con flechas azules y por ende se descarta que haya ocurrido una recombinación de la carga en el azul de metileno.

Cuando se da la migración del protón en la superficie, se observan cambios muy localizados en 2 zonas. La primera es la zona cercana a la migración del protón. Cuando éste se enlaza al oxígeno, lo carga positivamente y además hace que su par electrónico libre tenga que reacomodarse. Esto provoca que parte de la densidad electrónica presente en el enlace O-Ti se regrese hacia el titanio y se crea un efecto dominó que comienza a perder fuerza a medida que los átomos están más lejos de esta zona.

La segunda zona con cambios importantes se encuentra en el azufre que recibe la carga del azul de metileno. En este caso, estos cambios se relacionan con la carga que deja el protón en el azufre una vez que migra y además, con la carga que es transferida desde el azul de metileno.

Es interesante notar que O66 tiene una pérdida importante de carga mientras que Ti42 gana ligeramente. Este último titanio se encuentra debajo del nitrógeno del anillo principal del azul de metileno (Ti42).

Tal como se mencionó anteriormente, este nitrógeno junto con algunos carbonos del anillo principal tienen una ganancia importante de carga. Esto se puede explicar con un fenómeno de retrodonación en donde la carga que pierde O66 pasa hacia Ti42 y posteriormente hacia la molécula del azul de metileno a través del nitrógeno. Una vez que se encuentra en la molécula, esta carga se distribuye.

Al realizar una comparación con respecto a los otros funcionales, se encontró que muestran la misma tendencia que la observada con PBE. La diferencia observada se encontró en la cantidad de carga transferida tal como se muestra en el Cuadro 17.

El funcional que predice el valor más cercano a PBE es AM05. Por otro lado, PBEsol asigna una menor cantidad de carga transferida mientras que BLYP predice una cantidad mayor.

De acuerdo con la literatura (Armiento y Mattsson, 2005; Mattsson y col., 2008), el funcional AM05 fue diseñado para tener en consideración los efectos de la superficie en un sistema. Este funcional incluye dos modelos. Uno para la descripción de zonas en bulto del material y otro para regiones superficiales. Por lo tanto, el hecho que AM05 haya tenido los valores más cercanos a PBE, le da un gran peso a los resultados obtenidos previamente.

5.5 Nanopartículas dopadas con azufre y prueba de eficiencia fotocatalítica con radiación visible

El comportamiento observado en la fotocatalisis para las muestras sintetizadas no es como el obtenido en el caso anterior para las muestras con alto grado de azufre, en donde se determinó que a medida que se aumenta la cantidad de azufre, aumenta también la capacidad de adsorción, pero disminuye la actividad fotocatalítica.

En este caso, la muestra con mayor cantidad de azufre es la que adsorbe más. Seguida por aquella con un 5% y finalmente la muestra con 10%. Esta diferencia entre la capacidad de adsorción para las muestras IP90 e IP95 se relaciona con el tamaño del cristal. De acuerdo con los resultados de rayos X, la muestra IP90 posee un tamaño mayor que la IP95. Debido a esto, IP95 posee una mayor área superficial y por ende podrá adsorber una mayor cantidad de azul de metileno.

Cuando se realiza la prueba de eficiencia fotocatalítica con la intermitencia UV-azul, se observa que la muestra IP90 tiene un mejor desempeño que IP95. Esto se encuentra relacionado al tamaño del cristal obtenido.

Cuando se genera el par electrón-hueco (e^-/h^+) debido al fotón que incide sobre el material, pueden ocurrir dos fenómenos diferentes. En el primero, ocurre la migración del par e^-/h^+ hacia la superficie y posteriormente reacciona con las moléculas adsorbidas. El segundo fenómeno implica la recombinación de ese par en el mismo material, disminuyendo la capacidad fotocatalítica del mismo.

En el caso de la anatasa, la recombinación e^-/h^+ puede ocurrir por volumen o por área superficial. La recombinación por volumen es un proceso dominante en nanopartículas grandes. Este efecto se puede reducir al disminuir el tamaño de la nanopartícula, lo cual trae consigo un aumento en el área superficial. No obstante, cuando se tienen nanopartículas muy pequeñas, la recombinación por área superficial juega un papel muy importante. Esto es debido a que los pares e^-/h^+ se crean muy cercanos a la superficie. Estos migran rápidamente y debido a la poca separación que existe entre los mismos, puede existir una recombinación (Zhang y col., 1998; Kocí y col., 2009). Es por esto que se observa un decremento en la actividad fotocatalítica para la muestra IP95 respecto a IP90.

Respecto a la rapidez de degradación, se observó que ambas muestras presentan una mejor capacidad bajo radiación ultravioleta. Esto se atribuye a que este tipo de radiación propicia la formación de una mayor cantidad de pares e^-/h^+ en la nanopartícula que cuando se irradia con luz azul. No obstante, queda en claro que se lograron sintetizar nanopartículas con actividad en el visible. La manera en que se podría mejorar la actividad de estas sería buscando una especie sensibilizadora.

En referencia a los difractogramas obtenidos, ocurrió la aparición de un pico cercano al plano (101) correspondiente a la anatasa. Dicho, como se mencionó anteriormente, no coincide con ningún pico observado en la referencia de disulfuro de titanio o en la anatasa. Pero aparenta ser un pico que sale del (101) de la anatasa.

La aparición de este pico se relaciona con la presencia de dopante en las nanopartículas. Además, la presencia de este pico nuevo nos indica que el dopaje no se realiza de una manera uniforme en el material.

Si se calcula el cambio en la distancia interplanar para este pico bajo la consideración de que dicho es equivalente al plano (101) de la anatasa, se obtiene una reducción en la distancia interplanar de 0.4362 Å para la muestra IP90 y de 0.3935 Å para IP95. Esta reducción podría parecer un tanto contradictoria a lo obtenido con los cálculos teóricos, en donde se predice una deformación por efecto del azufre. No obstante, este decremento en la distancia interplanar se puede explicar cuando se considera cómo la presencia del dopante puede tener un efecto colectivo en la estructura.

En la Figura 33 (a) se muestra un sistema modelo de la celda de anatasa pura. En esta se encuentran señalados los planos (101) con una línea rosa. También se pueden encontrar estructuras de slabs optimizados para 1 (b), 2 (c) y 4 (d) azufres. La señalización D1, D2 y D4 indica sitios que serán sustituidos por azufres. El número hace referencia a la cantidad de azufres.

Un decremento en el plano (101) se vería reflejado en la disminución de la distancia entre las líneas rosas.

Cuando hay 1 azufre en el slab, este preferirá mantener su posición más cercana hacia un titanio y alejarse del otro (b). Cuando trasladamos ese resultado hacia el caso D1, cuando el azufre se acerca hacia el titanio inmediato inferior y aleja al titanio posicionado a su izquierda, el movimiento supondrá también un desplazamiento de los átomos cercanos. Esto resultará en un desplazamiento del Plano 1 haciendo que éste se acerque hacia el Plano 2 y su distancia se reduzca.

Cuando se tiene un sistema con 2 azufres (c) se observa que cada azufre se mantiene con un titanio diferente y además, la distancia entre titanios aumenta. Esto mismo se observaría en el caso D2. Además de la separación de los titanios, los átomos cercanos modificarían sus posiciones. Esto provocaría que el Plano 3 se torne un poco más vertical. Si esto sucede, y no se considera cambio para el Plano 2, entonces la distancia entre estos dos planos se vería disminuida.

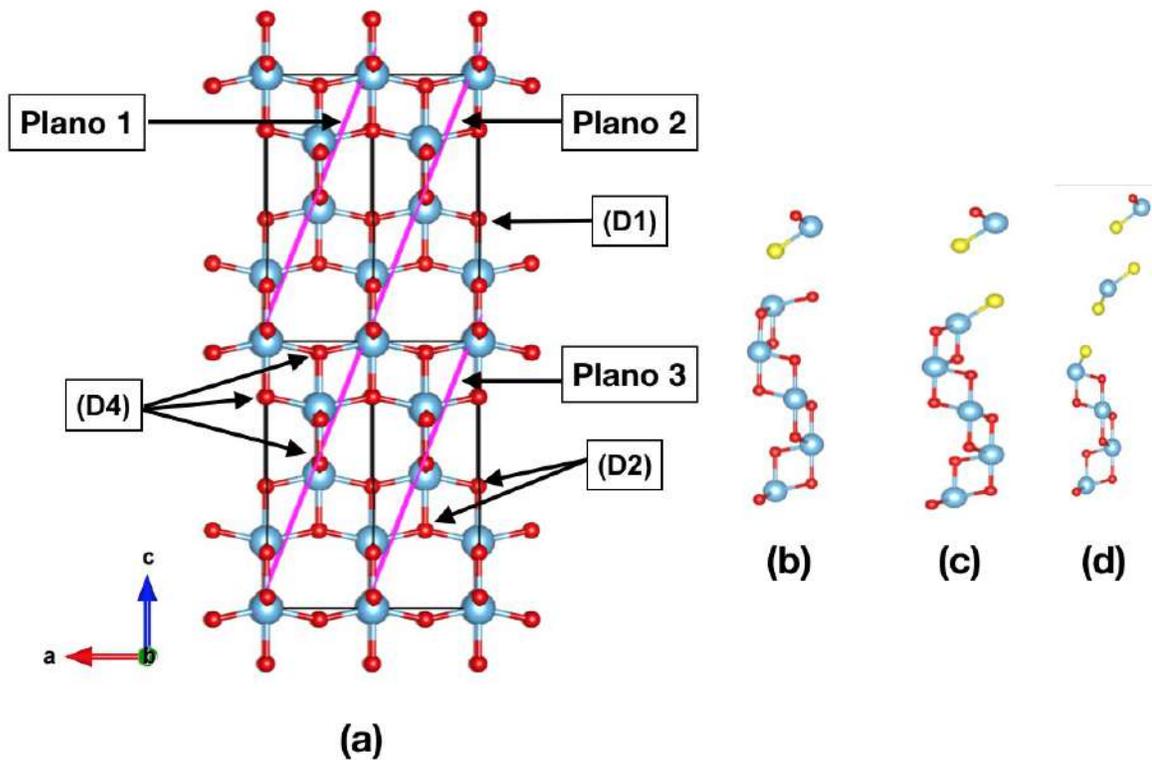


Figura 33. Sistema modelo de anatasa (a) con señalización del plano (101) y resultados de optimización para 1(b) 2(c) y 4(d) azufres.

Por último, la presencia de 4 azufres distorsiona en gran medida la estructura y separa de manera notoria las capas de titanios (d). Si se aplica este resultado al caso D4, ocurriría algo similar a lo obtenido para el caso D2, pero a una escala más grande. En este caso podríamos observar un aumento en la distancia entre los planos 1 y 2 y una reducción entre los planos 2 y 3.

Los 3 casos anteriormente descritos logran evidenciar que también se pueden tener decrementos en distancias interplanares por efecto del azufre. No obstante, es

importante mencionar que la reducción de la distancia no se limita únicamente a estos casos.

Respecto a los espectros Raman obtenidos, es importante mencionar que los espectros obtenidos coinciden con lo reportado (Li y col., 2014; Cravanzola y col., 2017).

La Figura 34 muestra de manera esquemática los modos vibracionales y el número de onda correspondiente para la anatasa. Es importante mencionar que la longitud de los vectores es proporcional a $(\sqrt{M})(\Delta p)$ en donde M es la masa del átomo y Δp es la amplitud (Ohsaka y col., 1978).

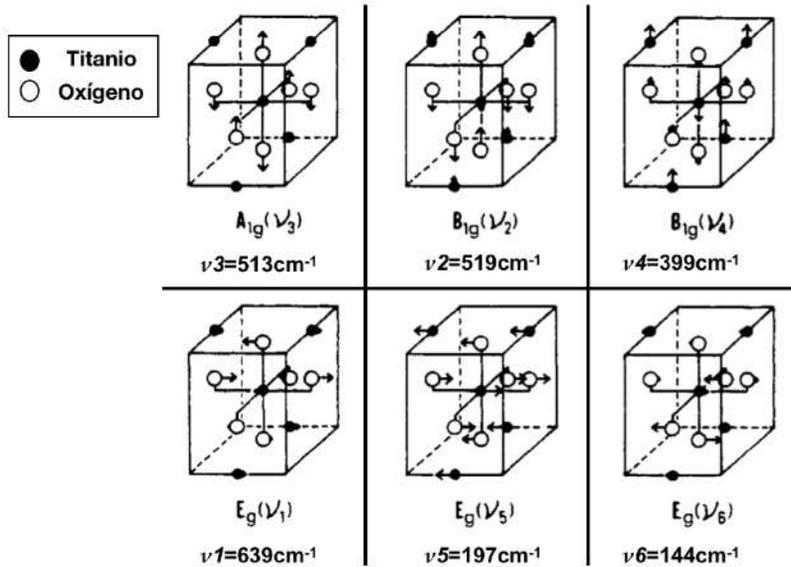


Figura 34. Esquema de modos vibracionales activos en Raman para anatasa.
 Modificado de: (Ohsaka y col., 1978).

El desplazamiento hacia números de onda mayores del modo $E_g(\nu_6)$ para las muestras IP90 e IP95 es consistente con lo reportado por Liu y col. (2010). En este

artículo se obtiene el espectro Raman para cristales de anatasa en presencia de ácido fluorhídrico y de azufre. Ellos reportan que este modo vibracional se desplaza hacia valores mayores de número de onda por efectos del ácido fluorhídrico y que además, este efecto es contrarrestado por la presencia del azufre. Esto se atribuye a cambios en las constantes de fuerza en la superficie debido a la presencia de estos elementos. Cuando el flúor se encuentra enlazado al titanio, éste disminuye la capacidad de vibración del titanio y además localiza una parte de la densidad electrónica en su enlace con el titanio. Por lo tanto, esta densidad electrónica supondrá una limitante para la vibración de los oxígenos unidos al Ti. Esto resulta en un aumento en la energía necesaria para realizar la vibración y por lo tanto en el número de onda observado.

De acuerdo con la literatura (Lide, 2009), el enlace Ti-S tiene una energía de 418 ± 3 kJ/mol, mientras que Ti-O tiene 666.5 ± 5.6 kJ/mol. Una menor energía de enlace se relaciona con una menor cantidad de energía necesaria para realizar la vibración. Entonces en un sistema en donde haya flúor y además azufres sustituyendo a oxígenos, se observará un efecto donde el número de onda regresará hacia valores menores y además este efecto será más marcado a medida que se aumenta la cantidad de azufres en el sistema.

El desplazamiento hacia valores mayores modo $B_{1g}(\nu_4)$ también se relaciona con presencia de azufre en la estructura. De acuerdo con la Figura 34, este modo vibracional tiene una componente importante por parte de los titanios y además, la vibración se realiza hacia fuera del plano. Por lo tanto, cuando se incorpora azufre en la estructura y se produce una separación de las capas en el material, una vibración en sentido vertical causaría un acercamiento entre titanio y azufre. Y debido a que el azufre prefiere mantener una distancia cercana hacia un titanio y alejar al otro, sería lógico que producir este tipo de vibración requiera más energía. Esto se traduce también en un desplazamiento del modo hacia valores más grandes de número de onda.

Los modos vibracionales $A_{1g}(\nu_3)$ y $E_g(\nu_1)$ se desplazan hacia valores más pequeños de número de onda. En estos modos, las vibraciones son casi exclusivamente de los oxígenos. Por lo tanto, una sustitución de oxígenos por azufres resultará en un desplazamiento hacia valores más pequeños de número de onda. Esto es debido a la diferencia entre las energías de enlace Ti-O y Ti-S, es decir, sucede lo mismo que lo descrito para el desplazamiento en el modo $E_g(\nu_6)$.

6. CONCLUSIONES

La síntesis de nanopartículas en donde se emplean cantidades mayores a 50% de disulfuro de titanio mostró un elevado porcentaje de recristalización de éste precursor, lo que indica una baja tendencia a la formación de enlaces siloxano bajo esas condiciones. De esta manera, la cantidad de anatasa que se formó fue muy baja o prácticamente nula y los cristales formados presentaron tamaños muy reducidos. La razón de esto se relaciona con lo obtenido con los cálculos teóricos, los cuales determinaron que el efecto del azufre en la estructura es generar una separación de la capas en el material. Debido a esto el crecimiento de los cristales de la anatasa no se favoreció y una alta cantidad de disulfuro no pudo incorporarse a la estructura.

La distorsión causada por efecto del azufre generó nanopartículas con una gran cantidad de defectos. No obstante, estos defectos fueron reducidos con el uso de isopropanol en el medio de síntesis.

La deformación inducida por el azufre no es algo desfavorable debido a que los estados energéticos que el azufre logra introducir en el sistema ayudan a reducir la brecha energética y por ende, obtener nanopartículas con una mejor eficiencia.

Además de los efectos estructurales y energéticos que causa el azufre, las nanopartículas sintetizadas presentaron un fenómeno de quimisorción con el azul de metileno debido a la interacción S-S. Los valores de la energía de estabilización correspondieron a longitudes de onda en la zona del ultravioleta. Esto fue consistente con lo observado de manera experimental.

La síntesis con una menor cantidad de disulfuro de titanio produjo nanopartículas con un menor grado de adsorción. Los resultados de caracterización coincidieron con lo reportado en la bibliografía para anatasa dopada con azufre. Se pudo observar cómo afectó el azufre de manera estructural a la anatasa en los difractogramas. Inclusive se pudo apreciar la aparición de un pico nuevo alrededor de $28^\circ(2\theta)$. Además, se

pudo determinar la afectación de éste agente dopante en los modos Raman de la anatasa.

Por último, las nanopartículas sintetizadas mostraron tener capacidad fotocatalítica tanto bajo radiación visible como bajo radiación ultravioleta. Esto se logró con un método más simple que con los reportados en la bibliografía y además, sin la necesidad de realizar tratamientos térmicos adicionales.

Como perspectiva de este trabajo queda probar si se observa el efecto de adsorción de las nanopartículas con otras moléculas que presenten azufre en su estructura o algún otro elemento de interés. También sería relevante la búsqueda de una especie sensibilizadora del material.

7. REFERENCIAS

- Andrés** J, Bertrán J. Química teórica y computacional. Castellón de la Plana: Universitat Jaume I, **2001**; vol.2: 107-141.
- Armiento** R, Mattsson A. Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory. Phys. Rev. B. **2005**; 72: 85108-85112.
- Asahi** R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. Science. **2001**; 293: 269-271.
- Atkins** P, Paula J. Physical chemistry. 8a. edición. Oxford: Oxford University Press, **2006**: 909-917.
- Barnard** A, Curtiss L. Prediction of TiO₂ nanoparticle phase and shape transitions controlled by surface chemistry. Nano Lett. **2005**; 5: 1261-1266.
- Becke** A. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Phys. Rev. A. **1988**; 38: 3098-3100.
- Bingham** S, Daoud W. Recent advances in making nano-sized TiO₂ visible-light active through rare-earth metal doping. J. Mater. Chem. **2010**; 21: 2041-2050.
- Blackman** J. Handbook of metal physics: metallic nanoparticles. Amsterdam: Elsevier Science, **2008**; vol.5: 35-36.
- Bourikas** K, Kordulis C, Lycourghiotis A. Titanium dioxide (anatase and rutile): surface chemistry, liquid-solid interface chemistry, and scientific synthesis of supported catalysts. Chem. Rev. **2014**; 114: 9754-9823.
- Buchanan** R, Park T. Materials crystals chemistry. New York: CRC Press, **1997**: 332-333.
- Chen** H, Nanayakkara C, Grassian V. Titanium dioxide photocatalysis in atmospheric chemistry. Chem. Rev. **2012**; 112: 5919-5948.
- Chen** X, Mao S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. Chem. Rev. **2007**; 107: 2891-2959.
- Cramer** C. Essentials of computational chemistry: theories and models. 2a. edición. Chichester: John Wiley & Sons, **2004**: 165-301.
- Cravanzola** S, Cesano F, Gaziano F, Scarano D. Sulfur-doped TiO₂: structure and surface properties. Catalysts. **2017**; 7: 1-12.

Cuevas G, Cortés F. Introducción a la química computacional. México: FCE, **2003**: 114-126.

Danks A, Hall S, Schnepf Z. The evolution of sol-gel chemistry as a technique for materials synthesis. Mater. Horiz. **2016**; 3: 91-112.

Diebold U, Ruzycski N, Herman G, Selloni A. One step towards bridging the materials gap: surface studies of TiO₂ anatase. Catal. Today. **2003**; 3101: 1-8.

Dozzi M, Livraghi S, Giamello E, Selli E. Photocatalytic activity of S- and F- doped TiO₂ in formic acid mineralization. Photochem. Photobiol. Sci. **2010**; 10: 343-349.

Dozzi M, Selli E. Specific facets-dominated anatase TiO₂: fluorine-mediated synthesis and photoactivity. Catalysis. **2013**; 3: 455-485.

Furukawa T, Sato H, Kita Y, Matsukawa K, Yamaguchi H, Ochiai S, Siesler H, Ozaki Y. Molecular structure, crystallinity and morphology of polyethylene/polypropylene blends studied by Raman mapping, scanning electron microscopy, wide angle x-ray diffraction, and differential scanning calorimetry. Polym. J. **2006**; 11: 1127-1136.

Green I, Buda C, Zhang Z, Neurock M, Yates, J. IR spectroscopic measurement of diffusion kinetics of chemisorbed pyridine through TiO₂ particles. J. Phys. Chem. C. **2010**; 114: 16649-16659.

Grishina M, Bolshakov O, Potemkin A, Potemkin V. Theoretical investigation of electron structure and surface morphology of titanium dioxide anatase nano-particles. Comput. Theor. Chem. **2016**; 1091: 122-136.

Guerra C, Handgraaf J, Baerends E, Bickelhaupt F. Voronoi deformation density (VDD) charges: assesment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold and VDD methods for charge analysis. J. Comput. Chem. **2003**; 25: 189-210.

Henderson M. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. Surf. Sci. Rep. **2011**; 66: 185-297.

Jensen F. Introduction to computational chemistry. 2a. edición. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, **2007**: 80-132.

Junquera J, Paz O, Sánchez-Portal D, Artacho E. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. Phys. Rev B. **2001**; 64: 235111.

Khang N, Van D, Thuy N, Minh N, Minh P. Remarkably enhanced photocatalytic activity by sulfur-doped titanium dioxide in nanohybrids with carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. Solids.* **2016**; 349: 477-483.

Khataee A, Mansoori G. Nanostructured titanium dioxide materials: properties, preparation and applications. Singapore: World Scientific Pub Co Inc, **2012**: 38-39.

Kiil S, Kontogeorgis G. Introduction to applied colloid and surface chemistry. Chichester: John Wiley & Sons, **2016**: 11-33.

Kocí K, Obalová L, Matějová L, Plachá D, Lacny Z, Jirkovsky J, Solcová O. Effect of TiO₂ particle size on the photocatalytic reduction of CO₂. *Appl. Catal. B.* **2009**; 89: 494-502.

Li N, Zhang X, Zhou W, Liu Z, Xie G, Wang Y, Du Y. High quality sulfur-doped titanium dioxide nanocatalysts with visible light photocatalytic activity from non-hydrolytic thermolysis synthesis. *Inorg. Chem. Front.* **2014**; 1: 521-525.

Lide D. CRC Handbook of chemistry and physics. 90a. edición. Boca Ratón: CRC Press, **2009**: 1415-1421.

Liu G, Sun C, Smith S, Wang L, Lu G, Cheng H. Sulfur doped anatase TiO₂ single crystals with high percentage of {001} facets. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**; 349: 477-483.

Liu S, Yu J, Jaroniec M. Anatase TiO₂ with dominant high energy {001} facets: synthesis, properties and applications. *Chem. Mater.* **2011**; 23: 4085-4093.

Ma X, Dai Y, Wei W, Huang B, Whangbo M. Insights into how fluorine-adsorption and n-type doping affect the relative stability of the (001) and (101) surfaces of TiO₂: enhancing the exposure of more active but thermodynamically less stable (001). *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**; 6: 1876-1882.

Mattsson A, Armiento R, Paier J, Kresse G, Wills J, Mattsson T. The AM05 density functional applied to solids. *J. Chem. Phys.* **2008**; 128: 84714-84724.

Morales-García A, Valero R, Illas F. An empirical, yet practical way to predict the band gap in solids by using density functional band structure calculations. *J. Phys. Chem. C.* **2017**; 121: 18862-18866.

Na L, Zhang X, Zhou W, Liu Z, Xie G, Wang Y, Du Y. High quality sulfur-doped titanium dioxide nanocatalysts with visible light photocatalytic activity from non-hydrolytic thermolysis synthesis. *Inorg. Chem. Front.* **2004**; 1: 521-525.

Nakata K, Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: Designs and applications. *J. Photochem. Photobiol. C.* **2012**; 13: 169-189.

Nakata K, Ochiai T, Murakami T, Fujishima A. Photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis: new materials and recent applications. *Electrochim. Acta.* **2012**; 84: 103-111.

Ochiai T, Fujishima A. Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification. *J. Photochem. Photobiol. C.* **2012**; 13: 247-262.

Ohsaka T, Izumi F, Fujiki Y. Raman spectrum of anatase, TiO₂. *J. Raman Spectrosc.* **1978**; 6: 321-324.

Pacheco D, Rico J, Díaz J, Espitia M. Estudio DFT de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: rutilo, anatasa y brookita. *Revista colombiana de materiales.* **2014**; 5: 179-185.

Perdew J, Ruzsinszky A, Csonka G, Vydrov O, Scuseria G, Constantin L, Zhou X, Burke K. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **2008**; 100: 136406.

Piskin S, Kasap S, Yilmaz M. Synthesis of TiO₂ nanoparticles by sol-gel and sonochemical combination. *Int. J. Chem. Mol.* **2016**; 10: 116-119.

Portal D, Ordejón P, Artacho E, Soler J. Density functional theory for very large systems with LCAO basis sets. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**; 65: 453-461.

Qadri S, Skelton E, Hsu D, Dinsmore A, Yang J, Gray H, Ratna B. Size-induced transition-temperature reduction in nanoparticles of ZnS. *Phys. Rev. B.* **1999**; 60: 9191-9193

Ramachandran K, Deepa G, Namboori K. Computational chemistry and molecular modelling. Coimbatore: Springer, **2008**; 1-16.

Soler J, Artacho E, Gale J, García A, Junquera J, Ordejón P, Portal D. The SIESTA method for ab-initio order-N materials simulation. *J. Phys. Condens. Matter.* **2002**; 14: 2745-2779.

Sturdy Y, Clary D. Torsional anharmonicity in the conformational analysis of tryptamine. *J. Phys. Chem. Phys.* **2007**; 9: 2065-2074.

Suib S. New and future developments in catalysis. Amsterdam: Elsevier, **2013**: 8: 189-212.

Treacy J, Hussain H, Torrelles X, Grinter D, Cabailh G, Bikondoa O, Nicklin C, Selcuk S, Selloni A, Lindsay R, Thornton G. Geometric structure of anatase TiO₂ (101). *Phys. Rev. B.* **2017**; 95: 1-7.

Yang H, Sun C, Qiao S, Zou J, Liu G, Smith S, Cheng H, Lu G. Anatase TiO₂ single crystals with large percentage of reactive facets. *Nature.* **2008**; 453: 638-641.

Zaleska A, Górska P, Sobczak J, Hupka J. Thioacetamide and thiourea impact on visible light activity of TiO₂. *Appl. Catal. B.* **2007**; 76: 1-8.

Zhang J, Zhou P, Liu J, Yu J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**; 16: 20382-20386.

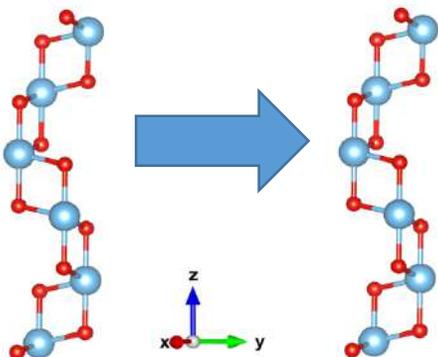
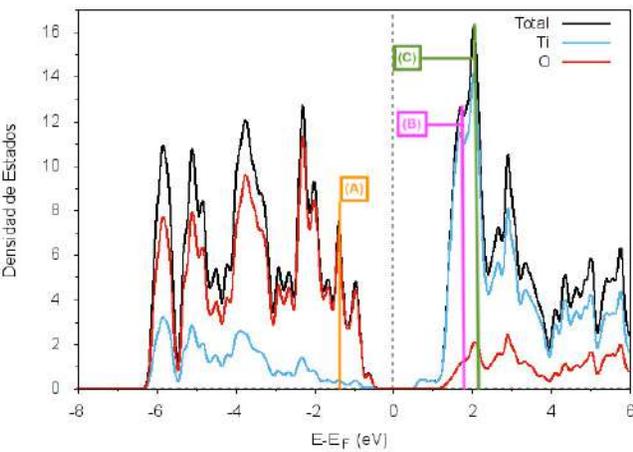
Zhang R, Wan C, Wang Y, Koumoto K. Titanium sulphene: two-dimensional confinement of electrons and phonons giving rise to improved thermoelectric performance. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**; 14: 15641-15644.

Zhang Z, Wang C, Zakaria R, Ying J. Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts. *J. Phys. Chem. B.* **1998**; 102: 10871-10878.

ANEXOS

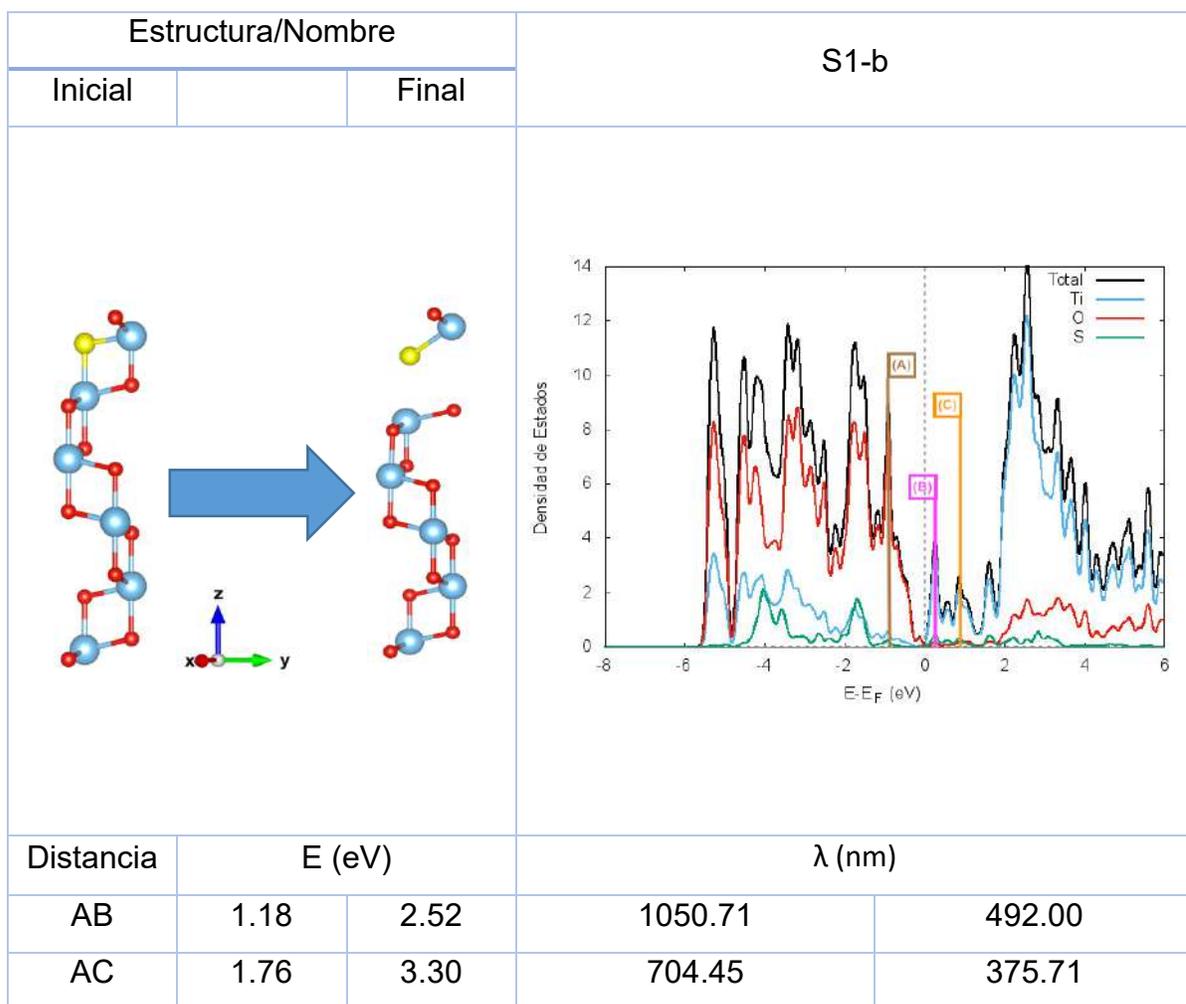
Anexo A. Estructura, densidad de estados y valores para diferentes transiciones electrónicas para cálculos restantes de la red de anatasa con diferentes grados de dopaje.

Cuadro A1. Estructura, densidad de estados y transiciones electrónicas calculadas para el sistema celda modelo sin azufre.

Estructura/Nombre			S0	
Inicial		Final		
				
Distancia	E (eV)		λ (nm)	
AB	2.86	4.79	433.51	258.84
AC	3.30	5.39	375.71	230.03

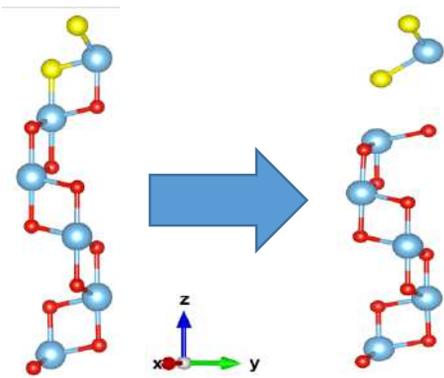
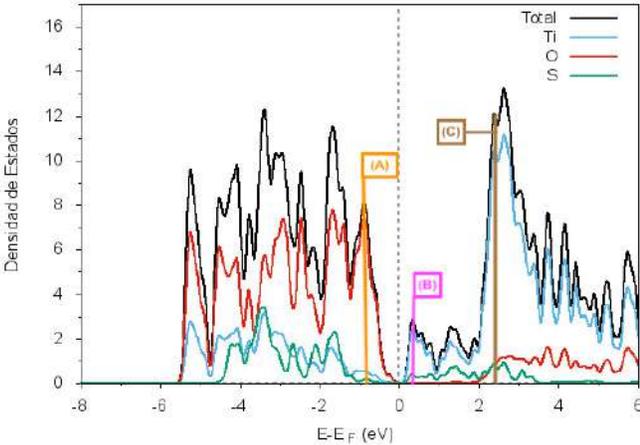
La distancia AB se encuentra desde el rango del UV-C (190nm – 280nm) hasta el del violeta (380nm – 435nm), mientras que la distancia AC se encuentra desde el rango UV-C (190nm – 280nm) hasta el UV-A (315nm – 380nm).

Cuadro A2. Estructura, densidad de estados y transiciones electrónicas calculadas para el sistema celda modelo con un azufre.



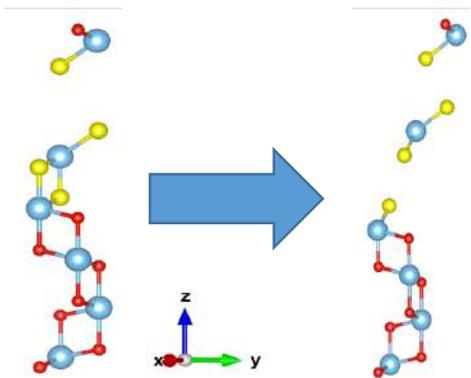
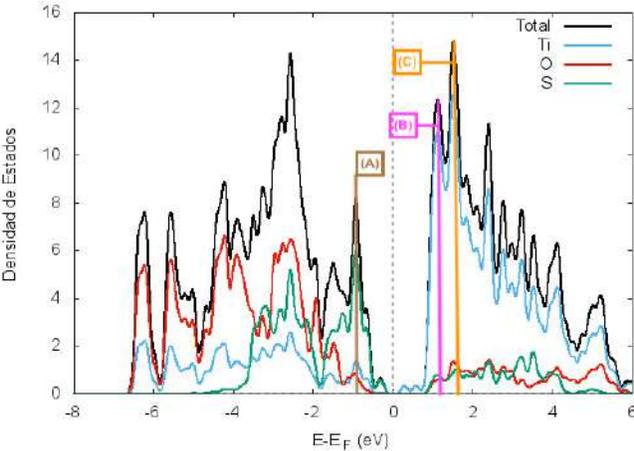
La distancia AB se encuentra desde el rango del azul (435nm – 500nm) hasta el del IR-A (780nm – 1400nm), mientras que la distancia AC se encuentra desde el rango UV-A (315nm – 380nm) hasta el del rojo (625nm – 780nm).

Cuadro A3. Estructura, densidad de estados y transiciones electrónicas calculadas para el sistema celda modelo con dos azufres.

Estructura/Nombre			S2-ab	
Inicial		Final		
				
Distancia	E (eV)		λ (nm)	
AB	1.29	2.66	961.11	466.11
AC	3.30	5.39	376.39	230.06

La distancia AB se encuentra desde el rango del azul (435nm – 500nm) hasta el del IR-A (780nm – 1400nm), mientras que la distancia AC se encuentra desde el rango UV-C (190nm – 280nm) hasta el del UV-A (315nm – 380nm).

Cuadro A4. Estructura, densidad de estados y transiciones electrónicas calculadas para el sistema celda modelo con cuatro azufres.

Estructura/Nombre			S4-bcde	
Inicial		Final		
				
Distancia	E (eV)		λ (nm)	
AB	2.00	3.63	619.92	341.55
AC	3.30	5.39	375.71	230.03

La distancia AB se encuentra desde el rango del UV-A (315nm – 380nm) hasta el del naranja (590nm – 625nm), mientras que la distancia AC se encuentra desde el rango del UV-C (190nm – 280nm) hasta el del UV-A (315nm – 380nm).

Anexo B. Estructuras optimizadas con diferentes funcionales para el agregado molecular.

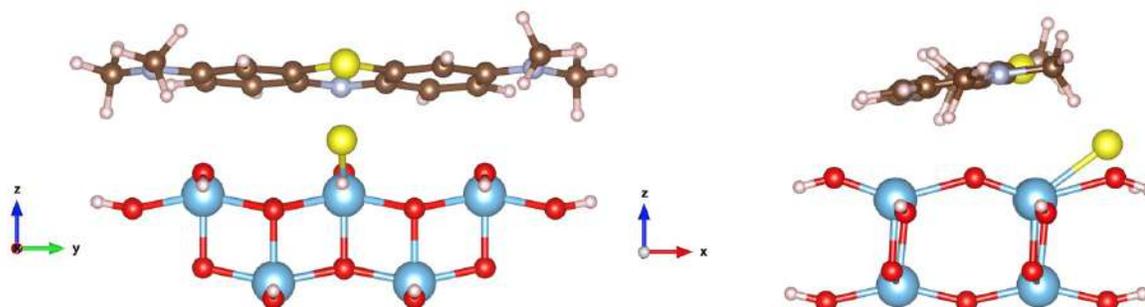


Figura B1. Estructura del agregado molecular optimizada con el funcional PBE.

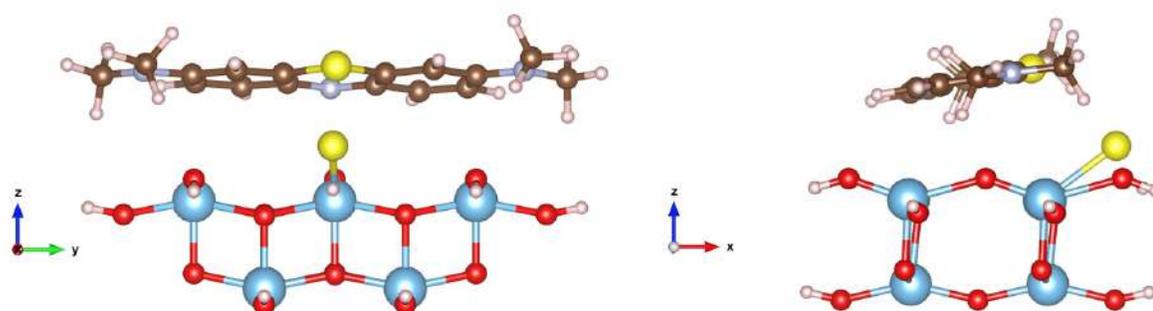


Figura B2. Estructura del agregado molecular optimizada con el funcional BLYP.

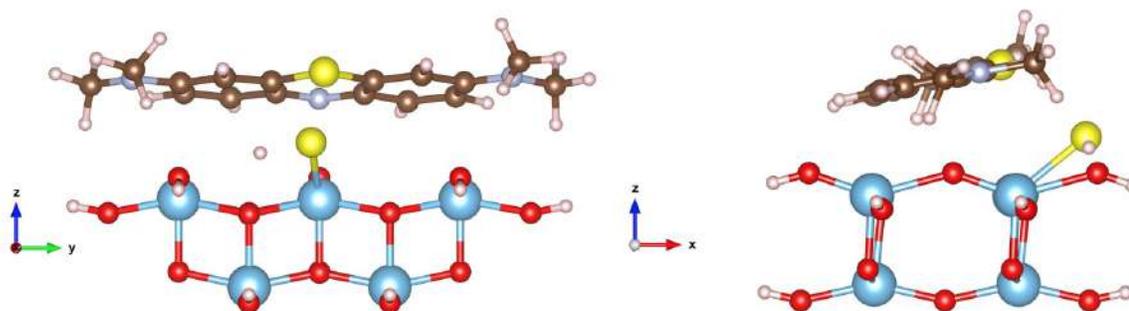


Figura B3. Estructura del agregado molecular optimizada con el funcional PBEsol.

Anexo C. Estructuras optimizadas con diferentes funcionales para el agregado molecular con hidrógeno transferido.

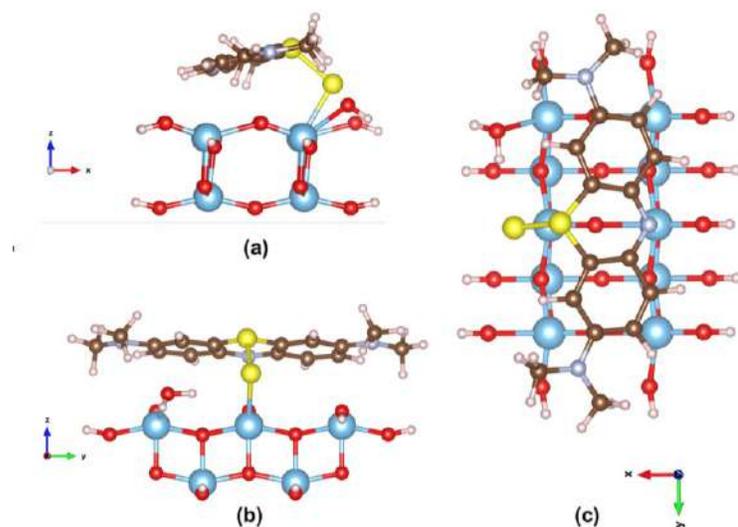


Figura C1. Estructura final optimizada con PBE para el agregado molecular con hidrógeno transferido. Vista lateral (a), frontal (b) y superior (c).

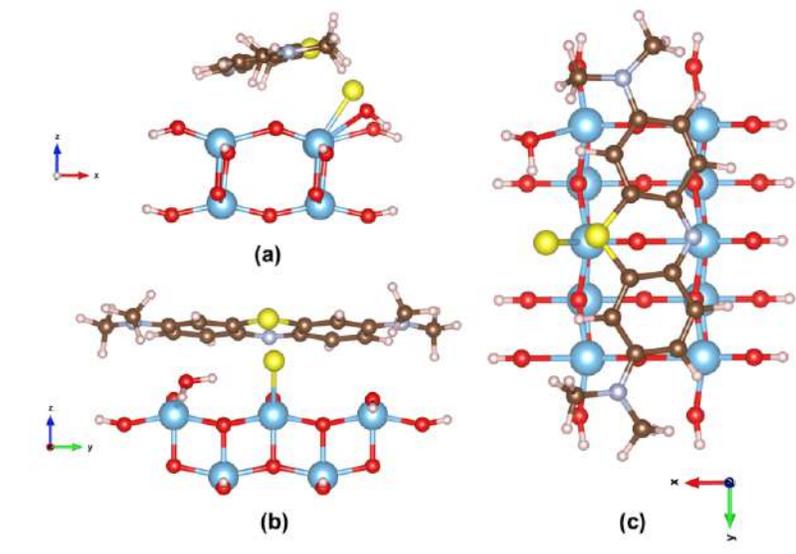


Figura C2. Estructura final optimizada con BLYP para el agregado molecular con hidrógeno transferido. Vista lateral (a), frontal (b) y superior (c).

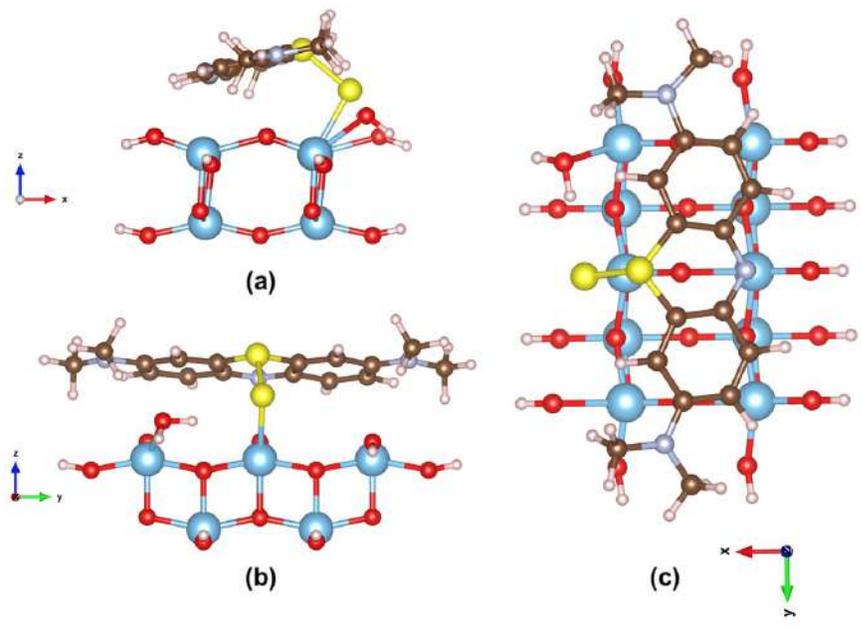
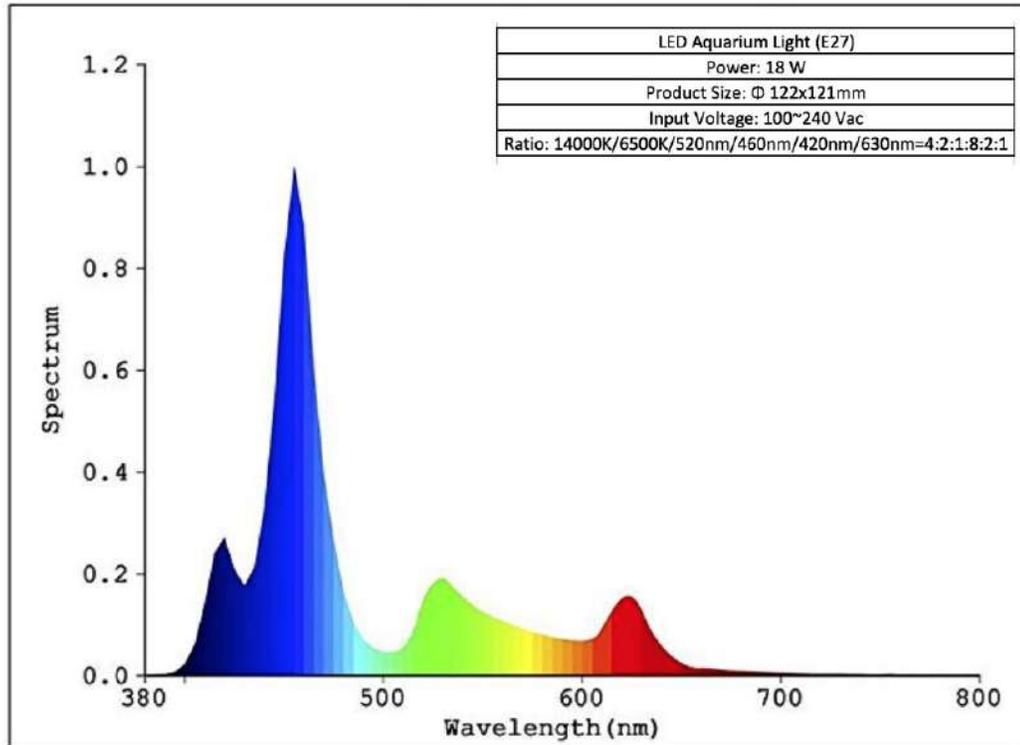


Figura C3. Estructura final optimizada con AM05 para el agregado molecular con hidrógeno transferido. Vista lateral (a), frontal (b) y superior (c).

Anexo D. Espectro de emisión y especificaciones técnicas de fuente de radiación electromagnética empleado como fuente de luz visible.

AL18-01 Output Spectrum Test Report



Color Parameters:

Ratio: B=66.4% G=23.5% R=10.1% Peak WL:LP=458.0nm HWL=24.7nm

Photo Parameters:

Flux: 1460 lm Fe: 18.2 W Efficacy: 80.21 lm/w

Electrical Parameters:

luminaire: U=110.3V I=0.17A P=18.2W PF=0.97

Anexo E. Imágenes restantes obtenidas mediante TEM para las nanopartículas

A continuación se muestran las imágenes restantes usando dos aumentos diferentes. Es importante mencionar que la muestra IP0 es un control que contiene la misma relación de agua, ácido e isopropóxido de titanio que IPX pero sin disulfuro de titanio.

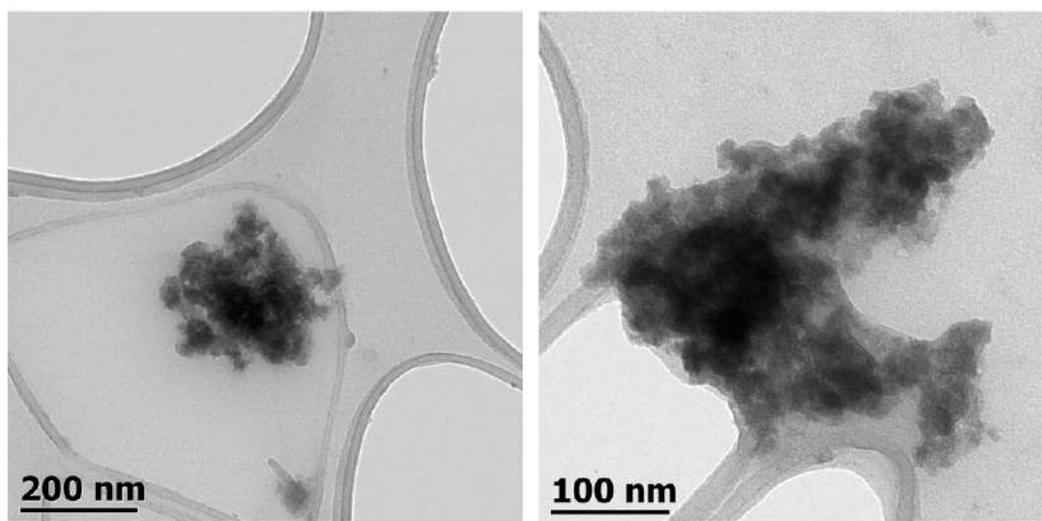


Figura E1. Resultados obtenidos mediante TEM para muestra B1E50.

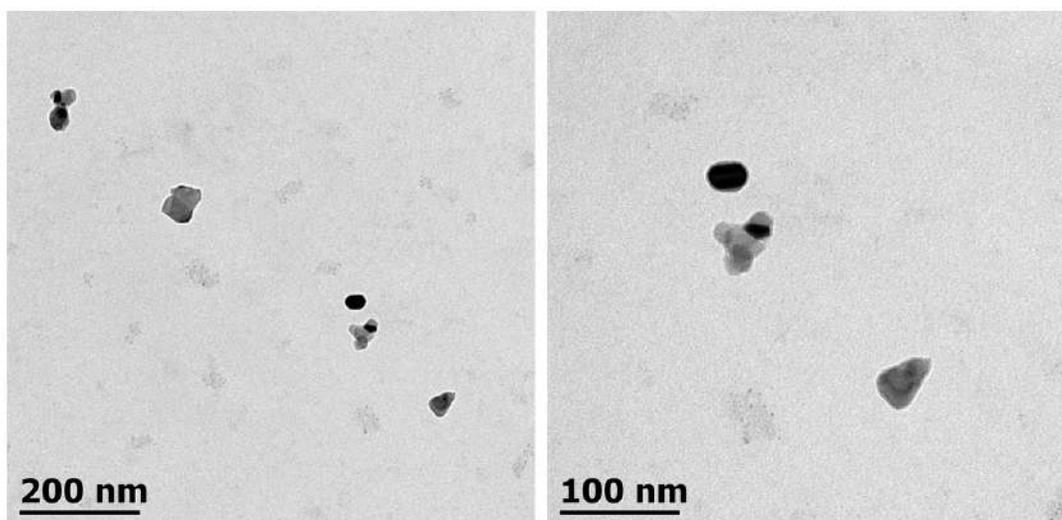


Figura E2. Resultados obtenidos mediante TEM para muestra B2I50.

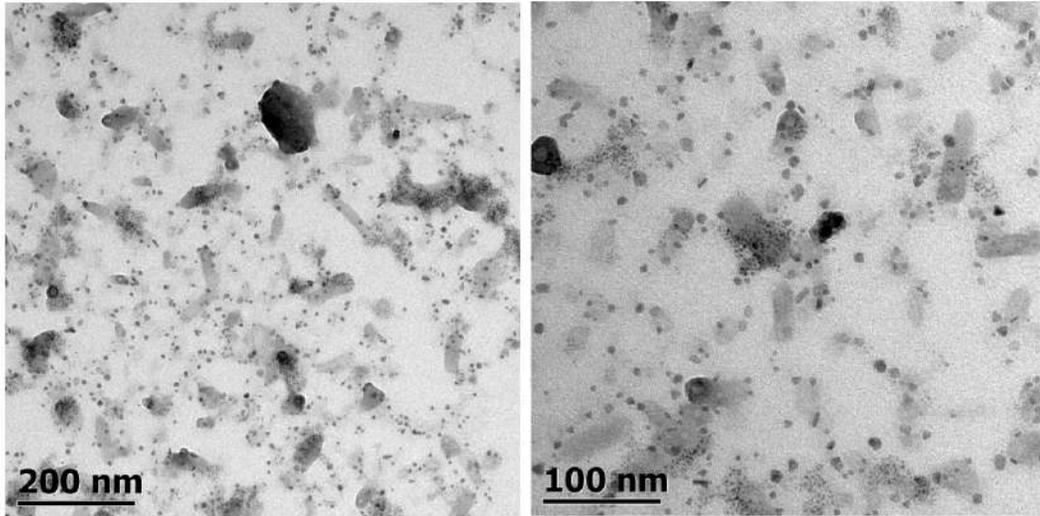


Figura E3. Resultados obtenidos mediante TEM para muestra B3E100.

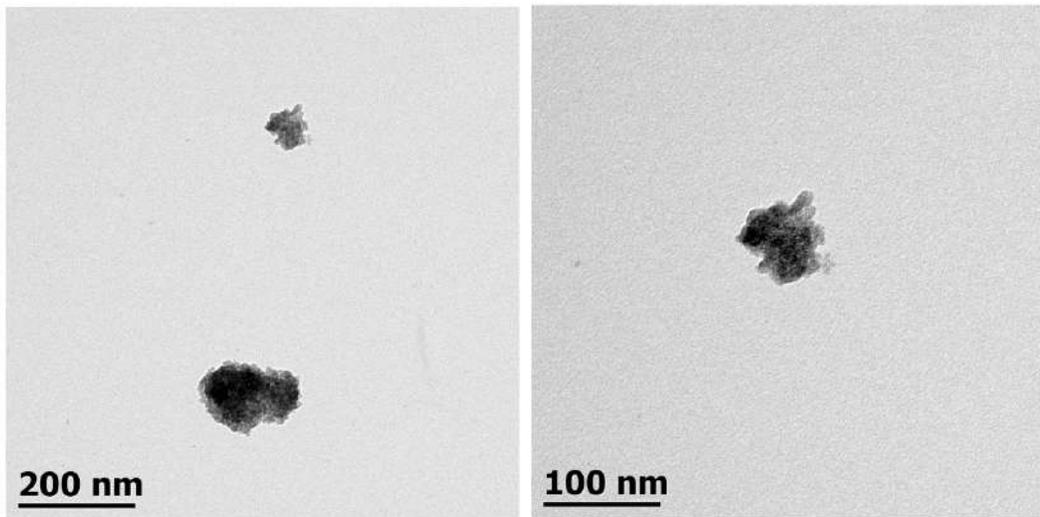


Figura E4. Resultados obtenidos mediante TEM para muestra sintetizada con relación IP0.

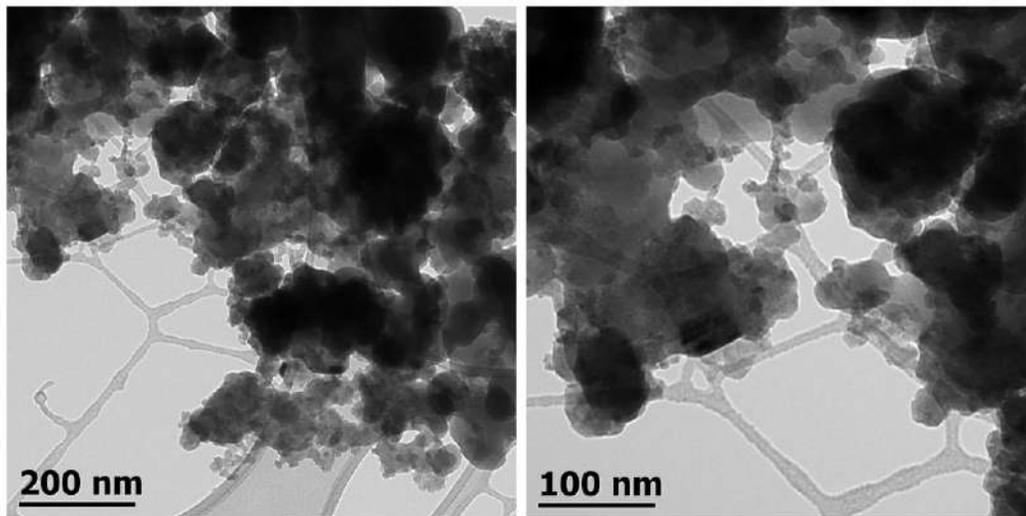


Figura E5. Resultados obtenidos mediante TEM para muestra IP80.

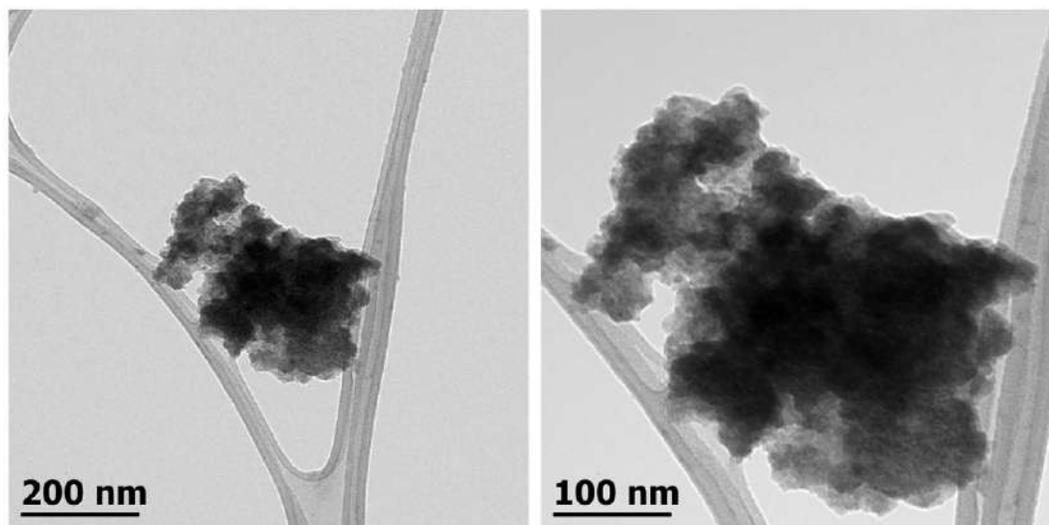


Figura E6. Resultados obtenidos mediante TEM para muestra IP90.

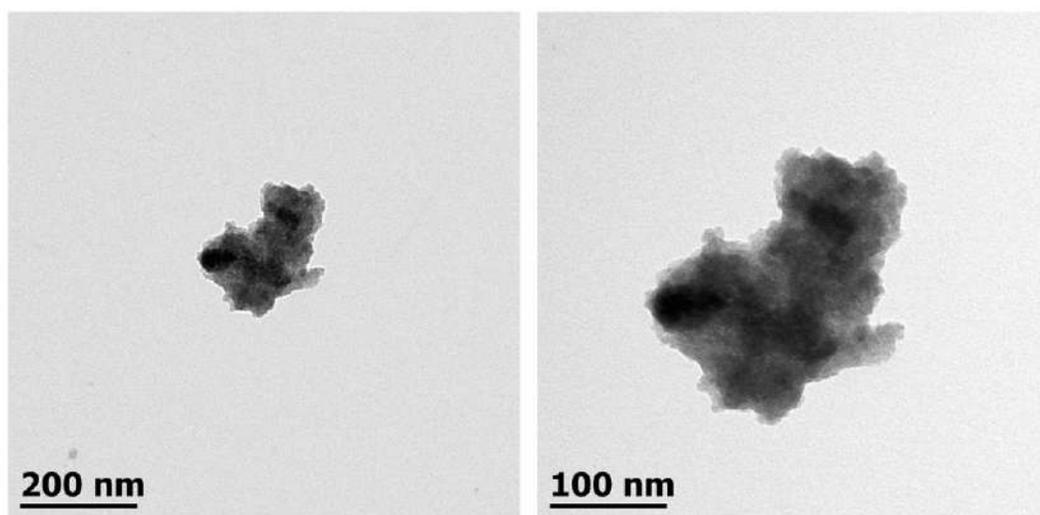


Figura E7. Resultados obtenidos mediante TEM para muestra IP95.

Anexo F. Resultados de regresión lineal para cálculo del tamaño del cristal para muestras IP90 e IP95.

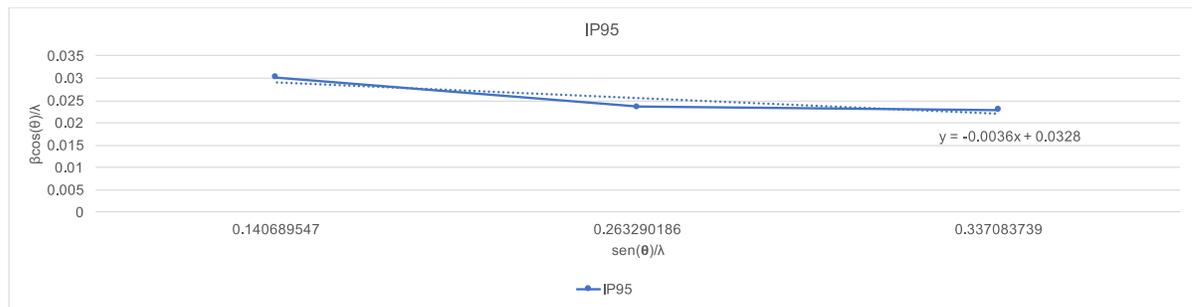


Figura F1. Puntos y regresión lineal para muestra IP95.

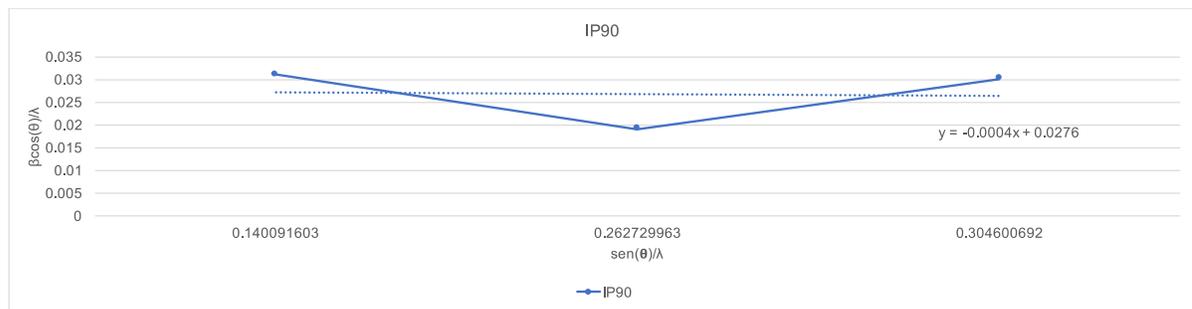


Figura F2. Puntos y regresión lineal para muestra IP90.