

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE POLVOS
NANOESTRUCTURADOS DE TiO_2 -IR Y TiO_2 -RH POR SOL-
GEL Y SU EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

VÍCTOR EDUARDO HERRERA CENTENO

DIRIGIDA POR

Dr. JAVIER A. MONTES DE OCA VALERO (†)

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2012.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
POLVOS NANOESTRUCTURADOS DE TiO_2 -IR Y TiO_2 -RH POR
SOL-GEL Y SU EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

VÍCTOR EDUARDO HERRERA CENTENO

DIRIGIDA POR

Dr. JAVIER ARTURO MONTES DE OCA VALERO (†)

SINODALES

Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN
DIRECTOR INTERNO

Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ
SINODAL

Dr. GERARDO TORRES
SINODAL

Dr. JOSÉ DE JESÚS CORONEL
SINODAL

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	v
RESUMEN	
I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES	3
II.1 Semiconductores	3
II.1.1 Semiconductores Intrínsecos	3
II.1.2 Semiconductores Extrínsecos	6
II.1.2.1 Semiconductores Extrínsecos tipo N	6
II.1.2.2 Semiconductores Extrínsecos tipo P	7
II.2 Fotocatalizadores	7
II.3 Dióxido de Titanio TiO ₂	12
II.3.1 Estructura	13
II.3.1.1 Rutilo	13
II.3.1.2 Anatasa	14
II.3.1.3 Brookita	16
II.3.2 Estado Superficial	16
II.3.3 Propiedades Fotocatalíticas	18
II.3.4 Impurificantes	19
II.3.5 Métodos de obtención	21

II.4 Proceso Sol – Gel	21
II.5 Técnicas de caracterización	28
II.5.1 Instrumentos de caracterización	28
II.5.2 Difracción de rayos X	29
II.5.2.1 Redes cristalinas	29
II.5.2.2 Teoría de la Difracción de Rayos X	30
II.5.3 Espectroscopia Ultravioleta – Visible	32
II.6 Estado del Arte	36
III. HIPÓTESIS	43
IV. OBJETIVOS	44
IV.1 General	44
IV.2 Específicos	44
V. METODOLOGÍA	45
V.1 Materiales	45
V.1.1 Materiales y Reactivos	45
V.1.2 Equipo	45
V.2 Métodos	46
V.3 Diseño Experimental	46
VI. RESULTADOS	49
VI.1 Síntesis de Nanopolvos	49
VI.2 Difracción de Rayos X	49
VI.3 Análisis por UV-VIS	51
VI.4 Degradación Fotocatalítica	54
VI.5 Microscopía electrónica de transmisión	57
VII. DISCUSIÓN	58

VII.I Difracción de Rayos X	58
VII.II Análisis por UV-VIS	60
VII.III Degradación Fotocatalítica	62
VI.4. Microscopia electrónica de transmisión	66
VIII. CONCLUSIONES	67
IXI. BILIOGRAFÍA	69

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadros		Página
1	Porcentaje de las fases presentes en las distintas muestras.	51
2	Valores de E_g calculados.	54
3	Cinética de las reacciones más rápidas.	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Red bidimensional de Si Puro	5
2	Conducción por huecos en una red de Si	5
3	Posición de las bandas de valencia y conducción de diversos semiconductores con respecto al potencial estándar del H ₂ .	8
4	Estructura del Rutilo	14
5	Estructura de la Anatasa	15
6	Estructura de la Brookita	15
7	Representación de la Interface semiconductor-solución acuosa	18
8	Ejemplo de la Maduración de Ostwald o “ <i>coarsening</i> ”.	25
9	Transiciones entre orbitales	33
10	Gráfica Temperatura vs Porcentaje de Conversión de formaldehido	39
11	Difractogramas de las muestras tratadas a 300° y 600°C.	50

12	Espectros de absorbancia de las muestras tratadas a 300°C.	51
13	Espectros de absorbancia de las muestras tratadas a 400°C.	52
14	Espectros de absorbancia de las muestras tratadas a 500°C.	52
15	Espectro de absorbancia de las muestras tratadas a 600°C.	53
16	Avance de reacción para las muestras tratadas a 300°C.	55
17	Avance de reacción para las muestras tratadas a 400°C.	55
18	Avance de reacción para las muestras tratadas a 500°C.	56
19	Avance de reacción para las muestras tratadas a 600°C.	56

RESUMEN

Las palabras de este trabajo tienen como fin explicar de forma detallada la síntesis de nanopartículas de TiO_2 dopado con Iridio y Rodio en porcentajes de 0.6% y 1.8% obtenidas por el método de sol-gel; cuyo uso es lograr la eliminación de contaminantes orgánicos (Azul de Metileno) del agua para su purificación por medio de la oxidación catalítica. Además de la síntesis se exponen las pruebas de caracterización empleadas así como sus resultados y la discusión de los mismos: Difracción de Rayos X (DRX), Determinación de Band Gap y Degradación Fotocatalítica apoyados en Espectroscopia UV-Vis. Cada una de las técnicas mencionadas ayudará a determinar características específicas de cada muestra y basados en estos resultados se determinará el tratamiento térmico más adecuado para la obtención de características deseadas en las nanopartículas, así como para analizar de que manera las propiedades del TiO_2 serán mejoradas con la adición de los elementos dopantes. A manera de conclusión y término de este trabajo, se presentan posibles modificaciones o correcciones de los parámetros usados en el desarrollo de esta investigación.

I. INTRODUCCIÓN

Hoy no es igual que ayer, nuestro planeta lo puede constatar. Los recursos que se han tomado de él a lo largo de muchos años poco a poco se van agotando, incluso los más vitales y básicos para la sobrevivencia como lo es el agua. A pesar de que este recurso constituye tres cuartas partes del globo terráqueo, la cantidad de la que se puede disponer es drásticamente menor y en los últimos años este valor ha disminuido de forma acelerada, en parte, por el constante desperdicio, así como por la contaminación que sufre y lo largo y complicado de los procesos por los cuáles puede ser limpiada y restituida al medio ambiente sin ningún problema para éste y los seres que lo habitan.

Dado que nuestro país no es ajeno a este problema de escasez y contaminación, dependencias gubernamentales exigen a toda industria ser responsable sobre el agua que desechan, solicitándoles que la reintegren al medio libre de contaminantes, con bajas cantidades de desperdicios sólidos y sin ningún elemento que sea dañino para la salud pública. El problema para las empresas es el alto gasto que deben realizar para cumplir con estos requisitos, sobre todo considerando el caso de las PYMES (Pequeñas y medianas empresas), que además son mayoría en nuestro territorio. Aunado al alto costo, los procesos tradicionales suelen ser lentos y con una baja eficiencia para la eliminación de ciertos contaminantes.

Buscando alternativas más eficaces, efectivas y económicas, la ciencia ha contribuido desde hace algunos años a resolver el problema, destacando de entre las soluciones propuestas el uso de materiales semiconductores capaces de actuar como fotocatalizadores; materiales cerámicos que pueden ser óxidos como: TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , WO_3 , CeO_2 , Fe_2O_3 y Al_2O_3 ; o incluso algunos sulfuros como ZnS y

CdS. Todos estos compuestos se muestran como una solución rápida y efectiva para la limpieza de los cuerpos acuíferos. El funcionamiento de estos materiales se basa en que es posible la eliminación de contaminantes orgánicos que se encuentren dispersos en el medio, oxidándolos hasta convertirlos en CO_2 y H_2O , sin más herramienta que la presencia del mismo fotocatalizador y un poco de radiación como fuente de energía. A este proceso se le conoce como oxidación fotocatalítica. Cabe aclarar que la principal desventaja de estos materiales es la cantidad de energía necesaria para su activación (ultravioleta cercano), por ello, a la fecha se han realizado una gran cantidad de estudios relacionados con estos materiales para mejorar sus propiedades. Se ha probado modificar la presentación, el método de síntesis, mezclar dos de estos materiales e incluso impurificar con algunos metales de transición; entre otras muchas variaciones. Estas investigaciones han logrado que se comprenda mejor el fenómeno, lo que sin duda ayuda a que se obtengan mejoras con el propósito de implementarlo lo antes posible en las distintas industrias.

Adentrándonos en materia, el TiO_2 , también conocido como Titania, es el fotocatalizador que más atención ha recibido debido a sus propiedades y a los excelentes resultados que ha arrojado en la eliminación de diversos contaminantes del agua. Las investigaciones en torno a este material van desde el análisis de su estructura y la ciencia de su superficie, pasando por las diversas formas de su obtención y sobretodo el uso de elementos impurificantes para mejorar sus propiedades y disminuir así la cantidad de energía necesaria para su activación. Ante todo esto, las oportunidades que brinda el material lo hacen ver como una solución próxima y real para resolver problemas de índole ambiental, los cuales dada su severidad, nos obligan a poner en práctica cuanto antes los resultados de estas investigaciones.

II. ANTECEDENTES

II.1. Semiconductores.

Además de los materiales aislantes y los conductores, existen los semiconductores, en los cuales la conductividad eléctrica no es tan alta como en el caso de los metales (conductores); a pesar de esto, poseen ciertas características que los hacen apropiados para funciones muy específicas. Pero ¿qué es lo que le confiere propiedades tan características a estos materiales?, propiamente el pequeño valor de su *band gap* o ancho de banda prohibida (E_g), que es la separación que existe entre la banda de valencia y la banda de conducción. Lo que se necesita para que se muestre la conducción eléctrica en estos materiales es que haya cierto movimiento de electrones entre estas dos bandas, en el caso de los metales esto es muy fácil debido a que ambas bandas se superponen, mientras que en los aislantes es tan grande la separación (6 eV) que los electrones no pueden desplazarse en condiciones normales. La separación de estas dos bandas en los materiales semiconductores es tal, que los electrones pueden “saltar” de la banda de valencia a la banda de conducción con cierta facilidad (Castellan, 1987; McKelvey, 1994).

Las propiedades eléctricas de estos materiales varían notablemente incluso con la presencia de minúsculas impurezas, de hecho, la presencia o ausencia de éstas denota ciertas características que permiten separar a los semiconductores en dos grupos; los intrínsecos, que se apoyan en la estructura electrónica inherente del elemento puro, y los extrínsecos, los cuales deben sus propiedades eléctricas a impurezas atómicas (Callister, 2007).

II.1.1. Semiconductores intrínsecos.

La característica de estos materiales reside en su capa de valencia, la cual está completamente llena de electrones mientras que su banda de conducción está

vacía, separadas como ya se había dicho por un E_g pequeño, por lo general menor a 2 eV. Dos elementos de la tabla periódica cumplen con estas características, el Si y el Ge, cuyos E_g son 1.1 y 0.7 eV respectivamente. Los dos pertenecen al grupo IVA y poseen enlaces covalentes. Sin embargo estas propiedades no son exclusivas de estos elementos, pues existen una gran cantidad de compuestos que muestran propiedades similares, la mayoría de ellos están conformados por una mezcla de elementos de los grupos IIIA y VA, como el arsenuro de galio (GaAs); también están los compuestos formados con elementos de los grupos IIB y VIA como el sulfuro de Cadmio (CdS), sin embargo, debido a que su posición en la tabla periódica muestra una mayor separación, sus enlaces suelen ser iónicos, por lo que su E_g suele ser más grande, mostrando un comportamiento más de acuerdo a los materiales aislantes. Al estudiar este tipo de materiales hay que conocer y entender un concepto muy importante, el hueco. Por cada electrón que haya brincado a la banda conductora, se provoca que un enlace covalente este incompleto y a nivel de bandas, la formación de un espacio en la banda de valencia. Si al momento de presentarse este fenómeno existe la influencia de un campo magnético, el electrón libre está en constante movimiento respecto a las redes cristalinas debido al movimiento de los electrones de la banda de valencia que repetidamente intentan completar el enlace incompleto. Estos espacios que quedan en la capa de valencia son considerados como cargas parcialmente positivas y reciben el nombre de huecos, a quienes se les atribuye una carga de la misma magnitud que la de los electrones pero con signo positivo. Es en la presencia de este mismo campo magnético que electrones y huecos se mueven en direcciones opuestas, aunque ambos se dispersan debido a imperfecciones en la red (Linares y Page, 1997; Callister, 2007).

Este tipo de conducción recibe el nombre de conducción por huecos; para entenderla un poco mejor se revisará paso a paso lo que sucede. Cuando uno de los electrones pasa a la banda de conducción se forma un hueco en la banda de valencia, en condiciones normales los electrones se encuentran vibrando, por lo que si se les suministra un poco de energía puede ser suficiente para que un electrón

rompa un enlace y ocupe el lugar en el que está la carga positiva, mientras que ahora la carga positiva ocupará la posición que dejó el electrón tras de sí; este intercambio ocurrirá sucesivamente creando un flujo de corriente. Es importante mencionar que este tipo de conducción se lleva a cabo en la banda de valencia. En las Figuras 1 y 2 se puede visualizar paso a paso como ocurre la conducción para el caso de una red de Si puro representada en dos dimensiones (Mckelvey, 1994; Callister, 2007).

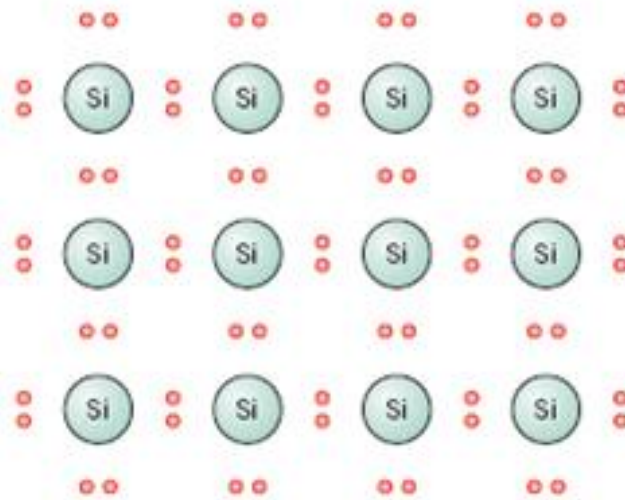


Figura 1. Red bidimensional de Si Puro (Callister, 2007).

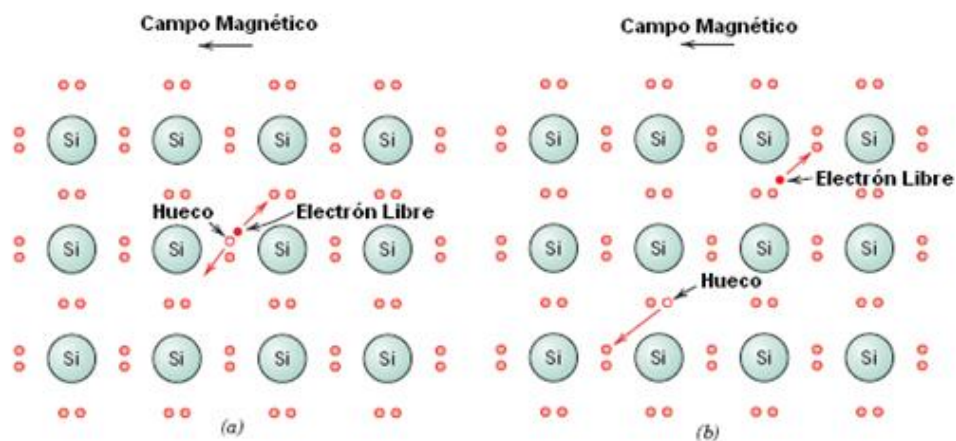


Figura 2. Conducción por huecos en una red de Si (Callister, 2007).

Así como existe una conducción por huecos también existe una conducción por electrones, este tipo de conducción se lleva a cabo en la banda conductora, en la cual los electrones tienen una libertad de movimiento suficiente para que bajo la influencia de un campo magnético se desarrolle un flujo de electrones que dará como resultado la conducción eléctrica (Mckelvey, 1994).

II.1.2. Semiconductores extrínsecos.

Probablemente sean los semiconductores más usados, sus propiedades son otorgadas por las impurezas aún cuando éstas sean mínimas. El origen de estos semiconductores se debe a que en aplicaciones electrónicas era necesario que la conductividad eléctrica fuera ocasionada o por los electrones o por los huecos, en este caso el elemento impurificante logra variar las concentraciones de electrones y huecos de tal manera que el tipo de conducción se incline hacia uno de ellos. Dependiendo si el impurificante aumenta la concentración de electrones o de huecos, los semiconductores extrínsecos se dividen en dos; los tipo N y los tipo P (Llinares y Page, 1997; Callister 2007).

II.1.2.1. Semiconductores extrínsecos tipo N.

En este tipo de semiconductores, el elemento impurificante es un elemento que tiene un electrón de más en su capa de valencia respecto al elemento al cual se agrega, es decir; si se tiene una red constituida por átomos que tengan 4 electrones en la capa de valencia, estos 4 electrones formarán enlaces covalentes con los 4 electrones de la misma capa pero de los átomos adyacentes. Para impurificarlo se usará entonces un elemento cuyos átomos tengan 5 electrones en la capa de valencia, entonces ¿qué sucederá? Este átomo con valencia de 5 sustituirá a uno de los que tienen valencia de 4 en la red; de los 5 electrones sólo 4 lograrán enlazarse con los electrones adyacentes, por lo que se tendrá un electrón que permanecerá cercano a su átomo por atracción electrostática, la cual es fácil de

vencer para conseguir un electrón libre que fomente una conducción por electrones. Es necesario aclarar que la energía necesaria para lograr que el electrón sea libre, está dentro de la cantidad de energía del E_g , justo por debajo de la banda de conducción, por lo cual el electrón pasa directamente a esta banda sin dejar un hueco en la banda de valencia. Los elementos impurificantes de este tipo de semiconductores se conocen como donadores, pues son capaces de desprenderse de uno de sus electrones para dar inicio al flujo de electrones.

II.1.2.2. Semiconductores extrínsecos tipo P.

A diferencia de los tipo N en los que se busca una mayor densidad de electrones, las impurezas de los tipo P buscan crear una mayor densidad de huecos. Siguiendo con el ejemplo de un material cuya red cristalográfica esté constituida por átomos con 4 electrones en su capa de valencia, en esta ocasión se buscaría impurificar con átomos en cuya capa de valencia se encuentren 3 electrones, de esta forma uno de los enlaces covalentes que se formarían alrededor del electrón quedaría incompleto, creándose así un hueco débilmente unido al átomo que puede ser liberado cuando un electrón adyacente a él ocupe su lugar. Es entonces que el hueco comienza a moverse dentro de la red, por lo cual se considera un estado excitado que participa en la conducción eléctrica. En este caso el agente impurificante recibe el nombre de aceptor, pues permite el ingreso de un electrón a su capa de valencia (Callister, 2007).

II.2. Fotocatalizadores.

De forma burda, se puede decir que la fotocatalisis es la aceleración de una reacción fotosensible, utilizando un material o sustrato que absorbe cierta radiación, ya sea ésta UV o visible. El material o sustrato del que se habla recibe el nombre de fotocatalizador, el cual es un material semiconductor sólido cuya función es acelerar las reacciones químicas en presencia de una fuente de luz con diversos propósitos,

en el caso de este trabajo, la idea es degradar contaminantes orgánicos en fase acuosa. Ahora bien, no todos los semiconductores pueden realizar las funciones de un fotocatalizador; en primera, es importante que su ancho de banda prohibida de energía sea comparable a la de los fotones de la luz visible o en su defecto de la luz UV y que el material tenga la capacidad de que la recombinación de electrones y huecos se suprima el tiempo suficiente para permitir una reacción con las sustancias cercanas a su superficie. Además, se debe tomar en cuenta sus potenciales. En la Figura 5 se muestra esquemáticamente el potencial redox correspondiente a la banda de valencia y a la banda de conducción para distintos semiconductores, expresados en eV respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno, ENH (escala de la derecha). Al mismo tiempo se marcan los potenciales redox de las pares ($H^+/\frac{1}{2}H_2$) y O_2/H_2O respecto del potencial del ENH (Candal, 2001; Kaneko y Okura, 2002).

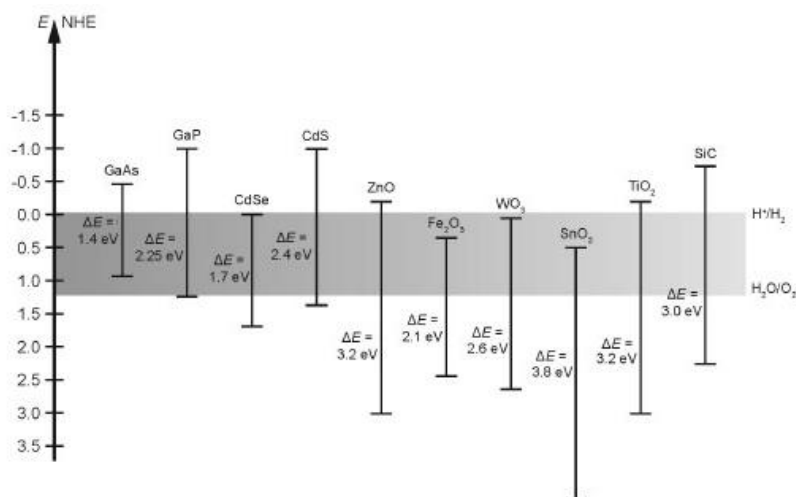


Figura 3. Posición de las bandas de valencia y conducción de diversos semiconductores con respecto al potencial estándar del H_2 . (Kaneko y Okura, 2002).

De acuerdo al potencial de estos semiconductores para la oxidación o reducción del agua se pueden dividir en tres grupos:

- Reductores: Su banda de conducción se ubica por encima de la línea H^+/H_2 y pueden producir la reducción del agua y generar H_2 , sin embargo su potencial de oxidación es muy débil para oxidarla, como ejemplos se tienen: CdTe, CdSe y Si.
- Redox: En este caso existe la posibilidad de oxidar y reducir el agua, como ejemplos se tienen al CdS, SrTiO₃, TiO₂, ZnO, Nb₂O₅.
- Oxidantes: Pueden producir la oxidación del agua y generar O_2 , ya que la banda de valencia está localizada a un potencial energético suficientemente negativo (debajo de la línea O_2/H_2O). Sin embargo el potencial de reducción de la banda de conducción es insuficiente para reducir el agua, como ejemplos se tienen al MoS₂, Fe₂O₃, WO₃ y SnO₂.

Como se ve en la figura y se describe en las líneas anteriores, aquellos semiconductores con un E_g que alcancen a abarcar los potenciales redox de las pares ($H^+/1/2H_2$) y O_2/H_2O , y tengan un ancho relativamente pequeño, son considerados como buenos fotocatalizadores, como en este caso puede ser el CdS y el TiO₂ (Kaneko y Okura, 2002).

Como ya se mencionó, el principio de la reacción catalítica es simple; por medio de radiación se obtiene la energía necesaria para lograr que un electrón de la capa de valencia brinque a la capa conductora (estado excitado, e^-), al mismo tiempo que se forma un hueco positivo (h^+) en el espacio que deja tras de sí. Este par electrón/hueco ($e^- - h^+$) son en realidad un par de agentes reductores y oxidantes respectivamente, localizados en la superficie del material, a menos que se dé una recombinación demasiado rápida que evite cualquier tipo de reacción química. Una característica especial de este tipo de reacciones es que la estructura y composición original de los restos del material semiconductor permanecen sin cambios siempre y cuando sea igual la cantidad de e^- y h^+ consumidos en la reacción química o en la recombinación según sea el caso. Además de la recombinación, la velocidad de la reacción fotocatalítica depende del fotocatalizador mismo y la cantidad de energía que éste pueda absorber por radiación. La eficiencia que muestra al absorber

energía es conocida como rendimiento cuántico, y sus valores oscilan entre 0 y 1. Es aquí que se puede hablar de otro concepto, la actividad fotocatalítica, la cual se define como la rapidez con la cual se lleve a cabo la reacción (Mo y col., 2009; Kaneko y Okura, 2002).

Entonces se puede decir que la actividad fotocatalítica se puede controlar con tres parámetros: La capacidad de absorber energía del material, la razón de reacciones de oxidación y reducción en el material y la probabilidad de recombinación de pares e^-h^+ ; afectando cada uno de ellos de diferente manera e involucrando diferentes condiciones:

1. El primer parámetro involucra directamente la estructura del material semiconductor, por lo que es indispensable realizar una minuciosa elección del mismo y buscar el desarrollo de ciertas características que mejoren su capacidad de absorción, como puede ser el tamaño de partícula o la textura de la superficie.
2. En el caso de la velocidad de reacción, la atención se centra en la transferencia de electrones y huecos en la interface del semiconductor con la solución, la manera en cómo se puede tener una idea del número de e^- y h^+ que pueden obtenerse es realizando estimaciones a partir de la capa de valencia y la capa conductora, siempre y cuando la estructura del material no cambie. De la misma manera en como se ve afectado por el número de pares e^-h^+ , el segundo parámetro también depende fuertemente del área superficial, de hecho en la mayoría de las ocasiones se ha encontrado que la velocidad de la reacción guarda una relación lineal con la cantidad de contaminantes absorbidos en la superficie del fotocatalizador. Cuando el área se incrementa es lógico pensar que una mayor cantidad de contaminantes pueden adherirse al fotocatalizador, por lo que la velocidad de reacción se incrementará. A pesar que este segundo parámetro se ve afectado tanto por los pares e^-h^+ como por el área superficial, no existe una relación entre estos dos factores como podría llegar a pensarse; ya que por mucha o poca

radiación que se absorba, el área superficial se considera constante una vez que la mayor cantidad de fotones posibles se absorba. En todo caso, una mayor área superficial sólo aumentará la actividad fotocatalítica.

3. Por último, el tercer parámetro aún siendo decisivo en la actividad fotocatalítica no ha sido muy revisado debido a lo complicado que es poder determinar el número de recombinaciones en el material, esto se entiende mejor si se toma en cuenta la eficiencia del material al momento de absorber la radiación, pues su valor, como ya se mencionó, oscila entre 0 y 1, siendo generalmente valores muy bajos, por lo cual, el resto de los pares e^-h^+ se recombinarían sin haber participado en reacción alguna. Hablando específicamente de la relación entre la recombinación y la estructura cristalina, se piensa que los defectos podrían jugar un papel muy importante, esto deducido a partir de las observaciones realizadas en el caso del TiO_2 amorfo que posee una gran cantidad de defectos y muestra una casi nula actividad fotocatalítica a diferencia del TiO_2 en alguna de sus fases cristalinas. En este sentido hay que tener cuidado con el área superficial de las partículas, pues en el caso de que la superficie sea una zona con gran cantidad de defectos por la pérdida de continuidad en el cristal, es factible que se presente una gran cantidad de recombinaciones, opacando notablemente el número de reacciones que debieran presentarse. Por otro lado, si la superficie del material no posee tantos defectos, seguirá favoreciéndose las reacciones de pares e^-h^+ . Algunas de las últimas investigaciones sugieren incluso otro factor que podría favorecer la recombinación de los pares e^-h^+ , es el número de electrones o huecos necesarios para llevar a cabo ciertas reacciones. Se ha encontrado que si este número es bastante grande las probabilidades de que se lleve a cabo una recombinación mayor y más rápida son mayores.

Al revisar los últimos dos parámetros se puede pensar que contando con un fotocatalizador que posea características como una buena estructura cristalina, un tamaño de partícula adecuado, una gran área superficial y una superficie libre de

defectos se obtendrá un fotocatalizador ideal, sin embargo las relaciones entre las propiedades físicas y la actividad fotocatalítica no son así de simples. Las propiedades físicas que se enumeraron anteriormente son sólo los requerimientos mínimos para poder tener un buen fotocatalizador, por lo tanto hay que tener mucho cuidado también en el método de preparación del material así como sus posteriores tratamientos, especialmente en la calcinación, pues en esta parte del proceso se podría afectar de manera drástica la superficie y cristalinidad del material (Kaneko y Okura, 2002).

II.3. Dióxido de Titanio (TiO_2).

El nombre con el que la IUPAC reconoce a este compuesto es Óxido de Titanio (IV), a pesar de ello, comúnmente se le identifica bajo el nombre de Titania. Es un óxido cuyo uso es muy importante en un sin número de industrias, desde la del papel y las pinturas, hasta las de los cosméticos y las alimenticias, debido a su peculiar color blanco que refleja prácticamente toda la radiación visible y es casi permanente. Sin embargo no es esta propiedad en la que se va a profundizar, es en su cualidad de óxido semiconductor en la que se buscará ahondar para exponer su aplicación como fotocatalizador. A pesar del uso variado por muchos años de la Titania en distintas industrias, se puede decir que su estudio como material fotocatalítico es reciente, pues es a partir de que los problemas de contaminación crecieron de forma desmedida y los recursos comenzaron a agotarse drásticamente, se inició una búsqueda contra reloj por buscar soluciones rápidas y efectivas, así como amigables con el medio ambiente, para eliminar estos contaminantes. Dentro de la búsqueda de fotocatalizadores para la eliminación de contaminantes tanto en el aire como en el agua, la Titania es el principal material de estudio, esto en parte a sus propiedades fotocatalíticas, como a su estabilidad química, nula toxicidad, lo fácil que es su obtención y su bajo costo en comparación con otros materiales (Fujishima y col, 2008).

II.3.1. Estructura.

La principal característica de este óxido es la presencia de tres distintas formas de estructura principales: Anatasa, Rutilo y Brookita, aunque también se ha reportado la presencia de algunas otras fases como la monoclinica de baja temperatura, β -TiO₂, y la Cotunnita que se sintetiza a altas presiones, aunque de ellas se tiene muy poca información. De las tres fases principales, la atención recae en las primeras dos, pues son las que cuentan con mayor presencia en el material y con las que se han obtenido los mejores resultados. La presencia de cualquiera de estas fases se deben a múltiples factores como la temperatura a la cual se somete el material, incluso se ha llegado a informar que existe una dependencia de la estabilidad de la fase con el tamaño mismo de la partícula, siendo el rutilo la fase más estable en partículas mayores a los 35 nm, la anatasa en partículas menores a los 11 nm y la brookita en intervalo intermedio. Para el Rutilo y la Anatasa se puede decir que la estructura básica de las celdas consiste de un átomo de Titanio rodeado por seis átomos de oxígeno en una configuración distorsionada más o menos octaédrica, esta distorsión se debe a que los enlaces entre el Ti y los oxígenos de las puntas son notablemente más largos que los otros. A continuación se describirán algunas de las características de las tres principales fases del TiO₂ (Diebold, 2003).

II.3.1.1. Rutilo.

Esta fase cristaliza de forma tetragonal, con valores reticulares de $a=b=4.584$ Å y $c= 2.953$ Å, en ella se presentan tres principales planos cristalográficos, dos de los cuales son de baja energía y por ello de mayor importancia para la obtención de polvos policristalinos. Son los planos (110) y (100), aunque de ellos, el (110) es el más estudiado debido a su alta estabilidad térmica, se caracteriza por la presencia de filas de oxígenos enlazados, que se conectan a dos átomos de Ti, los cuales tienen un número de coordinación de 6; en contraste existen filas de átomos de Ti

con número de coordinación de 5 que se extienden de forma paralela a las otras filas, al mismo tiempo que alternan con ellas. Estos átomos de Ti son los que tienen menor densidad electrónica. Su densidad es de 4240 kg/m^3 , la mayor de las tres fases (Diebold, 2003; Fujishima y col., 2008).

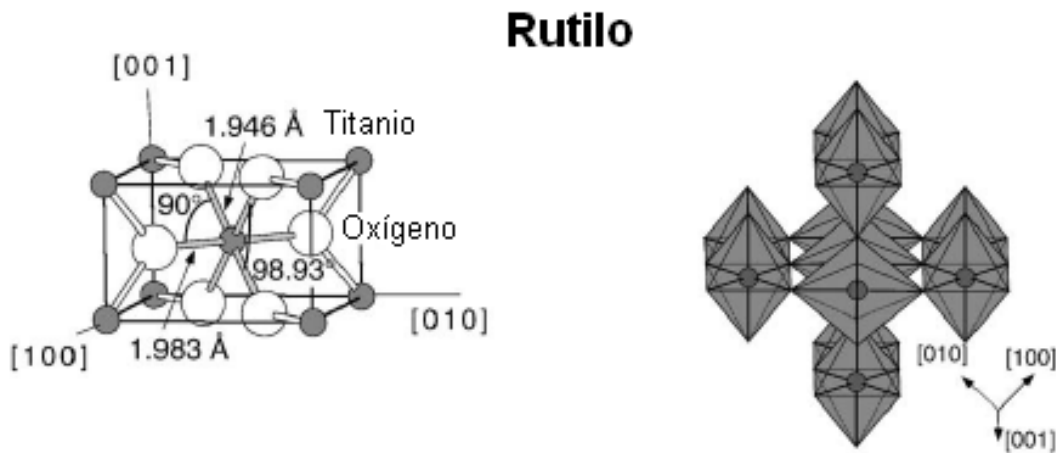


Figura 4. Estructura del Rutilo (Diebold, 2003).

II.3.1.2. Anatasa.

Al igual que el Rutilo, esta fase cristaliza de forma tetragonal, pero con parámetros reticulares de $a=b= 3.782\text{Å}$ y $c= 9.502\text{Å}$; también cuenta con dos planos cristalográficos de baja energía, (101) y (001) y que son comunes de encontrar en los cristales naturales. En este caso el plano (101) es el prevalente en los nanocristales de Anatasa, se dice que está “corrugado” debido a que alternan filas de átomos de Ti con número de coordinación 5 y filas de oxígenos enlazados, estos últimos son los que forman los bordes o filos del “corrugado”. Otra diferencia con el rutilo, es que su densidad es de 3830 kg/m^3 , la menor de las tres principales fases (Diebold, 2003; Fujishima y col., 2008).

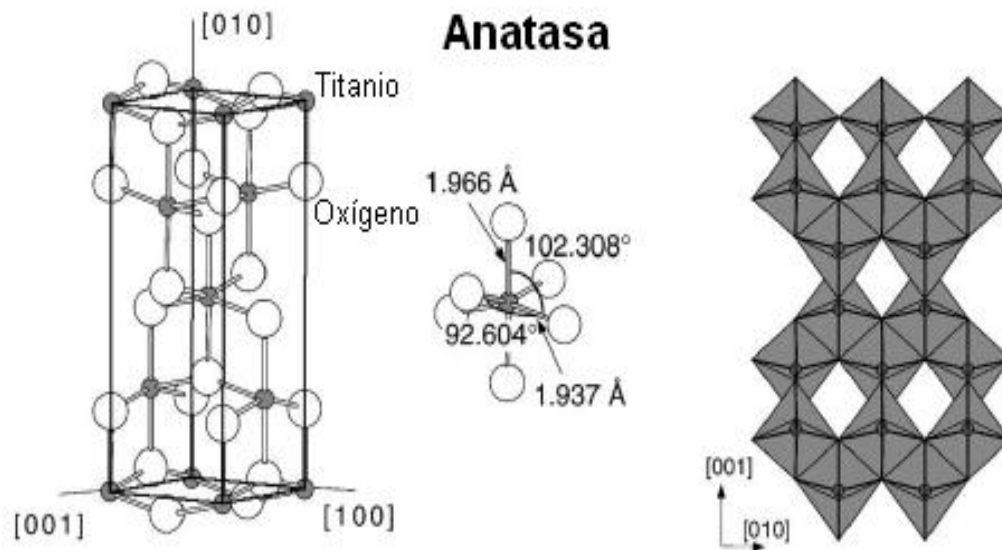


Figura 5: Estructura de la Anatasa (Diebold, 2003).

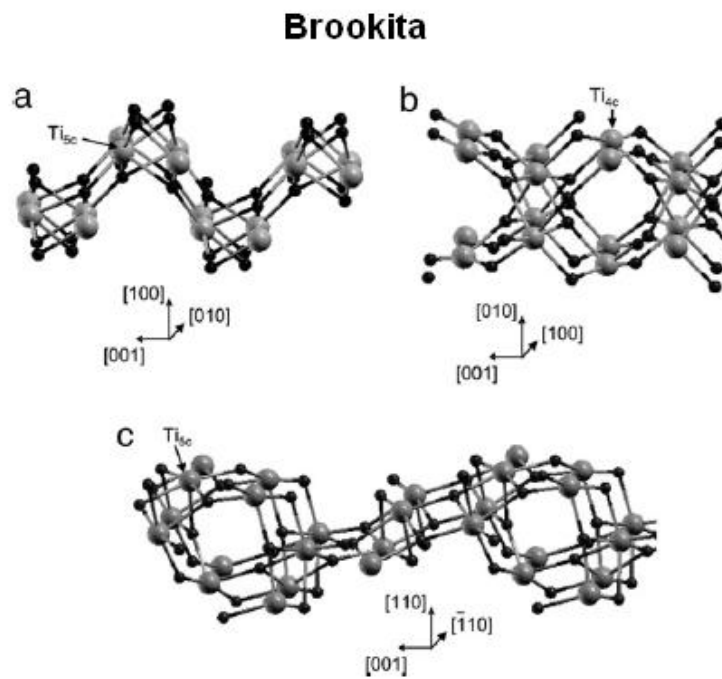


Figura 6. Estructura de la Brookita (Fujishima y col., 2008).

II.3.1.3. Brookita.

A diferencia de las fases anteriores, esta fase cristaliza de forma romboédrica y sus parámetros reticulares son: $a= 5.436 \text{ \AA}$, $b= 9.166 \text{ \AA}$ y $c= 5.135 \text{ \AA}$. Como ya se había mencionado anteriormente, es la menos estudiada debido a lo raro que es su presencia y lo difícil de su preparación; de los planos cristalográficos que presenta el más estable es el (100). La densidad de la brookita es de 4170 kg/m^3 (Diebold, 2003).

II.3.2. Estado superficial.

Debido a que las reacciones de fotocatalisis se llevan a cabo en la superficie del material, es importante tener noción de la estructura superficial del material, así como de las interacciones que puede tener con el medio, que para el caso de este trabajo es el agua, por lo cual se da una muy breve explicación de lo que sucede en la superficie de este material. Cuando el material está en reposo, su superficie no podría ser catalogada estrictamente como plana, por el contrario se observa una superficie rugosa debida al hundimiento de los átomos de Ti cuyo número de coordinación es 5 en aproximadamente 0.16 \AA , mientras que los átomos con número de coordinación de 6 se “levantan” por encima del plano imaginario 0.12 \AA aproximadamente, por otro lado, los átomos de oxígeno enlazados están hundidos en 0.27 \AA . Todos estos valores se obtuvieron a partir de distintas pruebas experimentales y con el uso de la difracción de rayos X, más no significa que sean los únicos o los más aceptados.

En fechas más recientes, estudios que emplearon LEED (Low-Energy Electron Diffraction), encontraron que los átomos de oxígeno se levantan 0.12 \AA , notación que a su vez es apoyada por diversos estudios teóricos que toman en cuenta si el material está bajo algún tipo de tensión. Aún con las discrepancias en la estructura superficial del material, está no permanece de la misma manera en contacto con el agua, de hecho se presenta una especie de alisamiento, pues los

átomos presentan el hundimiento o levantamiento, según sea el caso, en menor medida, esto puede ser posiblemente debido a que las moléculas de agua ocupen ciertos espacios que se hayan encontrado vacíos, aquí el problema es que la absorción del agua es un tanto complicada, pues se da en forma tanto molecular como disociada (Fujishima y col., 2008).

En este caso el agua contaminada actuará como un electrolito, por lo que al entrar en contacto con el semiconductor se induce un reordenamiento de cargas hasta que el sistema se equilibra eléctricamente. Se genera así un gradiente de potencial tanto del lado de la solución como del sólido. Sobre el semiconductor se forma una capa (capa de Helmholtz) ya sea por adsorción de iones o moléculas, por dipolos orientados o por la formación de enlaces superficiales entre el sólido y las especies en solución. Las cargas opuestas en el semiconductor (electrones, huecos, donadores ionizados o estados aceptores) no se encuentran solamente en la interface, sino que se distribuyen a lo largo de una distancia finita hacia adentro del semiconductor mismo. En el semiconductor la carga se distribuye en la denominada capa de carga espacial. Como se puede ver, se cuenta con dos capas hasta este momento, la región de carga espacial en el semiconductor, y la capa de Helmholtz (OHP), que es la mínima distancia de acercamiento de iones adsorbidos a la superficie; pero además existe la región de Gouy Chapman presente en la solución. La extensión de la región de carga espacial dependerá tanto de la dupla redox en solución como del grado de impurificación y de otros parámetros del material. La región de Helmholtz depende principalmente de la composición de la solución, mientras que la extensión de la región de Gouy Chapman (o capa difusa) depende de la concentración del electrolito. Un valor típico del campo eléctrico en la capa de Helmholtz es 3×10^9 V/m para un cubrimiento de iones (H^+ u OH^-) entre el 1% y 10 %, lo cual implica una diferencia de potencial (V_H) de 0.1 V a 1 V entre el OHP y la superficie del sólido (Candal y col., 2001).

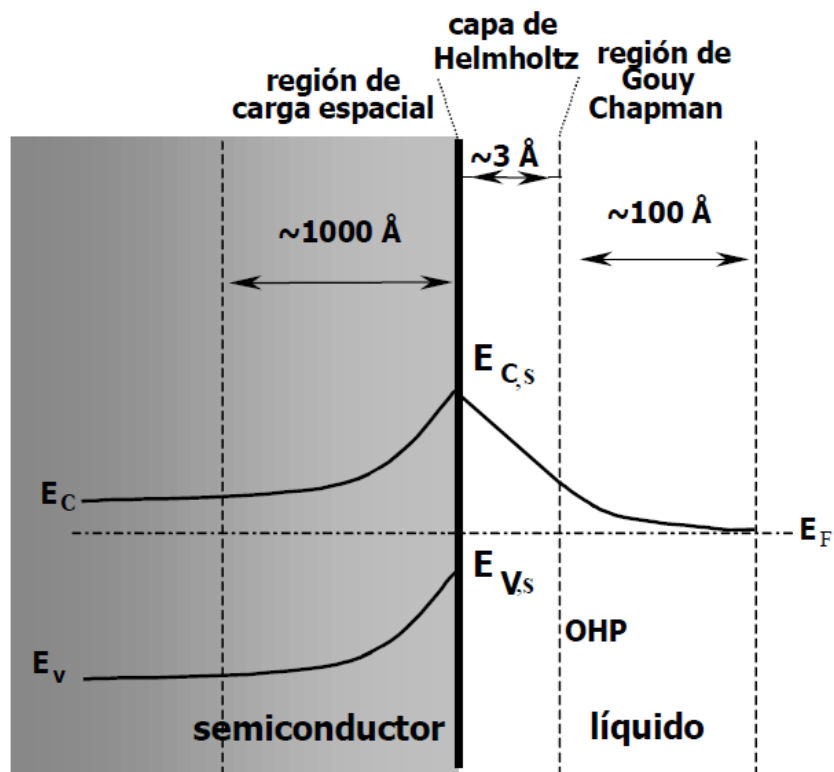
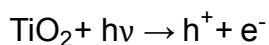


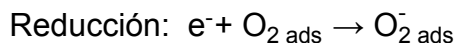
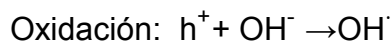
Figura 7. Representación de la Interface semiconductor-solución acuosa (Candal y col., 2001).

II.3.3. Propiedades fotocatalíticas.

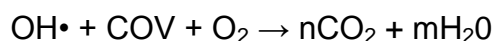
Como ya se ha dicho, la Titania es un óxido semiconductor, con un E_g de 3.23 eV y específicamente del tipo N, lo que quiere decir que tiene un exceso de electrones libres, y sin la presencia de algún metal dopante responde exclusivamente a la radiación UV. El proceso de fotocatalisis ocurre cuando un electrón de la capa de valencia es excitado por esta radiación hacia una vacante en la capa conductora, dejando un hueco positivo en la capa de valencia. Estos huecos y electrones son los encargados de dirigir las reacciones de oxidación y reducción de los compuestos adsorbidos en la superficie respectivamente, por lo que la activación se puede representar por medio de la ecuación:



Entonces las reacciones de oxidación y Reducción quedan de la siguiente manera:



El radical Hidroxilo (OH^\bullet) es el principal agente oxidante, por lo que la eliminación del contaminante orgánico (COV) se define con la siguiente reacción:



Observando estas propiedades en las distintas fases estructurales de la Titania, la anatasa es quien muestra una mayor actividad en comparación con las otras dos fases; sin embargo se ha observado que la mezcla de Anatasa y Rutilo en ciertas proporciones presenta una aún mayor actividad, desafortunadamente aún no se encuentran las proporciones óptimas para estudiarlas (Mo y col., 2009; Fujishima y col., 2008).

II.3.4. Impurificantes.

Como ya se revisó, la Titania responde a la radiación UV, la cual suele ser suministrada por lámparas especiales. Lo ideal sería poder aprovechar el intervalo de luz visible y que mejor que la proporcionada por el sol, para ello se han realizado una importante cantidad de estudios cuyo propósito es modificar o ampliar esta respuesta de la Titania hacia esta radiación. A partir de estos estudios se ha encontrado que existen tres formas para lograr esta respuesta, impurificar la Titania con iones de metales de transición, introducir nitrógeno a la misma o utilizar sensores o sensibilizadores. Para ésta última opción, se han empleado nanopartículas de semiconductores de menor energía de banda prohibida como el CdS. El fin de esto es lograr el paso de electrones de la banda de conducción del

semiconductor de menor E_g hacia la Titania y disminuir la recombinación. Otros de los sensibilizadores que están estudiándose son colorantes orgánicos como Rosa Bengala y clorofila, aunque los complejos funcionalizados derivados de Ru (II) con Biripidina es el sensibilizador que ha proporcionado los mejores resultados. El uso de estos últimos materiales se inclina más hacia la mejora de celdas fotovoltaicas, y su uso en fotocatalizadores es aún menor; razón por la que los estudios se han centrado en la impurificación con metales. Existen múltiples investigaciones en las que se han usado metales como Li, Zn, Cd^{2+} , Ce^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} y Pt^0 , destacando el trabajo de Choi y colaboradores quienes probaron con 21 metales diferentes, encontrando una notable mejora en la fotorreactividad para algunos de ellos, e incluso una disminución en la misma para otros; al final, se sugiere una complicada dependencia de la capacidad fotocatalítica con parámetros como la naturaleza, concentración y distribución del dopante.

Es de notar que el comportamiento de cada metal es diferente incluso para sí mismo en el caso de tratar diferentes contaminantes, en otras palabras existen metales que degradan exclusivamente ciertos contaminantes. Cabe aclarar que siempre que se impurifica con el propósito de ampliar el intervalo de radiación hacia el visible, el rango en UV disminuye. La impurificación también ayuda a promover o retardar ciertas degradaciones, en este caso los metales cumplen el papel de catalizadores para las posibles reacciones que puedan presentarse; para la Titania, la impurificación además puede favorecer la formación o retención de cierta fase, ya que una vez que el metal ocupa su posición dentro de la red, reduce el movimiento de los átomos en la estructura, lo que a su vez evita que haya una transformación de fase. En esta investigación se trabajó con TiO_2 impurificado con rodio e iridio, buscando que con estos metales se lograra una mayor actividad catalítica, aumentara el área superficial de las partículas y se favoreciera la formación de fase anatasa (Fujishima y col., 2008; Mo y col., 2009; Diebold, 2002; Park y col., 2003; Candal y col., 2001).

II.3.5. Métodos de obtención.

Existen diversas formas de obtener TiO_2 , las cuales se pueden dividir en dos grupos; los métodos de fase gaseosa y los métodos de fase líquida. Dentro de los primero tenemos la hidrólisis por flama del TiCl_4 en estado gaseoso, que da como productos TiO_2 y HCl ; también pertenece a este grupo la oxidación en del TiCl_4 a altas temperaturas usando reactores y flama en aerosol a presiones cercanas a la ambiente y por último tenemos la hidrólisis de alcóxidos de Titanio en la que el agua se introduce en forma de spray al reactor con ayuda de gas nitrógeno. Por el lado de los métodos en fase líquida, tenemos el proceso Sol – Gel, la hidrólisis del TiCl_4 en fase líquida, el método hidrotérmico y la microemulsión de agua y aceites; la mayoría de ellos parten del uso de precursores orgánicos para poder obtener TiO_2 , que en el caso de la hidrólisis puede ser en fase anatasa o rutilo o ambas, siendo termodinámicamente más favorable la fase rutilo (Mo y col., 2009).

II.4. Proceso Sol –Gel.

A grandes rasgos es un proceso para la obtención de partículas cerámicas muy finas, del orden de los nanómetros. Parte de una solución coloidal líquida en la que se encuentran presentes iones metálicos, para que a partir de las reacciones de hidrólisis se forme una solución organometálica conocida como sol, en el que se forman partículas amorfas de óxidos que precipitan de la solución como un gel rígido, el cual es secado y a partir de ahí se obtiene el cerámico, que puede ser horneado, pulverizado, sinterizado, etc. (Askeland, 1998)

La historia de este proceso tan empleado hoy en día para la obtención de los nuevos materiales cerámicos, no es tan reciente como pudiera pensarse, pues tiene su origen a mediados del siglo XIX, cuando Ebelman y Graham´s observaron como con la hidrólisis del Tetra Etil Ortosilicato (TEOS) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ bajo condiciones ácidas se obtenía SiO_2 en la forma de un material “parecido al vidrio”, aunque sus observaciones pasaron desapercibidas por varios años. A pesar de cierto interés

despertado en 1920, es hasta 1950 que el proceso Sol-Gel empieza a ser empleado gracias a sus ventajas y comienza a jugar un papel muy importante en la obtención de materiales cerámicos con composición principal en base a óxidos. Por lo mismo, ésta técnica fue adecuándose a las nuevas necesidades y aplicaciones, siendo útil para la formación de recubrimientos y películas, así como para la obtención de polvos cerámicos de alta pureza y homogeneidad con bajas temperaturas de proceso y un bajo costo, en comparación a los procesos tradicionales de altas temperaturas para su obtención (Hench y West, 1989).

Profundizando en el proceso sol-gel, se debe de conocer y entender cada uno de los elementos que lo conforman; como ya se había dicho, este proceso parte de una suspensión de partículas muy finas (1-100 nm) de la cual se obtiene un coloide, estas partículas suelen ser tan pequeñas que las únicas fuerzas que interactúan en ellas son las fuerzas de Van der Waals y las cargas de superficie. Como coloides, se pueden identificar tres tipos, todos empleados para obtener polímeros o materiales cerámicos diversos, tanto cristalinos como amorfos. El primero de ellos es el sol, previamente mencionado; se define como una dispersión de partículas coloidales en un líquido. También se tiene al aerosol, que es una suspensión coloidal de partículas en un gas y que dependiendo del estado de las partículas podría ser llamada *fog* si las partículas son líquidas o *smoke* si son sólidas. Por último está la emulsión, que es una suspensión de gotas líquidas en otro líquido. Es importante mencionar que aún cuando el sol tenga una baja viscosidad, este puede ser vaciado en un molde con el propósito de que la gelación ocurra dentro del mismo y se obtenga una forma deseada (Hench y West, 1989; Richerson, 2006).

El gel, por su lado, es una red rígida interconectada que contiene poros de dimensiones menores a las micras localizados entre cadenas poliméricas. El gel en sí involucra una combinación de distintas sustancias que pueden adoptar alguna de las siguientes configuraciones:

1. Estructuras laminares bien ordenadas.

2. Redes poliméricas covalentes completamente desordenadas.
3. Redes poliméricas formadas por agregación física y preferentemente desordenadas.
4. Estructuras particularmente desordenadas (Richerson, 2006).

Una vez que han quedado claros estos conceptos, se puede iniciar con la descripción del proceso en sí, el paso del sol a gel y las distintas formas de éste último. Hensch y West esquematizan el proceso en siete pasos elementales: Mezcla, Moldeo, Gelación, Envejecimiento, Secado, Deshidratación y Densificación. Los primeros dos pasos corresponden al sol, el proceso de gelación vendría a ser el punto crítico en el que se da paso a la formación del gel y a partir del envejecimiento se estará hablando exclusivamente del gel mismo. A continuación se describen de forma breve cada uno de los pasos sugeridos por estos investigadores:

1. Mezcla: Es propiamente la formación del sol a partir de la mezcla de partículas coloidales en agua mientras se agita constantemente de forma mecánica, al mismo tiempo que se busca un pH que prevenga la precipitación de las partículas. Es en este mismo paso que la hidrólisis y la policondensación ocurren simultáneamente en distintos sitios de la mezcla, debido a la presencia de varias especies en la solución. Las variables de mayor importancia en este primer paso son la temperatura, la naturaleza y concentración del electrolito, la naturaleza del solvente y el tipo de alcóxido precursor.
2. Moldeo: Dependiendo de si se desea o no una forma específica, este paso consiste en vaciar el sol en un molde, aprovechando su baja viscosidad y la facilidad que tiene para llenar el mismo. Éste puede elegirse dependiendo de la adhesión que tenga con el gel. De igual forma el sol puede mantenerse en el mismo recipiente en el que se mezcló.
3. Gelación: Como ya se mencionó, este es el punto crítico del proceso, más que un punto específico, es la serie de fenómenos que provocan el cambio

de sol a gel. También conocido como punto de gelación, es fácil de identificar de forma cualitativa así como de definir en términos abstractos, sin embargo al tratar de medirlo analíticamente se encuentran varios impedimentos, ya que no hay precisamente una energía de activación que se pueda medir y por lo tanto no es posible definir el punto en el que el sol pasa de un fluido viscoso a un gel elástico. Lo que se observa es como las partículas del sol crecen y colisionan, por lo que ocurre una condensación que da lugar a la formación de macropartículas, se dice que el sol llega a ser gel cuando logra soportar tensiones elásticas. Con el tiempo las partículas coloidales y las especies condensadas empiezan a formar redes tridimensionales, teniendo como característica un rápido incremento en la viscosidad y la obtención de un objeto sólido. El tiempo en el que ocurre la gelación (t_{gel}) depende de varios factores, algunos investigadores han logrado demostrar que depende significativamente de la química del mismo sol-gel, incluso que el tamaño mismo del recipiente tiene efectos importantes, sin embargo son diversos factores los que modifican los tiempos incluso en sistemas iguales. La influencia de factores como el pH no ha sido determinada por completo, aún así, se ha encontrado que para soluciones de alcóxidos extremadamente ácidos o básicos la gelación es casi instantánea. Algunos otros factores a revisar son los aniones presentes en la solución y el solvente empleado. Por lo revisado hasta el momento, la viscosidad juega un papel muy importante en el proceso, pues es la forma más burda de identificar el cambio de sol a gel, por ello es importante mencionar que la viscosidad de la solución sometida a hidrólisis y policondensación es dependiente del tiempo y se relaciona con el tamaño de las partículas de manera directamente proporcional. Entonces cualquier variación en los parámetros del proceso que induzca un incremento en el tamaño de las partículas incrementará la viscosidad.

4. Envejecimiento: Es como se le conoce al hecho de que sigan los cambios en la estructura y propiedades del gel tiempo después de que haya ocurrido el

punto de gelación, esto debido a que el gel se haya dejado completamente inmerso en un líquido por períodos de tiempo que pueden ir desde unas cuantas horas hasta días completos. Son cuatros los cambios o procesos que pueden presentarse, ya sea de forma individual o simultáneamente; policondensación, syneresis, una maduración de Ostwald o una transformación de fase. En la policondensación se desencadenará una reprecipitación de la red del gel, que tiene como consecuencia un incremento en el espesor y una disminución en la porosidad, que a su vez incrementa la resistencia del material, evitando así la fractura del mismo durante el siguiente paso del proceso. La syneresis se caracteriza por una contracción del gel y la expulsión de líquido de los poros, atribuidos generalmente por la formación de nuevos enlaces por las reacciones de condensación. La maduración de Ostwald o “*coarsening*” (Figura 9) es como se le conoce a la disminución del área superficial y al incremento del tamaño promedio de los poros que se provoca cuando el gel es sumergido en un líquido en el cual es soluble, lo que disuelve el material y lo precipita hacia regiones con curvatura negativa, por lo que los cuellos entre partículas crecen y los pequeños poros son llenados.

Los principales cambios del gel son el tamaño del poro, su porosidad y área superficial.

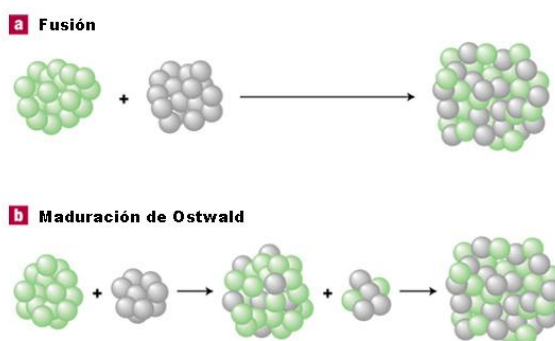


Figura 8. Ejemplo de la maduración de Ostwald o “*coarsening*” (Bowker, 2002).

5. Secado: Como en algunos de los otros pasos, este puede dividirse a su vez en etapas para explicar con detalles lo que ocurre, el propósito final es eliminar el agua de entre la red de poros interconectados. En una primera etapa del secado, la disminución en el volumen del gel es igual al volumen del líquido perdido por evaporación, es entonces que la red del gel se deforma por la acción de fuerzas capilares causando una contracción en el sólido. El final de esta etapa se identifica por un punto crítico en el que la resistencia de la red se incrementa debido al aumento en la densidad por el empaquetamiento de la fase sólida, suficiente para resistir la contracción. Poco a poco se dan las condiciones para crear una alta presión capilar que marca el inicio de una segunda etapa, caracterizada por un flujo del líquido a través de la película superficial que cubre casi todos los poros hacia la superficie donde se evaporará. En la tercera y última etapa los poros están prácticamente vacíos y la película superficial de los poros no puede ser sostenida y el líquido remanente puede escapar únicamente por evaporación en los poros de la superficie. En el secado pueden presentarse fallas importantes como el agrietamiento y la fractura del gel, estos suelen presentarse en la segunda etapa del proceso, debido a las grandes tensiones que se acumulan en el material, para evitarlo se recurren a varios métodos como el uso de surfactantes y la eliminación de poros muy pequeños en donde puedan crearse estas tensiones.
6. Deshidratación o estabilización química: Como su nombre lo indica lo primordial es lograr una estabilidad química en el material a condiciones ambiente, así como un sólido ultra puro, lo cual puede lograrse removiendo enlaces superficiales que se encuentran en la red porosa. La estabilización también puede ser térmica, su propósito es reducir el área superficial lo suficiente para que a dada temperatura el material no presente cambios en su estructura. Estos cambios en la estructura pueden presentarse por el agua químicamente presente, por lo que la deshidratación es la forma más usada para estabilizar el gel; recordando que el agua puede estar presente en dos

formas, como agua libre dentro de los poros y como grupos hidroxilo asociados a la superficie del gel. Para eliminar por completo el agua presente en el gel, se suelen realizar calentamientos a 170°, 400° y 850° C, haciendo la anotación de que por arriba de los 400° C el proceso de deshidratación es irreversible y a 850° C buscamos eliminar los grupos hidroxilo.

7. **Densificación:** Es el último paso en este proceso, el gel poroso es calentado a altas temperaturas (entre 1000 y 1700° C dependiendo de la porosidad, el tamaño de los poros y el área superficial) con el propósito de eliminar la mayor cantidad de poros y aumentar así la densidad de la pieza. Cuando se trabaja a estas temperaturas es importante controlar las condiciones para evitar que el gel pueda sufrir una transición vítrea no deseada.

Se ha visto que la porosidad es un factor a tomar en cuenta durante todo el proceso, así como se tienen poros llenos de aire, también se tienen poros con cierto líquido guardado dentro, y que se conocen como “poros líquidos”, que dependiendo de lo que les ocurra o la forma en cómo se eliminen, producirá en el gel diferentes características y a su vez distintos nombres. Si el “poro líquido” se elimina de la red del gel sólido interconectado como una fase gaseosa bajo condiciones críticas, y la red no colapsa y mantiene su forma, el producto es conocido como aerogel debido al gas formado a partir del líquido. Por otro lado, si los “poros líquidos” se eliminan en condiciones de presión cercana a la del ambiente por medio de una evaporación térmica, cierto encogimiento se hace presente, por lo que el producto final recibe el nombre de xerogel. Un gel es considerado como seco cuando toda el agua adsorbida físicamente es eliminada por completo, esto suele ocurrir entre los 100 y los 180° C.

El proceso sol-gel posee la ventaja única de que a partir de la preparación de una solución con la misma concentración se pueden obtener sólidos con marcadas diferencias en sus propiedades físicas como son fibras, películas, monolitos, polvos, etc. (Hench y West, 1989).

II.5. Técnicas de caracterización.

Hoy en día, la necesidad de crear y fabricar nuevos tipos de materiales viene acompañada con la necesidad de poder caracterizarlos apropiadamente, es decir, conocer sus distintas propiedades. El desarrollo tecnológico está basado en el óptimo aprovechamiento de las propiedades de los materiales. Caracterizando los materiales previamente es como podremos darnos cuenta de que manera utilizarlos sin necesidad de realizar gastos mayores al utilizar el método de prueba y error. Usualmente la composición superficial de un material cambia respecto a la de su interior, por ello es importante seleccionar la técnica de caracterización más adecuada, pues algunas están enfocadas al estudio superficial de los materiales, así como otras lo están hacia su estructura y conformación interna. Entendiendo la relación existente entre las propiedades de los materiales, su composición, microestructura y procesado es como se logra ese óptimo aprovechamiento del que se habla.

Basándose en los hechos, la caracterización es la obtención de información sobre un material (composición, estructura, topología, topografía, morfología, propiedades en general) a partir de la interacción de una señal (eléctrica, luminosa, térmica, etc.) con una porción de dicho material. De esto se puede decir que, toda caracterización de un material supone una agresión al mismo. Por lo general éste tipo de técnicas se basan en la medida de propiedades físicas del material a analizar tales como conductividad, potencial de electrodo, absorción o emisión de distintos tipos de radiación, razón masa/carga, emisión fluorescente, etc. (Settle, 1997).

II.5.1. Instrumentos para la caracterización.

En un sentido muy amplio un instrumento para la caracterización o análisis convierte una señal analítica (respuesta del material a una perturbación) que no suele ser detectable ni comprensible por el ser humano en un formato que sí lo es.

Así, un instrumento analítico puede considerarse como un dispositivo de comunicación entre el sistema en estudio y la persona.

Un instrumento de caracterización suele estar constituido como máximo por cuatro componentes fundamentales. Estos componentes son: a) un generador de señales; b) un transductor de entrada (denominado detector); c) un procesador de señal y d) un transductor de salida o dispositivo de lectura. Todo esto para que se pueda contar con datos de los que se obtengan los resultados o conclusiones necesarias. A continuación se revisaran los principios y bases de las distintas técnicas de caracterización empleadas en este trabajo (Skoog y col., 2001; Settle, 1997).

II.5.2. Difracción de Rayos X.

El propósito de ésta técnica de caracterización es encontrar información a partir de la estructura cristalina del material por medio de los rayos X, para poder entender su principio es necesario hacer un breve resumen a manera de recordatorio de las redes cristalinas.

II.5.2.1. Redes cristalinas.

Sin tomar en cuenta las imperfecciones, se puede decir que en los materiales se presentan tres niveles de arreglo atómico: sin orden, orden de corto alcance y orden de largo alcance; los materiales cerámicos por lo general suelen presentar estos últimos dos niveles. Entonces se puede decir que los átomos de los materiales cerámicos siguen un patrón repetitivo que se conoce como red cristalina, esta red difiere de un material a otro en cuanto a tamaño y forma dependiendo de los átomos que la conforman y su enlace, a estas características únicas se les identifica como estructura cristalina, de la cual se obtiene valiosa información acerca del material. Esta estructura cristalina a su vez se puede subdividir en una celda

unitaria, que es una celda que posee todas las características de la estructura. Sin querer entrar en materia aparte basta recordar que existen 14 diferentes estructuras cristalinas agrupadas en siete sistemas cristalinos, los parámetros de red son parámetros que describen el tamaño y forma de la celda unitaria, proporcionando datos como las dimensiones de sus costados y los ángulos que se forman entre los mismos; además de que cada estructura cristalina posee un determinado número de átomos en su celda unitaria. Regresando al caso de los materiales cerámicos, éstos pueden presentar más de una estructura cristalina por lo que reciben el nombre de alotrópicos (elementos puros) o polimórficos (término más general). El espacio que se encuentra entre los puntos de la red de un cristal es un aspecto cuantitativo muy importante en la estructura, se conocen como planos y pueden presentarse una gran cantidad de ellos por lo que para poder diferenciarlos se emplean los índices de Miller (hkl) que son el recíproco de las distancias de intersección con los ejes en función del número de parámetros de red y son representadas con números enteros que en caso de ser negativos se les coloca una barra o guión encima. Con estos índices de Miller es posible calcular la separación entre planos (Askeland, 1998).

II.5.2.2. Teoría de la difracción de Rayos X.

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía con longitudes de onda del orden de $1 \times 10^{-10} \text{m}$; similar al orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Suelen ser generados a partir del bombardeo de un metal con electrones de alta energía. Los electrones desaceleran por el hundimiento en el metal y generan radiación con un intervalo continuo de longitudes de onda llamadas Bremsstrahlung sobre el que están sobrepuestos picos de gran intensidad cuyo origen se encuentra en la colisión de los electrones que entran con los electrones que se encuentran en las capas internas de los átomos. Esta colisión expulsa un electrón desde una capa interna y un electrón de alta energía ocupa esa

vacancia, emitiendo el exceso de energía como un fotón de rayos X (Askeland, 1998; Atkins y de Paula, 2002).

Cuando un haz de una sola longitud de onda de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, la mayor parte de esta radiación dispersa se anula entre sí, sin embargo el resto del haz puede golpear ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos dando lugar al fenómeno de difracción, en el cual los rayos X se ven reforzados. Esto se logra si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado.

$$\text{sen } \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

donde el ángulo θ es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz, λ es la longitud de onda de los rayos X y d_{hkl} es la distancia interplanar entre los planos que causan el refuerzo constructivo del haz; por lo que el uso primario de esta ley es la determinación de la distancia entre los planos de red. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad. Para trabajar con esta técnica es importante cuidar que nuestras muestras estén en cualquiera de las siguientes formas:

- Polvo fino policristalino
- Material policristalino compacto soportado (láminas delgadas)
- Material policristalino con forma irregular

La razón por la que se maneja el material como un polvo fino, es porque siempre habrá algunas partículas de polvos cuyos planos (hkl) queden orientados en el ángulo θ adecuado para satisfacer la ley de Bragg. Por tanto se producirá un haz difractado, a un ángulo de 2θ en relación con el haz incidente. En un

difractómetro, un detector móvil de rayos X registra los ángulos 2θ en los cuales se difracta el haz, dando el ya mencionado patrón característico de difracción (Askeland, 1998; Atkins y de Paula, 2002).

Los procedimientos matemáticos para determinar la estructura por este método son bastante complejos, que es sólo gracias al grado de integración de las computadoras de los equipos experimentales, casi siempre automatizados, que logramos obtener datos muy confiables incluso para moléculas muy largas y sólidos complejos. En el paso final para la determinación de la estructura cristalina, los parámetros que describen la estructura se ajustan sistemáticamente para dar la mejor correspondencia entre las intensidades observadas y los cálculos del modelo de la estructura deducida del patrón de difracción. A este procedimiento se le conoce con el nombre de refinamiento de la estructura y suele proporcionar información sobre las amplitudes vibracionales de los átomos (Atkins y de Paula, 2002).

II.5.3. Espectroscopia Ultravioleta – Visible.

Suele emplearse para la determinación cuantitativa de ciertos componentes en una solución, ya sean iones metálicos o algunos compuestos orgánicos, abarcando un intervalo de longitudes de onda entre los 190 y 800 nm, pero además, esta técnica de caracterización es utilizada para describir el comportamiento electrónico que presenta la estructura de un sólido, pudiéndose obtener información sobre las posibles transiciones electrónicas en el sólido que se estudia a través de sus espectros de absorción de radiación. Su principio se basa en que cuando un haz de radiación continua se hace incidir en un material transparente, éste puede absorber cierta cantidad, por lo que el resto de la radiación al pasar por un prisma producirá un espectro de absorción. La absorción trae como resultado que los átomos y moléculas del material pasen de un estado de energía basal a un estado excitado o de mayor energía, el cual está cuantizado y está diferencia de energía

entre estados es igual a la energía absorbida. Para el caso de la espectroscopia UV-VIS se habla de transiciones entre estados electrónicos con diferencias energéticas que van de 30 hasta 150 kcal/mol (Rouessac y Rouessac, 2003; Skoog y col., 2001).

En las moléculas orgánicas el estado basal se caracteriza por los electrones de valencia están en tres principales orbitales moleculares, sigma (σ), pi (π) y los n que suelen estar ocupados pero no enlazados. Los primeros dos surgen del traslape de dos orbitales atómicos por lo que cada uno tiene asociado un orbital de antienlace (σ^* y π^*), a diferencia del orbital n que no tiene un orbital de antienlace.

Es entonces que las transiciones electrónicas se dan con la promoción de un electrón de cualquiera de los estados basales a uno de los estados excitados.

En orden ascendente de energía se tiene a los orbitales de la siguiente manera:

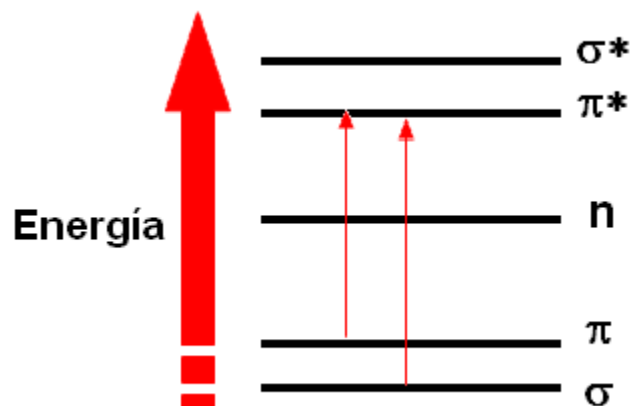


Figura 9. Transiciones entre orbitales (Modificado de Skoog y col., 2001).

Se puede ver que es menor la cantidad de energía necesaria para pasar del orbital molecular de enlace de mayor energía al orbital molecular de antienlace de menor energía, que si se hace desde el orbital molecular de enlace de menor energía, y sin embargo es la transición de menor energía la más importante. Es importante hacer ver que no todas las transiciones se pueden observar, debido a las

llamadas reglas de selección que son ciertas restricciones y que suelen hablar de cambios en el spin del número cuántico durante la transición del electrón, el número de electrones que pueden excitarse al mismo tiempo, de las propiedades de simetría de la molécula, estados excitados, etc. En algunos casos ciertas transiciones prohibidas se pueden presentar, sin embargo la intensidad de la absorción suele ser mucho menor que para las transiciones permitidas por lo que suelen ser ignoradas (Rouessac y Rouessac, 2003).

Los espectros de absorción UV – VIS de moléculas suelen ser bandas anchas a lo largo de un amplio intervalo de longitud de onda, la razón es que entre el estado basal y el excitado existen una serie de subniveles vibracionales y rotacionales, entre los cuales pueden ocurrir una transición de muy poca energía y longitudes de onda semejantes, por lo que se representaría con una serie muy grande de líneas poco espaciadas, tanto que el espectrofotómetro no alcanzaría a resolverlo, por lo que traza una línea suave sobre el patrón entero, que consiste de una banda de absorción nada más, cuyo centro es la longitud de onda de máxima absorción.

Para poder cuantificar la cantidad de moléculas, el espectrofotómetro se basa en el principio de que mientras más moléculas capaces de absorber la radiación estén presentes, mayor será la absorción, a partir de esto se desarrollo la Ley de Lambert – Beer:

$$\log \left(\frac{I_0}{I} \right) = bc \text{ para una longitud dada} = \text{absortividad molar}$$

donde $\log (I_0/I)$ es la densidad óptica o absorbancia y puede representarse también por OD o A, I_0 es la intensidad de la luz incidente sobre la celda muestra, I la intensidad de luz que sale de la muestra, c la concentración molar del soluto y b la longitud de la celda de la muestra en cm (Rouessac y Rouessac, 2003; Skoog y col., 2001).

La absorptividad molar es una propiedad de la molécula en la cual se lleva a cabo la transición electrónica, está controlada por el tamaño del sistema absorbente y por la probabilidad de que ocurra la transición, se puede medir en un intervalo numérico de cero a 10^{16} . Para valores encima de 10^4 se consideran absorciones de alta intensidad, mientras que para valores menores de 10^3 se consideran absorciones bajas. Los valores comunes para transiciones prohibidas oscilan entre 10 y 100 (Skoog y col., 2001).

Para hacer uso del espectrofotómetro es importante hacer mención de varios puntos, el primero de ellos es elegir un buen solvente, el cual no debe absorber radiación en la misma región que nuestra muestra e influenciar lo menos posible la absorción de radiación. Una vez que se haya elegido el solvente se deben de emplear celdas de cuarzo para trabajar en el equipo, una de ellas deberá contener únicamente el solvente a manera de blanco, haciéndose pasar antes que las demás muestras. Por lo general los distintos equipos utilizan dos lámparas, una de hidrógeno o deuterio para la región UV, y una de wolframio / halógeno para la región visible. Lo que hace el espectrómetro de forma burda es comparar la luz que pasa por la muestra con la que pasa por la celda de referencia, la radiación transmitida es detectada y el espectrómetro obtiene el espectro de absorción al barrer la longitud de onda de la luz que pasa por las celdas (Settle, 1997).

Con esta técnica es posible determinar el E_g de los semiconductores aplicando el siguiente procedimiento y con el apoyo del espectro de los materiales:

$$\alpha(\lambda\nu) = (\lambda\nu - E_g)^{\frac{m}{2}}$$

donde α es el coeficiente de absorción, $(\lambda\nu)$ es la energía de los fotones incidentes, E_g es el ancho de banda prohibida del semiconductor y $m= 1$; para la transición directa entre bandas. Si en el momento de la excitación de la muestra $\alpha= 0$, entonces:

$$E_g = \lambda\nu$$

Además, considerando que $v = c\bar{\nu}$ y $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$, se tiene que:

$$Eg = \frac{hc}{\lambda}$$

Al tener el espectro, se aplica regresión lineal al intervalo de puntos que se encuentren en el hombro de la curva, obteniendo una recta $A = a + b\lambda$, en la que $A=0$ y por lo tanto queda:

$$\lambda = \frac{-a}{b}$$

Que sustituyendo en la ecuación anterior se obtiene:

$$Eg = \frac{hc}{-a/b},$$

considerando $hc = 1239eV$:

$$Eg = -\frac{1239b}{a}$$

donde a y b son los coeficientes obtenidos por regresión lineal. (Hernández, 2003).

II.6. Estado del Arte.

El propósito a grosso modo de este trabajo de investigación fue el de desarrollar un fotocatalizador a base de TiO_2 nanoestructurado, el cual fue impurificado con distintos porcentajes de Ir y Rh con el fin de mejorar sus propiedades y evaluar su actividad fotocatalítica por medio de la degradación de fenol en solución acuosa. En este apartado se quiere mostrar un poco del panorama en medio del cual se desarrolló este trabajo, las investigaciones y resultados que llevaron a formular la hipótesis que se presenta, así como las distintas variantes que se han manejado en el estudio de los fotocatalizadores a base de TiO_2 .

Fujishima y Honda en 1972 mediante sus estudios sobre la separación fotocatalítica del agua mostraron ante la comunidad científica el enorme potencial de los semiconductores fotocatalíticos en distintos campos de las actividades humanas. El problema constante de la contaminación en nuestro planeta, el poco control de los residuos industriales y lo complicado y caro de los métodos de eliminación de éstos, obligaron a los científicos a encontrar una rápida y efectiva solución, quienes de inmediato encontraron en la fotocatálisis una posible respuesta. A partir de aquí un considerable número de investigaciones se han realizado con el propósito de implementar el uso de estos materiales semiconductores tanto para la limpieza del aire como del agua. Los principales fotocatalizadores que comenzaron a revisarse fueron óxidos como: TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , WO_3 , CeO_2 , Fe_2O_3 y Al_2O_3 ; así como algunos sulfuros: ZnS y CdS . La ventaja más clara de los fotocatalizadores sobre otros métodos para la limpieza y purificación de agua y aire, es que estos no generan otros desechos, por el contrario descomponen contaminantes en productos no tóxicos; sin embargo, su principal desventaja es la baja actividad fotocatalítica que se podría presentar al aplicar a gran escala este tipo de materiales (Mo y col., 2009).

Como ya se ha comentado en varias ocasiones, es el TiO_2 quien ha recibido una gran atención debido a sus excelentes características y propiedades. Comenzó trabajándose con TiO_2 en polvo comercial en 1995, el DEGUSSA P25, con el propósito de degradar contaminantes como el 2-propanol y el tolueno entre otros. Es hasta en los últimos años de la década de 1990 y principios del siglo XXI que comienzan a usarse metales de transición como impurificantes a la Titania con el propósito de mejorar algunas de sus propiedades, como ampliar el intervalo de longitud de luz bajo la cual trabajan entre otras. Es en estos últimos años cuando han comenzado a desarrollarse fotocatalizadores híbridos, sintetizados a partir de la mezcla de dos fotocatalizadores o más, o bien un fotocatalizador mezclado con algunos otros materiales como el carbón activado. La razón del surgimiento de éste tipo de fotocatalizadores es la desventaja que presenta el TiO_2 respecto a otros materiales, su capacidad de adsorción para algunos contaminantes, la cual se ve

acrecentada cuando se trata de sustancias no polares debido a las características polares propias de la Titania. En los sistemas híbridos se busca acompañar a la Titania de un material adsorbente, a manera de ayuda o soporte para poder aumentar su actividad fotocatalítica, aunque los mejores resultados se han presentado en sistemas que tienen como fotocatalizador el ZnO.

Por otro lado los métodos para la preparación de fotocatalizadores es una de las tantas variables que se presentan en las investigaciones, todas ellas con diferentes ventajas y desventajas, así como con diferentes resultados en las características propias del material y dos posibles presentaciones finales en el producto, películas y polvos. Como ya se ha mencionado, el proceso sol – gel es el método más fácil para sintetizar el TiO_2 , de igual forma es el más barato de todos los que se emplean en las distintas investigaciones, incluso permite la obtención de distintas presentaciones en el producto final. El hecho de que se haga hincapié en la forma de la presentación, se debe a que cada una muestra una serie de ventajas sobre la otra. En el caso del TiO_2 puro, las películas presentan una mayor actividad fotocatalítica que cualquier otro polvo que pudiera sintetizarse. Sin embargo el polvo posee una mayor área superficial, que se traduce en una mayor cantidad de contaminante adsorbido y a su vez en una más rápida degradación, más aún, si se impurifica con ciertos metales. Otro de los factores que se ven afectados por la presentación final del producto es el modo de uso una vez que se lleven a aplicarse a mayor escala; para el caso de las películas no hay mayor problema, por lo general suelen usarse placas de vidrio como sustrato, la forma en cómo las películas pueden adherirse al material van desde el sol-gel, los procesos de depositación química por vapor (CVD) a incluso aplicarse por medio de spray, por lo cual no sería complicado imaginarse películas depositadas sobre grandes sustratos, cuyo tamaño dependa del volumen de los cuerpos de agua. Para el caso de los polvos, no es tan fácil como depositarse simplemente en los cuerpos de agua. Como era de esperarse, las investigaciones cuyo objetivo es el desarrollar dispositivos y sistemas de uso de estos materiales, crece día a día, creando propuestas interesantes como la de un grupo de investigadores de la Universidad de Tecnología Química de

Beijing, encabezados por el Dr. Xiang Li, quienes plantean el uso de SiO_2 como “nanopegamento”, con el propósito de inmovilizar las partículas de Titania, a la vez que mejoran la actividad fotocatalítica del material y su capacidad de adsorción, pues se obtiene un compuesto poroso ideal para la adsorción de una mayor número de contaminantes (Mo y col., 2009; Li y col., 2009; Toma y col., 2009).

Es importante mencionar que son más numerosas las investigaciones que toman como elemento impurificante al Rh que al Ir, aunque esto no signifique que el Rh sea el metal más usado, este papel le corresponde al Pt, pues la forma en cómo mejora las propiedades de la Titania es casi ideal. Zhang et al. publicaron en 2006 un artículo donde se muestran los resultados de sus investigaciones con TiO_2 impurificado con Pt, a la vez que realizan comparaciones con el uso de otros metales como el Pd, Au y el Rh. Usando un porcentaje de 1% en peso en relación a la Titania, este grupo de investigadores mostró que el Pt es, dentro del grupo de los metales nobles, quien presenta una mayor actividad fotocatalítica para la degradación de formaldehído como se observa en la figura 10 tomada de su artículo. Sin embargo también se puede observar que el rodio muestra resultados aceptables, quedando incluso por arriba del Au y el Pd, por lo que sería necesario evaluar su comportamiento y su actividad fotocatalítica para otros contaminantes (Zhang y col., 2006).

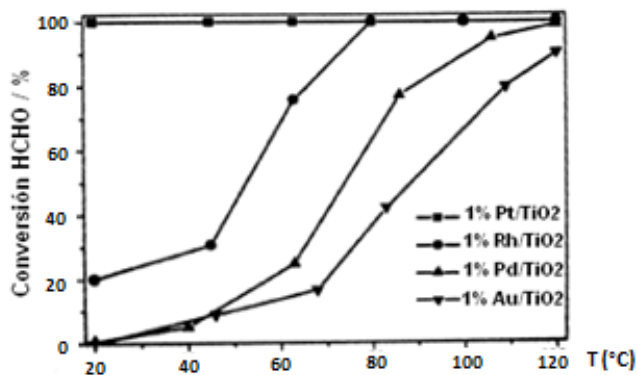


Figura 10. Gráfica Temperatura vs Porcentaje de Conversión del formaldehído, se observa la velocidad de degradación para TiO_2 dopado con Pt, Rh, Pd y Au (Zhang y col. 2006).

En recientes investigaciones el Rh ha sido utilizado de otras maneras, tanto en sistemas con tres componentes, es decir, TiO_2 y Rh acompañado de algún otro agente catalizador, como en sistemas donde el Rh esté presente de alguna otra manera que no sea como metal u óxido, incluso se ha estudiado el desarrollo de *nanoclusters* de Rh con el propósito de agregarlos a la Titania y obtener mejores resultados. Sin embargo este sistema ha sido desarrollado para aplicaciones diversas, incluso sin tener que ver con la degradación de contaminantes. Dai y col. por ejemplo, utilizaron un compuesto de Rh (III) que junto con polvo de Anatasa hidratada forman un complejo llamado triclororrodato de titania (RhCl_3/TH), el cual se preparó con distintos porcentajes de RhCl_3 . La actividad fotocatalítica de este compuesto se observó por medio de la degradación de 4-Clorofenol en un medio acuoso, con presencia de aire, los resultados fueron poco menos que sorprendentes, pues se observó que después de 60 minutos bajo radiación visible, que se lograba eliminar un 95% del contaminante con un 75% de mineralización del mismo, además de que éstas propiedades mejoraban conforme se aumentó la cantidad de Rh en el complejo. Continuando con el uso del Rh para purificación, aunque en este caso del aire, Suárez y col. desarrollaron TiO_2 impurificado con Rh bajo la forma monolítica pensando en el uso a gran escala para la eliminación de trazas de NO_2 . Sus resultados muestran que el Rh juega un papel fundamental dentro de la reacción pues en bajos porcentajes (0.2% en peso) logra mantener estable el sistema aún en presencia de oxígeno y NO, cuya presencia inhibe la degradación del NO_2 . De acuerdo a estos investigadores, un aumento en el porcentaje de Rh, provocó una disminución en la velocidad de la degradación. Fueron tales las características del producto desarrollado que se cumplió con todos los requerimientos obligatorios para la eliminación de NO_2 de fuentes de contaminación estacionarias. Halkides y col. han investigado TiO_2 con doble impurificación, en este caso Rh y W^{+6} con el fin de lograr una reducción catalítica selectiva de NO en el propileno. Este grupo de investigadores encontró entre otras cosas, que una pequeña cantidad de W^{+6} incrementa notablemente el área superficial y el contenido de anatasa respecto al de rutilo, mientras que la

impurificación con Rh favoreció la degradación del NO, por lo que conforme aumentó el porcentaje de este metal en el material, se redujo más rápidamente el contaminante. Y no sólo eso, a mayor porcentaje de Rh, parece haber una mayor linealidad en la relación %Rh/ reducción. Esta investigación también trae a colación un factor muy importante que se presenta en este trabajo, el efecto del tratamiento térmico, lo que en este caso se espera es lograr mantener un alto porcentaje de fase anatasa, así como un área superficial grande, por lo que el tratamiento térmico que se realizó a bajas temperaturas (300° - 600° C). Halkides encontró que por arriba de los 700° C el área superficial disminuye en más de un 50% y el porcentaje de Rutilo, en su caso, paso de un 25% a un 100%, esto debido a que la fase Rutilo es mucho más estable a altas temperaturas y evita la difusión de los elementos impurificantes. Para explicar la disminución del área superficial, se apoyó en el hecho de que una vez que las partículas crecen es tanta la energía superficial entre las nanopartículas que conduce a una densificación en el material y a su vez a la disminución del área. Aún cuando el tratamiento térmico adecuado podría favorecer ciertas fases y afectar la actividad fotocatalítica, no es del todo necesario. Kanna y Wongnawa estudiaron la mezcla de distintos tipos de TiO₂, incluyendo la amorfa, preparados a partir del proceso sol –gel. Su método consistió en modificar el porcentaje de ácido catalizador durante la preparación del sol, secar a 80° C y sin calcinación observar las fases presentes y su actividad fotocatalítica. Se encontraron que las muestras casi en su mayoría estaban constituidas por titania amorfa acompañada por pequeños porcentajes de fase anatasa y rutilo; para la actividad fotocatalítica degradaron tres colorantes orgánicos: el azul de metileno, violeta cristal y rojo congo; que al mismo tiempo fueron degradados con Degussa P25. Encontrando resultados similares en cuanto a actividad, por lo que sugieren este método debido a que se obtienen resultados aceptables con un gran ahorro tanto de energía como de tiempo, que a su vez representaría ahorro económico en cuanto a su obtención (Óvári y Kiss, 2006; Dai y col., 2009; Suárez y col., 2006; Halkides y col., 2003; Kanna y Wongnawa, 2008; Kotsifa y col., 2008).

El uso de los sistemas Rh/TiO₂ no se limita a la degradación de contaminantes, incluso en nuestro país ha sido estudiado para su uso en sensores de gases, específicamente oxígeno debido a su alta sensibilidad. Mientras que a nivel mundial se estudia su uso para reducciones u oxidaciones catalíticas selectivas como ya se había mencionado, sólo que un sistema de tres componentes, Rh/ TiO₂/YSZ, éste último es un electrolito sólido compuesto de óxido de zirconio y óxido de itrio (Yttria- stabilized Zirconia por sus siglas en inglés), el cual tiene la características de ser un cerámico con ciertas propiedades como la conducción eléctrica. Este sistema presenta la característica de tener dos estados, el activo y el inactivo que dependen del estado del Rh, mientras que en el activo el Rh se encuentra de forma metálica, en el inactivo lo hace oxidado. Investigaciones han demostrado que la aplicación de corriente tanto positiva como negativa logra la activación de los óxidos de Rh a la vez que aumenta la velocidad de reacción en la oxidación selectiva de compuestos como el metano (Baranova y col., 2004; Baranova y col., 2004; Castañeda y col., 2008).

En este trabajo no sólo se uso Rh como impurificante, también se uso iridio, Aunque se realizó una revisión bibliográfica minuciosa y exhaustiva, no se encontró material que hable de sistemas Ir/TiO₂, por lo que los resultados derivados de este trabajo de investigación son importantes.

III. HIPÓTESIS

La adición de Rh e Ir a dióxido de titanio como elementos impurificantes y un adecuado tratamiento térmico, mejora las propiedades fotocatalíticas del material.

IV. OBJETIVOS

IV.1. GENERALES

Sintetizar polvos nanoestructurados de TiO_2 impurificados con Ir y Rh a partir del proceso de sol-gel, así como evaluar su eficiencia fotocatalítica para eliminar contaminantes en fase acuosa.

IV.2. ESPECÍFICOS

- 1) Obtener polvos nanoestructurados de TiO_2 impurificados con Ir y con Rh a partir del proceso sol-gel.
- 2) Caracterización fisicoquímica de los diferentes polvos obtenidos, empleando las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y espectrometría ultravioleta - visible.
- 3) Encontrar los parámetros óptimos experimentales para obtener polvos nanoestructurados a base de TiO_2 , con un alto porcentaje de fase anatasa.
- 4) Evaluación fotocatalítica de los diferentes polvos obtenidos, en la degradación de azul de metileno en fase acuosa.

V. METODOLOGÍA

V.1. Materiales.

V.1.1. Materiales y Reactivos.

- Isopropóxido de Titanio (IV)
- Isopropanol
- Metanol
- Ácido acético
- Acetilacetato de rodio
- Acetilacetato de iridio
- Azul de metileno
- Vasos de precipitado
- Probetas
- Microespátula
- Agitadores magnéticos
- Crisoles
- Viales

V.1.2. Equipo.

- Parrilla con agitador
- Estufa
- Mufla
- Difractómetro RIGAKU, modelo Ultima IV
- Espectrofotómetro ultravioleta-visible Agilent, modelo G1103A
- Espectrofotómetro ultravioleta-visible Ocean Optics, modelo SD2000 fuente de luz V2D
- Microscopio MET JEOL 2000 FXII operado a 200 KV

V.2. Métodos.

- Síntesis de los polvos nanoestructurados de TiO_2 impurificados con Ir y Rh a partir del proceso de Sol-Gel.
- Tratamiento térmico de los polvos nanoestructurados con el fin de obtener distintos porcentajes de fases estructurales del TiO_2 .
- Identificar y cuantificar las fases presentes en los polvos por medio de difracción de rayos X.
- Cálculo del E_g por medio de Espectrometría UV-VIS.
- Pruebas de degradación de Azul de metileno en solución acuosa, cuantificando la concentración remanente por espectroscopia UV-VIS de acuerdo al principio de Lambert-Beer.

V.3. Diseño experimental.

La obtención del fotocatalizador se realizó a partir de la técnica de Sol-Gel, técnica seleccionada tanto por las buenas propiedades desarrolladas en el material, así como por la sencillez en su implementación y su bajo costo en comparación con otras técnicas.

El primer paso en el proceso es la disolución del precursor, isopropóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) en isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$). A partir de este punto la solución (el sol), estará sujeta a constante agitación. Pasando un lapso de 10 minutos se agrega ácido acético (CH_3COOH) para lograr la reacción de hidrólisis y policondensación. A los 15 minutos de agregado el ácido se vierte metanol en el sol. La relación molar de estos reactivos es de: ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4/\text{C}_3\text{H}_8\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{OH}$) 1:1:6:19.

Una vez que el sol está listo, se deja bajo la misma agitación por una hora, finalizando este lapso, se prosigue a impurificar la muestra; para el caso del Ir, se emplea acetilacetonato de Ir ($\text{Ir}(\text{acac})_3$) y en el del Rh, acetilacetonato de Rh ($\text{Rh}(\text{acac})_3$). Estos precursores se agregan al sol en cantidades que varían dependiendo del porcentaje buscado de iones metálicos en la muestra. Una vez que el dopante se encuentra bien disuelto se deja de agitar la muestra y se le prepara para el proceso de secado. El porcentaje en peso con el cual se va a impurificar cada una de las muestras es de 0.6% y 1.8% tanto con rodio como con iridio. No hay una razón en especial por la cual se decidió trabajar con estos porcentajes, en parte para continuar con una serie de investigaciones que manejaban valores similares, a manera de que puedan compararse los resultados entre sí.

Los soles se colocan dentro de una estufa a 100 °C por un lapso de 24 horas continuas. Después del secado se deja enfriar el producto, consistente en un xerogel, para posteriormente pulverizarlo en un mortero de ágata y llevar a cabo los diferentes tratamientos térmicos que a continuación se describen.

Cada muestra se coloca en un crisol de porcelana y se introduce en la mufla a un tratamiento inicial de 300 °C por una hora. Al finalizar este período se retira de la mufla el crisol y se toma una porción de la muestra para guardarla en un vial con su correspondiente etiqueta. El resto del polvo continua con el tratamiento, completando períodos de una hora a 400, 500, y 600 °C. Entre cada período se toman las porciones adecuadas para obtener una muestra suficiente de cada temperatura, cuidando de etiquetarlas debidamente para las posteriores técnicas de caracterización a las que se someterán.

La primera prueba de caracterización que se realizó fue la de difracción de rayos X, con el propósito de poder identificar las distintas fases y el porcentaje de cada una de las distintas muestras. Una vez identificadas, con el apoyo de la microscopia electrónica de transferencia se obtiene el tamaño promedio de las nanopartículas. Finalmente se realizaron las pruebas de fotodegradación, para ello se preparó una solución acuosa de azul de metileno (AM) con una concentración

inicial de 2.5×10^{-5} moles/litro. Para llevar a cabo la reacción de degradación se utilizaron 200 mL de la solución de AM, a la cual se adicionó 0.2 g de catalizador en un reactor de vidrio Pyrex equipado con una lámpara UV Philips modelo TUV PL-L de 18W. La solución se mantuvo en agitación constante y burbujeo a temperatura ambiente durante 30 minutos y se tomó una muestra, aproximadamente de 3-5 mL, a partir de este momento la reacción se somete a radiación UV-Vis, pasados 10 minutos se toma otra muestra y se mantienen las mismas condiciones, a partir de este punto cada 20 minutos se tomaron alícuotas hasta cumplir 4 horas de reacción. Las alícuotas de cada muestra fueron analizadas en el espectrómetro UV-Vis para observar la concentración remanente de AM como función del tiempo.

VI. RESULTADOS

VI.1. Síntesis de Nanopolvos.

A partir del proceso de Sol-Gel se obtuvo el material deseado sin mayor inconveniente, demostrando en una primera etapa la viabilidad del método para la síntesis de material cerámico fotocatalizador. Se obtuvo un total de cinco muestras: TiO_2 puro, TiO_2 impurificado con Rodio al 0.6 y al 1.8%, además de las muestras de TiO_2 impurificadas con Iridio al 0.6 y 1.8%. La apariencia del TiO_2 puro fue la esperada y propia del material, un polvo fino muy blanco, mientras que los polvos impurificados presentaron una ligera coloración amarilla. Listas las muestras, cada una fue sometida a cuatro tratamientos térmicos, de cada uno de ellos se tomó aproximadamente un cuarto de la muestra para al final contar con 20 diferentes muestras de polvos. Al final de los tratamientos, la mayoría de las muestras adoptó un aspecto terroso, con coloraciones variadas que van de los verdes a los ocres, salvo la titania pura que conservó su color original.

Como se mencionó arriba, el material fue obtenido sin ningún problema, sin embargo esto no basta para concluir que el proceso Sol-Gel y las variables manejadas son el método ideal para la síntesis de materiales fotocatalizadores; a continuación se muestran los resultados de las distintas pruebas de caracterización comenzando por la difracción de rayos X para la identificación de las fases presentes, seguido de las pruebas por UV-VIS tanto para el cálculo de E_g así como para el seguimiento de la degradación del contaminante.

VI.2. Difracción de Rayos X.

Una vez obtenidos los nanopolvos es necesario conocer sus características y propiedades para poder evaluarlos. En este trabajo era de suma importancia saber con que se estaba trabajando, por ello lo primero fue revisar la microestructura del

material para tener una idea preliminar de sus propiedades finales y su posible desempeño en la degradación del contaminante elegido. La Figura 11 muestra los patrones de difracción de las muestras de TiO_2 puro y las impurificadas con 0.6 % Ir, 1.8% Ir y 1.8% Rh sometidas a tratamiento térmico de 300° y 600° C; pues es en estos patrones donde se puede observar con mayor facilidad el cambio en la microestructura promovido por el mismo tratamiento térmico. En la parte inferior de cada serie se muestran los picos representativos de la fase anatasa casi como los de la fase rutilo; presentes en las muestras.

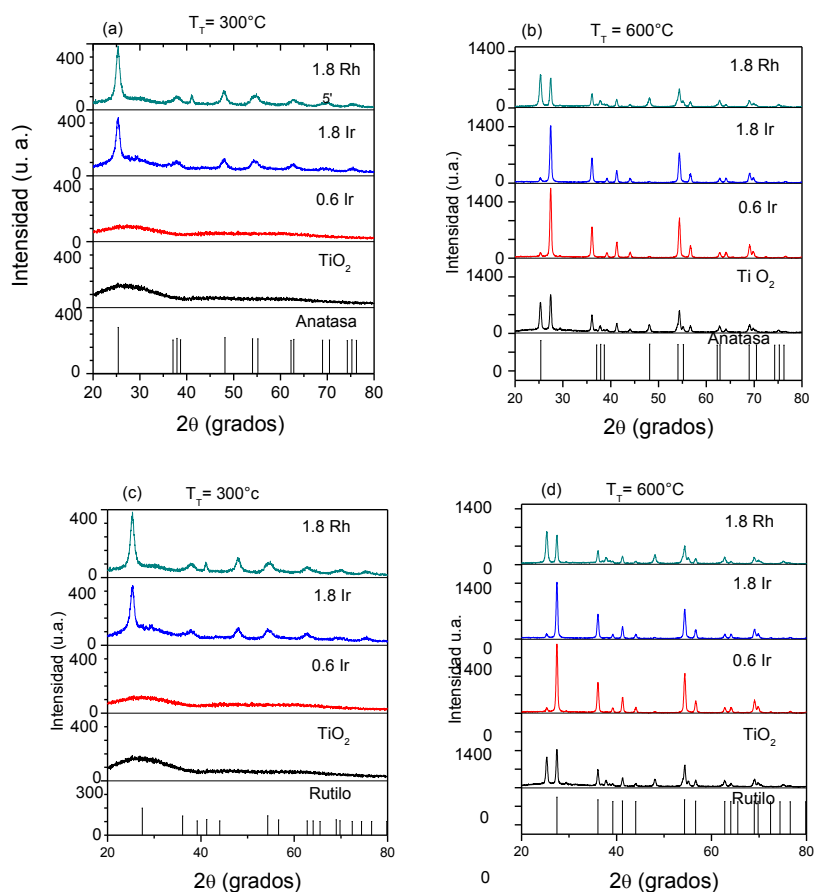


Figura 11. Difractogramas de las muestras tratadas a 300° y 600°C .

El porcentaje presente de cada fase en algunas de las distintas muestras sintetizadas se presenta en el Cuadro 1. Los porcentajes fueron obtenidos a partir de los datos de difracción de rayos X mediante el *software* del equipo.

Cuadro 1. Porcentaje de las fases presentes en las distintas muestras.

Material	Temperatura de tratamiento T_T	Fase Rutilo	Fase Anatasa	Otros
TiO ₂ puro	600 °C	53%	47%	
TiO ₂ 1.8% Rh	300 °C	...	87.4%	12.6% (Rh)
	600 °C	40.7%	59.3%	
TiO ₂ 0.6% Ir	600 °C	94.8%	5.2%	
TiO ₂ 1.8% Ir	300 °C	91.4%	8.6%	
	600 °C	93.3%	6.7%	

VI.3. Análisis por UV-VIS.

Para el análisis de UV-VIS se utilizó un espectrofotómetro de fibra óptica, dado lo rápido y sencillo de su uso. El propósito de este análisis fue conocer las propiedades ópticas del material. Sin duda alguna no hay información más importante para ello que la determinación del valor de E_g de cada muestra. La obtención de este valor fue posible con el uso de la fórmula descrita en la sección de antecedentes de este trabajo (p. 36). Para este análisis se optó por medir tanto absorbancia como transmitancia en cada muestra, a fin de comparar los valores de E_g a partir de unos y otros datos. Estos cálculos sólo se realizaron en cinco muestras. Las Figuras 12, 13, 14 y 15, muestran los espectros de absorbancia de las muestras para cada tratamiento térmico.

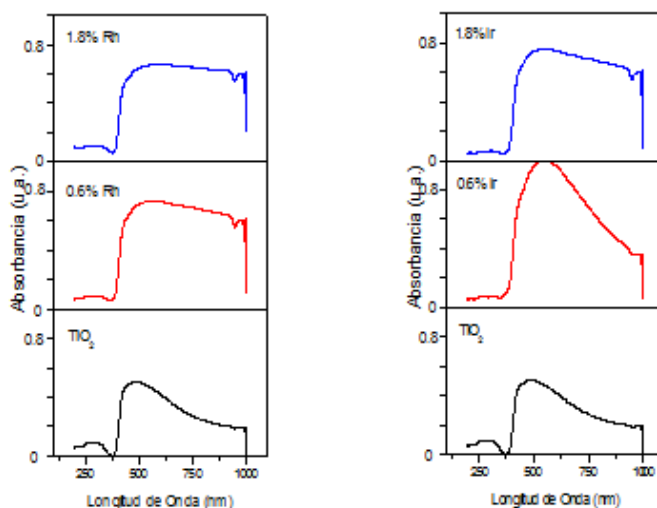


Figura 12. Espectros de absorbancia de las muestras tratadas a 300° C.

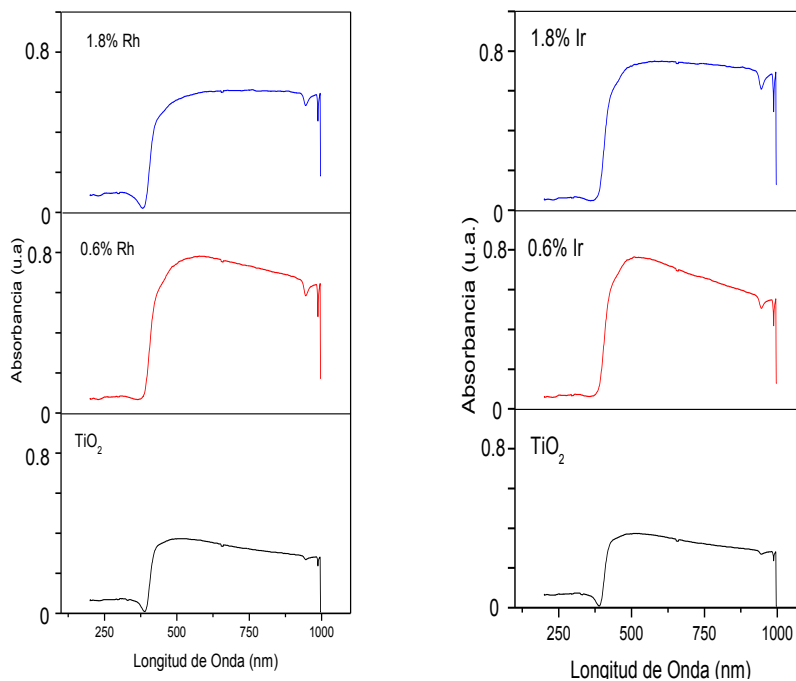


Figura 13. Espectros de absorbancia de las muestras tratadas a 400° C.

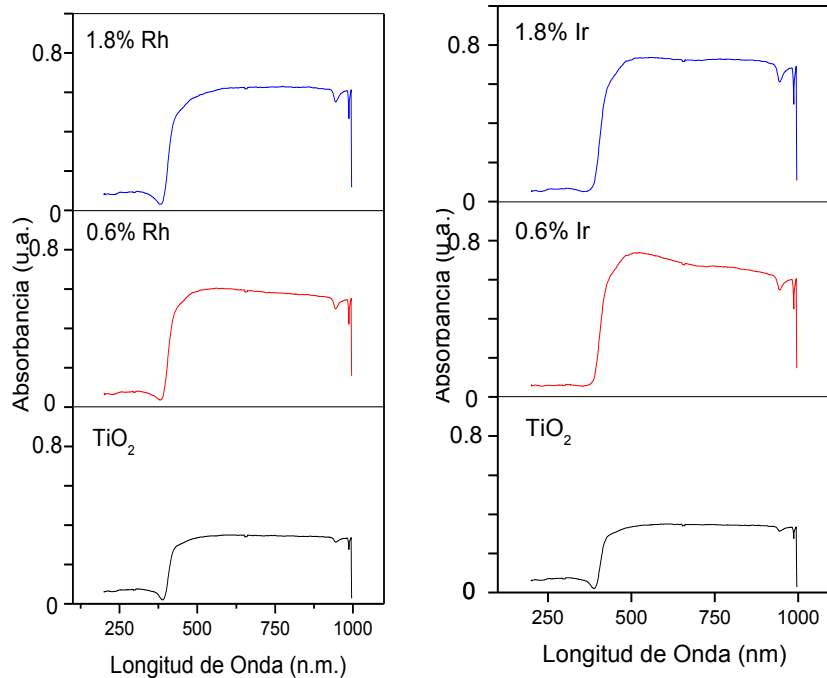


Figura 14. Espectros de absorbancia de las muestras tratadas a 500° C.

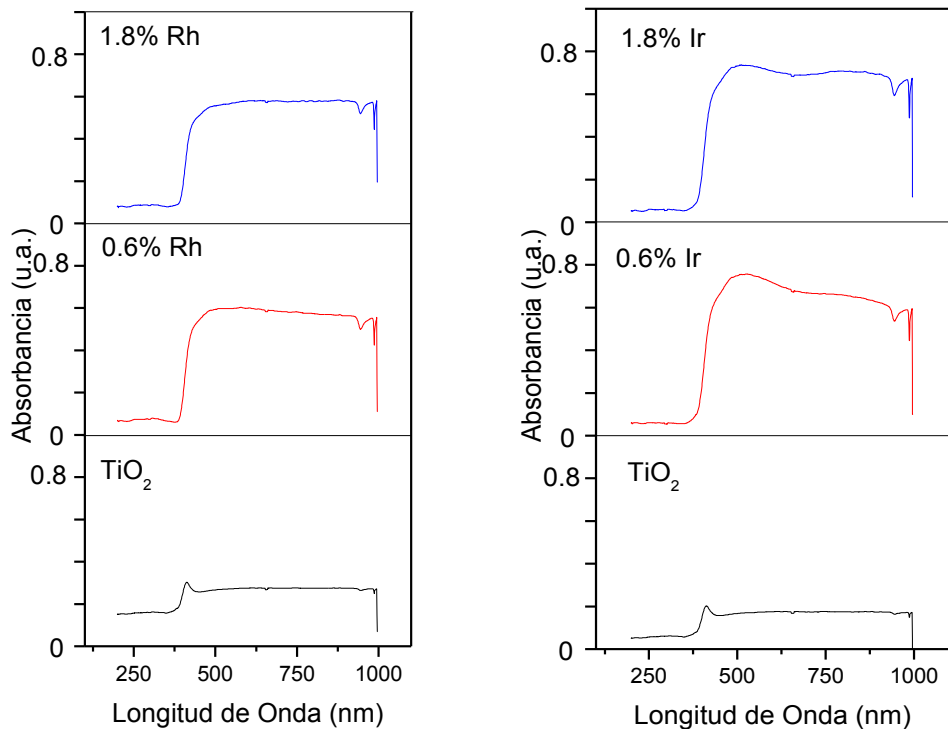


Figura 15. Espectros de absorbancia de las muestras tratadas a 600° C.

Es importante mencionar que en todas estas gráficas se calculó la pendiente de la porción lineal de los espectros, la cual se localiza cerca de los 380 nm y es la parte del espectro de absorción de la que se obtiene la información necesaria para encontrar el E_g . Para llevar a cabo esta parte del análisis y poder realizar todos los cálculos de manera confiable se empleó el *software* OriginPro 8. Para mayor confiabilidad se calculó por triplicado el valor de la pendiente para cada espectro y estos valores fueron sustituidos en la fórmula descrita en la página 36 para obtener así un promedio del valor final de E_g para cada muestra. Los valores finales de E_g para todas las muestras se muestran en la Tabla 2, en cuyo lado izquierdo se señalan las muestras correspondientes y en la parte superior el tratamiento al cual fueron sometidas.

Cuadro 2. Valores de E_g calculados.

Muestra	300°C	400°C	500°C	600°C
TiO₂ puro	3.12	3.08	3.07	3.17
0.6% Rh	3.17	3.17	3.13	3.14
1.8% Rh	3.15	3.12	3.13	3.15
0.6% Ir	3.19	3.17	3.16	3.17
1.8% Ir	3.17	3.16	3.16	3.17

VI.4. Degradación Fotocatalítica.

Ya con el conocimiento de las propiedades microestructurales y ópticas del material, se evaluó cómo se comportan en conjunto, para ello se realizaron pruebas de degradación fotocatalítica de AM en solución acuosa a una preparación de 2.5×10^{-5} moles/L. Para poder evaluar la disminución de la concentración y la velocidad de degradación, el estudio se basó en el montaje de un equipo en el que el polvo estuviera disperso en la solución de AM y al mismo tiempo recibiera la mayor cantidad de radiación UV posible, proporcionada por una Lámpara marca Phillips de uso germicida con potencia de 18 watts y tubo de cuarzo, todo esto bajo agitación constante para garantizar uniformidad en la prueba. La manera más práctica de darle seguimiento a la reacción, fue la recolección de alícuotas representativas cada determinado tiempo a las que se les determinó la concentración remanente de AM por medio del espectrofotómetro de UV-VIS, al final todas estas concentraciones fueron graficadas contra el tiempo de avance de reacción para cada muestra. La elaboración de estas gráficas y su análisis se llevo a cabo con el *software* OriginPro 8. En las Figuras 16, 17, 18 y 19 se muestran las gráficas de concentración normalizada de AM como función del tiempo en minutos. Cada gráfica está dispuesta de tal manera que permite revisar el comportamiento de las distintas muestras trabajadas bajo el mismo tratamiento térmico. Es importante aclarar que la gráfica en la que se detalla el avance de reacción de las muestras que fueron tratadas a 300° C sólo incluye los valores obtenidos para los polvos impurificados

con 0.6% y 1.8 % Rh, debido a que los tiempos de las demás muestras se prolongaron por más tiempo de lo esperado. También cabe señalar que la decisión de utilizar una concentración normalizada de AM en las gráficas fue para efectos prácticos en la presentación de resultados, pues de esta manera se puede realizar una mejor evaluación en conjunto de las muestras.

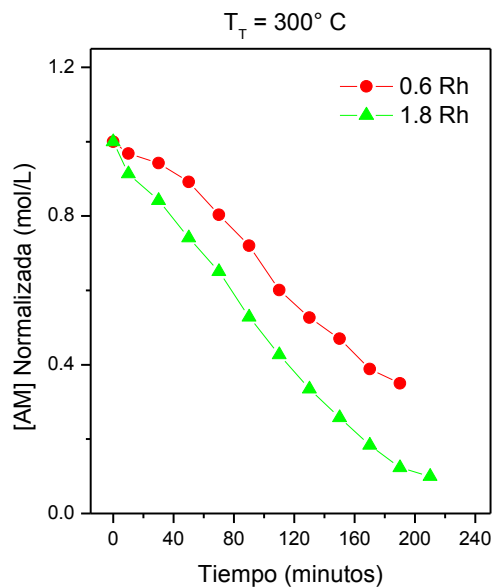


Figura 16. Avance de reacción para las muestras tratadas a 300°C.

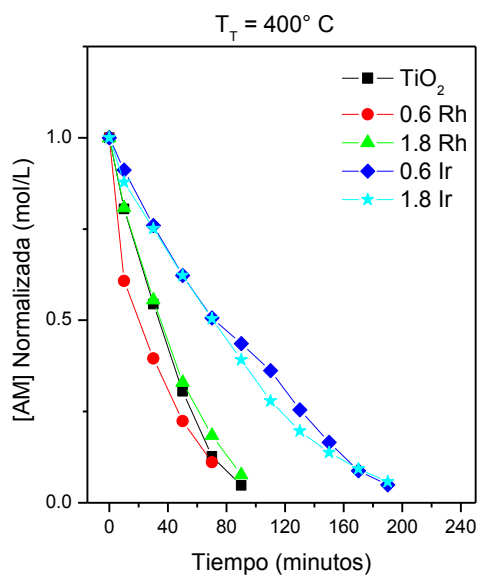


Figura 17. Avance de reacción para las muestras tratadas a 400°C.

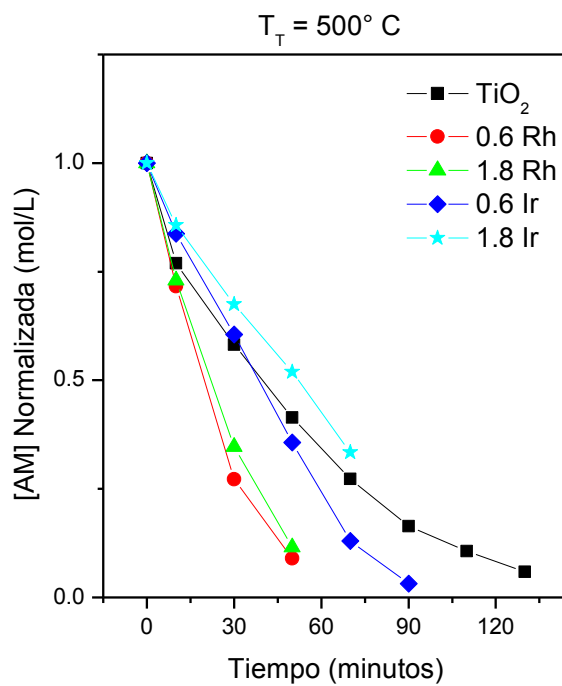


Figura 18. Avance de reacción para las muestras tratadas a 500°C.

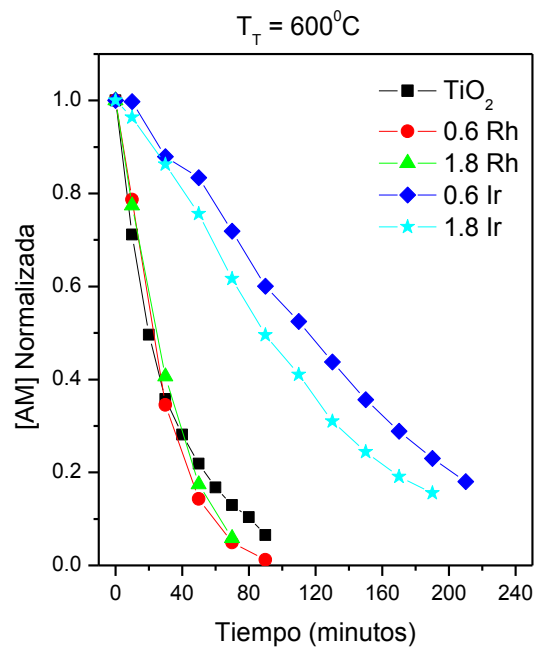


Figura 19. Avance de reacción para las muestras tratadas a 600°C.

Para evaluar de manera más objetiva el desempeño de cada muestra al momento de degradar el contaminante elegido, se optó por comparar la velocidad de degradación, ya que este valor se relaciona con la cinética de la misma. Los valores absolutos de la columna “Cinética” del Cuadro 3 corresponden al valor de “t” en la siguiente ecuación de la que puede obtenerse la velocidad de degradación:

$$y = e^{\frac{-x}{t}}$$

dónde “y” representa la velocidad de degradación para cada muestra, “x” la concentración normalizada del AM presente en la solución degradada y “t” el tiempo de reacción a concentración “x”. Los valores mostrados en el Cuadro son los valores más representativos para este trabajo, es decir aquellas muestras que presentaron una mayor degradación dentro de cada grupo.

Cuadro 3. Cinética de las reacciones más rápidas.

T_T	Muestra	Cinética
300°C	1.8% Rodio	121.38
	0.6% Rodio	215.44
400°C	0.6% Rodio	29.82
	1.8% Rodio	44.18
	TiO ₂	40.77
500°C	0.6% Rodio	24.11
	1.8% Rodio	27.41
600°C	0.6% Rodio	28.37
	1.8% Rodio	31.19

VI.5. Microscopia electrónica de transmisión

El tamaño de los cristales obtenido oscila entre los 10 y 40 nm, sin embargo en las pruebas calcinadas a 600° C se observa un incremento hasta alcanzar los 70 nm. Cabe aclarar que esta prueba de caracterización fue llevada a cabo en una investigación paralela a este trabajo.

VII. DISCUSIÓN

VII.1. Difracción de Rayos X.

En los incisos (a) y (b) de la Figura 11 se pueden observar los difractogramas para las muestras de TiO_2 , 0.6% Ir, 1.8% Ir y 1.8% Rh con tratamiento térmico a 300 y 600 °C con el patrón de difracción de la anatasa en la parte inferior. En los difractogramas inferiores, incisos (c) y (d) de la misma figura, se observa el patrón de difracción de las mismas muestras más el correspondiente a la fase rutilo. Cabe mencionar que sólo se muestran las muestras de los extremos para poder mostrar de manera más clara el cambio microestructural sufrido por el material a causa de los diversos tratamientos térmicos.

En los difractogramas para las muestras $T_T = 300$ °C se puede observar principalmente la presencia de la fase anatasa. En el caso del TiO_2 puro y la muestra dopada con un 0.6% de iridio, los difractogramas no muestran picos muy representativos de ninguna fase en especial, aún así se puede distinguir el inicio de un pico con base muy ancha y baja intensidad cercano a los 25°, lo que indica la presencia en muy poca proporción de la fase anatasa. Situación diferente se presenta en las otras dos muestras, con una mayor cantidad de metal dopante, pues de manera mucho más definida comienzan a observarse los distintos picos, principalmente a 25.36° que es el pico más característico de la fase anatasa y que corresponde al plano (101). De igual forma, cerca de los 38° se distingue una curva ancha que corresponde a un traslape de los picos localizados en 37.052° y 37.908°, correspondientes a los planos (103) y (004). De estas dos últimas muestras el difractograma del 1.8% Rh es el que presenta una mayor definición en los picos, mientras que en el difractograma del 1.8% Ir parece que existe una pequeña cantidad de fase Rutilo presente en el material, pues el pico representativo de la anatasa tiene un “hombro” ligeramente definido sobre su lado derecho, más

específicamente hablando, cerca de los 27° , región sobre la cual se identifica el pico más representativo de la fase rutilo (27.438°).

Al revisar los difractogramas de la parte inferior ($T_T = 600^\circ\text{C}$), se puede observar un cambio bastante notorio en los mismos respecto a los de las otras muestras, principalmente porque en todos se pueden observar picos bien definidos y de mayor intensidad. Al comparar entre ellos se puede observar claramente como la mayoría de los picos propios de la fase anatasa disminuyeron su intensidad, o incluso se desplazaron por completo hacia los valores propios de la fase Rutilo, esto como se esperaba debido a la alta estabilidad de ésta última fase a altas temperaturas. Bajo esta temperatura de tratamiento el comportamiento de las muestras fue muy distinto; mientras que en las muestras de TiO_2 puro y las impurificadas con iridio, el rutilo es la fase predominante, en la muestra impurificada con 1.8% de rodio, la fase anatasa se encuentra en mayor proporción, esto se puede deducir por la mayor intensidad de los picos de esta fase. En las demás muestras, como ya se dijo, el pico más representativo de la fase rutilo se distingue sobre todos los demás, este pico se encuentra sobre los 27.438° y corresponde al plano (110); en menor intensidad pero bien definidos se llegan a distinguir también los picos a 36.086° y 54.327° cuyos planos son (101) y (211) respectivamente.

Revisando todas las anotaciones anteriores es importante hacer notar que el aumento en la temperatura del tratamiento térmico promovió el cambio de la fase anatasa a la fase rutilo, sin embargo este cambio fue restringido en una muestra en específico, la de 1.8% Rh, que nos indica que el elemento rodio es un promotor de la fase anatasa aún a altas temperaturas. La mejor manera de explicar esto es que el metal se acomoda dentro de la estructura cristalina del cerámico durante la impurificación, limita de cierta manera el movimiento de la estructura cristalina, que se ve reflejado en una menor transformación de fase. Por otro lado, el iridio actuó de manera totalmente diferente a lo esperado, pues más que retrasar o impedir el cambio de fase, parece actuar como un promotor de la fase rutilo, esto se ve claramente si comparamos los difractogramas de las muestras impurificadas con

este elemento contra los difractogramas de la titania pura, pues como se menciona, incluso a 300° C parece haber una minúscula presencia de la fase rutilo. A 600°C los picos propios de esta fase son mucho más intensos en las muestras dopadas con iridio que los picos presentes en la titania pura tratada a esta misma temperatura, lo que indica una mayor presencia de esta fase que la que podría haber en la titania por sí sola. Una posible razón para explicar por qué el iridio promueve la fase rutilo, es que el metal no se integra a la estructura cristalográfica del cerámico. La posible evidencia para sustentar esta idea es la presencia de óxido de Iridio en los polvos que se encontró durante la primera parte de la experimentación de este trabajo. La presencia de óxido de iridio indica que el iridio reaccionó con el oxígeno a su alrededor permaneciendo por completo ajeno a la microestructura del fotocatalizador. Debido a que la cantidad de iridio con la que se impurificó el material es mínima, es lógico que se encontrara una cantidad igual de pequeña de su óxido, por lo que sus reflexiones fueron casi nulas y no es hasta que se llevo a cabo una indexación y un refinamiento que se dio con su presencia.

VII.2. Análisis por UV-VIS.

Al revisar las Figuras 12, 13, 14 y 15 a simple vista se puede observar como las muestras impurificadas con iridio presentan una mayor absorbancia que las muestras impurificadas con rodio y sobre todo que las muestras de TiO₂ puro. Al entrar en detalles y revisar cada muestra por separado, pareciera que cada una respondió de diferente manera al tratamiento térmico. La absorbancia de la titania pura se ve disminuida conforme la temperatura del tratamiento aumenta y el borde de absorción se ve influenciado por el cambio de fases observado en rayos X. Para el caso de los materiales impurificados con rodio el comportamiento parece ser el mismo pero en menor medida; los materiales impurificados con 0.6% de rodio parecen tener su mayor absorción a 400 °C, y se nota una disminución gradual en la misma a 500 y 600 °C; por otro lado, los materiales impurificados en un 1.8% conservan en cierta medida su absorción. Para el iridio ocurre lo mismo, los

materiales con un 0.6% son los que presentan una mayor absorptividad sobre todo con tratamiento a 300 °C y disminuye conforme la temperatura de tratamiento aumenta; para las muestras impurificadas al 1.8%, se presenta la misma disminución conforme aumenta la temperatura pero en una magnitud menor, incluso se puede decir que su absorptividad se mantiene casi constante.

Sin embargo más que la absorptividad de cada material, su E_g es lo que puede proporcionar mayor información, para ello, en la interpretación de dicho parámetro se debe tener en cuenta las gran cantidad de variables que influyen en su valor, pues cuestiones como el tamaño de cristal, tamaño de partícula, estado de agregación de las partículas, impurezas presentes en el sólido e incluso el método de síntesis son variables que afectan directamente su valor.

En los Antecedentes de este trabajo se menciona que el TiO_2 puro comercial suele presentar un valor de E_g cercano a los 3.23 eV, y también se menciona que lo ideal es disminuir el valor del mismo para que la cantidad de energía necesaria para lograr esa transición hacia la banda de conducción sea menor y por lo tanto más eficiente. Revisando todos los valores del Cuadro 2 se puede observar que el primer objetivo de disminuir el E_g se logró, reduciendo el valor incluso hasta en 0.15 eV. Esto se debe en buena parte al tratamiento térmico, pues los materiales en los que la reducción del E_g fue más significativa son: TiO_2 puro con tratamiento a 400 y 500 °C. Contrario a lo que se esperaba, que los materiales impurificados presentaran los valores de E_g menores. En general el iridio presentó los valores de E_g más altos, sobre todo cuando está presente en un 0.6% en peso, pues es en este porcentaje y bajo un tratamiento de 300 °C que alcanzó el valor más alto que se registra en el cuadro, 3.19 eV.

Revisando un poco más en conjunto todos estos valores se pueden notar dos situaciones características; en el caso de los materiales impurificados, aquellos que lo están en un menor porcentaje presentan valores más altos de su E_g y una mayor cantidad de elemento impurificante ayuda a disminuir el E_g . En cuanto al tratamiento térmico, todas las muestras presentan sus valores más bajos a las

temperaturas intermedias, es decir, a 400 y 500 °C. Que son temperaturas en las cuales la fase rutilo suele presentar una mayor estabilidad que la fase anatasa, sin embargo, recordando los resultados de la difracción de rayos X, las muestras de TiO₂ y aquellas dopadas con rodio, suelen presentar una combinación de ambas fases, incluso la fase anatasa predomina en la muestra con mayor porcentaje de rodio. Estos datos vienen a reafirmar parte de la información proporcionada en los antecedentes de este trabajo, pues una mezcla de fases ayuda más a disminuir los valores de E_g y a mejorar las propiedades fotocatalíticas del material que la sola presencia de la fase anatasa.

Con estos resultados se puede esperar que los materiales que logren una más eficiente degradación sean la titania pura y los materiales dopados con rodio, principalmente aquellos en los que está presente en un 1.8% que es donde alcanza uno de sus valores más bajos.

VII.3. Degradación Fotocatalítica.

Sin duda alguna esta es la prueba más llamativa de todas debido a que se puede visualizar sin ningún problema el avance de la reacción y la efectividad del polvo para degradar contaminantes debido al orgánico que se utiliza como referencia en la solución. Al mismo tiempo está es la prueba que proporciona, si no la mayor cantidad de información sobre el material y sus propiedades, sí la información más contundente para calificar el material como un buen fotocatalizador para la degradación del contaminante específico.

Los resultados que arrojó esta prueba pueden reforzar o incluso echar abajo alguna hipótesis sobre la efectividad como fotocatalizador de un material en específico basado únicamente en el valor de su E_g o en la cristalinidad. Para dar un ejemplo de ello se mencionará que una de las muestras con un valor relativamente alto de E_g fue la de 0.6% Rh tratada a 400°C; esta fue una de las tres muestras más efectivas para la degradación de AM como se detallará líneas más adelante.

En la sección de resultados se muestran los avances de reacción para las muestras 0.6% Rh y 1.8% Rh, esquematizados en la Figura 16. Sólo se presentan los resultados de éstas dos muestras debido a que las de iridio y TiO_2 puro a $T_T=300\text{ }^\circ\text{C}$ fueron excesivamente tardadas, por lo que no cumplen con el objetivo de ser eficientes y dejan de ser de interés práctico para el trabajo en sí. En esta gráfica se observa que los polvos con mejor comportamiento corresponden a aquellos impurificados con 1.8% de rodio, fotocatalizador al cual le tomó cerca de dos horas la degradación de la mitad del contaminante; valor bastante bajo en comparación con algunos de los otros materiales como se analizará más adelante.

Continuando con el análisis, corresponde revisar las gráficas de las muestras tratadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$. En la Figura 17 se observa que el polvo que actúa de mejor manera es el que está impurificado con 0.6% de rodio, degradando la mitad del contaminante en un tiempo aproximado de 20 minutos y la totalidad del mismo en un lapso final cercano a los 80 minutos. Las siguientes curvas que aparecen en la gráfica parecen ser casi idénticas, con una pendiente pronunciada muy similar; estas gráficas corresponden a los polvos de TiO_2 puro y impurificado con 1.8% Rh, ambos polvos lograron degradar la mitad de la concentración en un tiempo aproximado de 30 minutos. El valor que se da como indicador de la cinética para ambas reacciones es de hecho muy similar, mientras que para la titania pura el valor es de 40.77, el valor de la muestra con 1.8% Rh es 44.18. Las curvas que aparecen en la gráfica hacia arriba corresponden a los polvos impurificados con iridio, los cuales, mientras el 0.6% Rh degradaba casi en su totalidad el contaminante, estos apenas degradaban la mitad del mismo en 80 minutos. Revisando esta serie de muestras tratadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$ es donde encuentra sustento el comentario hecho líneas arriba en lo referente a la importancia de esta prueba y la posibilidad de echar abajo alguna hipótesis, pues dentro de esta serie de polvos, la muestra con 0.6% de rodio obtuvo uno de los valores más altos de E_g , es decir, requiere una mayor cantidad de energía para poder pasar hacia la banda de conducción, sin embargo es este mismo polvo el que presentó la mejor capacidad

para degradar el AM, esto quizás por la proporción de cada fase presente en su microestructura.

Si bien las propiedades y capacidades de los polvos tratados a 400°C son buenas, los polvos tratados a 500° también se destacan. En la Figura 18 la primera curva que aparece es de nueva cuenta la correspondiente a la del polvo con 0.6% de rodio, seguida por la de 1.8% de rodio. El tiempo en el que estas dos muestras degradan la mitad del contaminante es de 20 minutos aproximadamente. La siguiente curva corresponde a otro de los polvos impurificados, en este caso el que contiene 0.6% de iridio, que degradó la mitad del contaminante en un aproximado de 45 minutos; este polvo es seguido por la muestra con 1.8% de iridio y finalmente la de la titania pura. Es en esta prueba donde pueden visualizarse un poco más los comentarios referentes a la mayor capacidad de la fase anatasa para degradar en comparación con la fase rutilo, así como el efecto promotor del rodio para la primera fase y el efecto promotor del iridio para la fase rutilo. A pesar de que las altas temperaturas favorecen la formación de la fase rutilo, la presencia de rodio en la microestructura impide esta transformación, por lo cual la fase anatasa se encuentra en una mayor proporción que en las muestras impurificadas con iridio, por lo tanto, estas mismas muestras tendrán mayor capacidad para degradar que las muestras en donde la fase rutilo sea la predominante (aunque ya se ha mencionado que la mezcla de ambas fases en cierta proporción es lo más efectivo). Otro de los puntos donde se puede observar ese comportamiento tan peculiar del iridio para promover el cambio de fase es en el orden de aparición de las curvas o propiamente dicho, en la cinética de los mismos polvos impurificados con iridio. Si el iridio promueve la aparición de la fase rutilo, es de esperarse que el polvo con mayor cantidad de este metal sea el que tenga en mayor proporción esta fase y a su vez el que tarde más tiempo en degradar al contaminante, y es justo lo que muestran los resultados de este experimento. El valor que se presenta la cinética de reacción para la muestra de 0.6% iridio es de 44.43, mientras que el valor para la muestra con 1.8% iridio es de 70.64, y si a mayor valor la velocidad de degradación es menor, se puede comprobar sin ningún problema la teoría de que el iridio es un

promotor de la fase rutilo. Ahora bien, ¿por qué razón si el iridio promueve la fase rutilo, es el TiO_2 puro quién presenta la menor capacidad para degradar?, esto puede explicarse con la sencilla razón de que algunos átomos del metal están incrustados en la red del cerámico lo que retrasa en cierta medida el cambio de fase, a diferencia de la titania pura, en dónde no hay nada que impida el cambio de fase a esa temperatura.

Revisando las mejores cinéticas de reacción para las muestras tratadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ que se presentan en el Cuadro 3, es posible identificar que los polvos con mejor capacidad para degradar AM se encuentran en este grupo, y son, como ya es de suponer, los polvos impurificados con rodio, principalmente en el que está presente un 0.6%.

Por último en la Figura 19, se muestra el avance de reacción de los polvos tratados a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Contrario a lo que pudiera pensarse, sabiendo de antemano que a altas temperaturas la fase rutilo se hace presente, es en este experimento dónde se confirman todas las hipótesis que pudieron haberse planteado a lo largo de este trabajo respecto la capacidad del rodio de retener la fase anatasa. De nueva cuenta el polvo con 0.6% de rodio fue quien demostró tener las mejores propiedades y ser la muestra con mejores capacidades para degradar los contaminantes, seguida de la muestra con 1.8% de rodio y por debajo de ésta, la muestra de titania pura. Es en las muestras con iridio dónde se observa un cambio drástico, incluso, la imagen parece dividida en cuanto a los avances de reacción, pues mientras para los tres polvos que se mencionaron al principio la curva es pronunciada en función de que se degrada rápidamente el contaminante, la curva para las últimas dos muestras se alarga más de lo esperado y con una pendiente notablemente menos drástica. Incluso, la cinética de las muestras de rodio es similar en valor a la de las muestras tratadas a 400 y $500\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que la cinética de las muestras impurificadas con iridio, es más similar a la de las muestras tratadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$, con una baja efectividad y largos tiempos para degradar una pequeña cantidad de contaminante.

VI.4. Microscopía electrónica de transmisión

De manera muy general se observó que conforme aumentó la temperatura de tratamiento térmico en la muestra, el tamaño de los cristales también aumentó. De tener rango de tamaños entre los 10 y los 40 nm, en las muestras de 600 °C se encuentran cristales de entre 60 y 70 nm, esto se puede explicar por la aparición de la fase rutilo y la mezcla de ambas fases en la estructura del material.

VIII. CONCLUSIONES

- El método sol-gel permitió la síntesis de polvos nanoestructurados de TiO_2 puro y TiO_2 impurificado con iridio y rodio, logrando que estos dos metales se adicionarán o formarán parte de la estructura cristalina de la titania. Lo anterior gracias al uso de precursores de dichos metales como los compuestos metalorgánicos empleados.
- La técnica de difracción de rayos X permitió identificar las fases anatasa y rutilo presentes en los distintos polvos sintetizados así como determinar el porcentaje de cada una en las distintas muestras.
- El análisis por UV-VIS es una herramienta muy útil para evaluar las propiedades ópticas de los materiales, además de práctica y sencilla.
- Los distintos tratamientos térmicos a los que fueron sometidos los polvos sirvieron para modificar la microestructura de los mismos en distintas proporciones, lo que a su vez modificó el valor del E_g en comparación con el valor promedio que se proporciona en la literatura.
- La adición de impurificantes metálicos desplaza la curva de absorción en diferente medida, lo que a su vez también modifica los valores de E_g en la muestra. En algunos casos la banda de absorción se desplaza hacia valores del visible.
- El rodio es un metal que ayuda a retener la fase anatasa aún cuando el material sea expuesto a altas temperaturas, esto debido a que se introduce en la red cristalina, limitando el “movimiento” de la misma lo que impide el cambio de fase.
- El iridio contrario a lo que se esperaba, es un promotor de la fase rutilo e incluso parece disminuir las propiedades en el TiO_2 . La razón que se puede dar a esto, es que el Iridio metálico no logra formar parte por completo de la

red cristalina, por lo que interactúa con algunos elementos formando incluso óxidos.

- El tamaño del E_g no es suficiente para determinar si el material a usar podrá cumplir como fotocatalizador y degradar fácilmente algún contaminante ya sea en fase acuosa o gaseosa.
- La prueba de degradación fotocatalítica es de vital importancia para evaluar las propiedades fotocatalíticas de los semiconductores, pues pone en evidencia la capacidad del material para degradar los contaminantes que estén presentes y su potencial uso a mayores escalas.
- Aparentemente los tratamientos térmicos que proporcionaron mejores propiedades a los polvos, fueron los tratamientos a 400°C y 500°C , pues con ellos se logró disminuir el valor del E_g y se logró junto con la ayuda del metal impurificante, una mezcla de fases en los materiales que mejoraron sus capacidades de degradación.
- La muestra de TiO_2 impurificado con un 0.6% de rodio fue la que presentó los mejores resultados, sobre todo la que recibió el tratamiento térmico a 500°C , pues mostró la mejor cinética de entre las 20 muestras totales con las que fue realizado este trabajo.
- De todo lo anterior se concluye que la hipótesis que se planteó inicialmente se cumple y que los objetivos fijados se satisfacen en su totalidad.

IX. BIBLIOGRAFÍA

Askeland, D. 1998. Ciencia e ingeniería de los materiales. 3a. ed. International Thomson Editores. México: 37-100, 437-438.

Atkins, P. de Paula, J. 2002. Physycal Chemistry. 7a. ed. W.H. Freeman and Company. Estados Unidos: 767-798.

Baranova, E. Fóti, G. Comninellis, C. 2004. Current-assisted activation of Rh/TiO₂/YSZ catalyst. Electrochemistry Communications. Vol. 6: 389-394.

Baranova, E. Fóti, G. Comninellis, C. 2004. Promotion of Rh catalyst interfaced with TiO₂. Electrochemistry Communications. Vol. 6: 170-175.

Bowker, M. 2002. Surface Science: The going rate por catalysts. Nature Materials. Vol. 1: 205-206.

Callister, W. 2007. Materials Science and Engineering. An Introduction. 7a. ed. John Wiley & Sons, Inc. Estados Unidos: 679-689.

Candal, R.J. Bilmes,S. Blesa M. A. 2001 Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. CYTED, Argentina: 88-90.

Castañeda, L. Maldonado, A. Olvera, M. 2008. Sensing properties of chemically sprayed TiO₂ thin films using Ni, Ir and Rh as catalysts. Sensors and actuators. B. Vol. 133: 687-693.

Castellan, G. 1987. Fisicoquímica. 2da. ed., Pearson Educación de México, México: 754-756.

Dai, Z. Burgeth, G. Parrino, F. Kisch, H. 2009. Visible light photocatalysis by Titania-Rhodium (III) complex. Journal of Organometallic Chemistry. Vol. 694: 1049-1054.

Diebold, U. 2003. The surface science of Titanium dioxide. Surface Science Reports. Vol. 48: 53-229.

Fujishima, A. Zhang, X. Tryck, D. **2008**. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. Surface Science Reports. Vol. 63: 515-582.

Halkides, T. Kondarides, D. Verykios, X.E. **2003**. Catalytic reduction of NO by C₃H₆ over Rh/ TiO₂ catalysts Effect of W⁶⁺- catión doping of TiO₂ on morphological characteristics and catalytic performance. Applied Catalysis B. Environmental. Vol. 41: 415-426.

Hench, L. West, J. **1990**. The Sol-Gel process. Chemical Reviews. Vol. 90: 33-72.

Hernández, A. Torres, L. **2003**. Materiales cerámicos y luz solar: Métodos novedosos en tecnologías de Tratamientos de aguas residuales. Ciencia UANL. Vol. 6: 508-514.

Kaneko, M. Okura, I. **2002**. Photocatalysis. Science and technology. Kodansha – Springer. Tokio: 9-47.

Kanna, M. Wongnawa, S. **2008**. Mixed amorphous and nanocrystalline TiO₂ powders prepared by Sol-Gel method: Characterization and photocatalytic study. Materials Chemistry and Physics. Vol. 110: 166-175.

Kotsifa, A. Kondarides, D. Verykios, X. **2008**. A comparative study of the selective catalytic reduction of NO by propylene over supported Pt. and Rh catalyst. Applied Catalysis B. Environmental. Vol. 80: 260-270.

Li, X. Xiang, R. Wei, G. **2009**. Preparation and photocatalytic activity of nanoglued Sn-doped TiO₂. Journal of Hazardous Materials. Vol. 164: 587-591.

Llinares, J. Page, A. **1997**. Electromagnetismo y Semiconductores. Universidad Politécnica de Valencia. España: 620-627.

Mckelvey, J. **1994**. Física del Estado sólido y de semiconductores. 7a. Reimpresión. Editorial Limusa. México: 13-47.

Ménesi, J. Körösi, L. Bazsó, E. Zöllmer, V. Richardt, A. Dekány, I. **2008**. Photocatalytic oxidation of organic pollutants on Titania-clay composites. *Chemosphere*. Vol. 70: 538-547.

Mo, J. Zhang, Y. Xu, Q. Joaquin, J. Zhao, R. **2009**. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literatura review. *Atmospheric Environment*. Vol. 43: 2229-2246.

Óvári, L. Kiss, J. **2006**. Growth of Rh nanoclusters on TiO_2 (1 1 0): XPS and LEIS studies. *Applied Surface Science*. Vol 252: 8624-8629.

Park, S. Joo, H. Kang J. **2004**. Effect of impurities in TiO_2 thin films on trichloroethylene conversion. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. Vol. 83: 39-53.

Richerson, D. **2006**. *Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design*. 3a. ed. Taylor & Francis. Estados Unidos: 388-389, 523.

Rouessac, F. Rouessac, A. **2003**. *Análisis Químico. Métodos y Técnicas Instrumentales Modernas*. 5a. ed. Mc Graw Hill. España: 137-156.

Settle, F. **1997**. *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. Prentice Hall. Estados Unidos: 793-808, 881-891.

Skoog, D. Holler, F. Nieman, T. **2001**. *Principios de Análisis Instrumental*. 5a. ed. Mc Graw Hill. España: 598-599.

Suárez, S. Yates, M. Petre, A. Ávila, M. Blanco, S. **2006**. Development of a new Rh/ TiO_2 -sepiolilite monolithic catalyst for N_2O decomposition. *Applied Catalysis B. Environmental*. Vol. 64: 302-311.

Toma, F. Berger, L. Jacquet, D. Wicky, D. Villaluenga, I. de Miguel, Y. Lindelov, J. **2009**. Comparative study on the photocatalytic behaviour of titanium oxide termal sprayed coatings from powders and suspensions. *Surface - Coatings Technology*. Vol. 203: 2150-2156.

Zhang, C., H. Tanaka, K. **2006**. Catalytic performance and mechanism of a Pt/TiO₂ catalyst for the oxidation of formaldehyde at room temperature. Applied Catalysis B. Environmental. Vol. 65: 37-43.