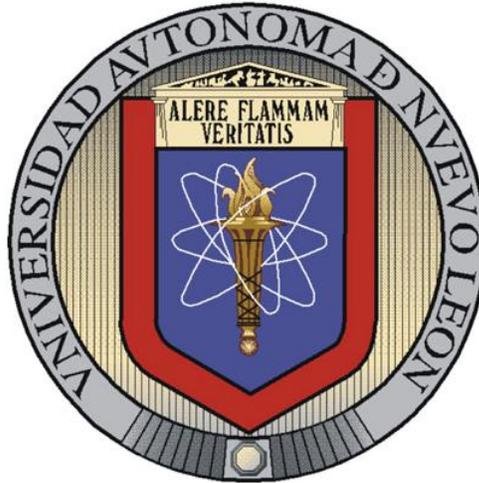


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE
WO₃ PARA LA EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD
FOTOCATALÍTICA EN LA DEGRADACIÓN DE
CONTAMINANTES ORGÁNICOS POR ACCIÓN DE LUZ
VISIBLE**

P R E S E N T A:

M.C. DANIEL SÁNCHEZ MARTÍNEZ

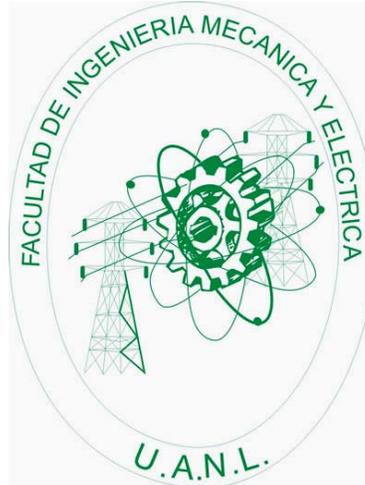
T E S I S

EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE
MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

OCTUBRE 2010

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE
WO₃ PARA LA EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD
FOTOCATALÍTICA EN LA DEGRADACIÓN DE
CONTAMINANTES ORGÁNICOS POR ACCIÓN DE LUZ
VISIBLE**

P R E S E N T A:

M.C. DANIEL SÁNCHEZ MARTÍNEZ

T E S I S

EN OPCION AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE
MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

OCTUBRE 2010

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “Síntesis y caracterización de nanopartículas de WO_3 para la evaluación de su actividad fotocatalítica en la degradación de contaminantes orgánicos por acción de luz visible”, realizada por el M.C. DANIEL SÁNCHEZ MARTÍNEZ, matrícula 0972185, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El comité de tesis

Dr. Azael Martínez de la Cruz
Director de tesis

Dr. Enrique López Cuéllar
Revisor

Dra. Selene Sepúlveda Guzmán
Revisor

Dr. Edgar Moctezuma Velázquez
Revisor

Dr. Luis Carlos Torres González
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera
Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L. a Octubre del 2010

DEDICATORIAS

A mi Amada esposa Diana Berenice Hernández Uresti y mi hija Athziri Danney Sánchez Hernández por su ayuda, apoyo y comprensión.

A mis padres Daniel Sánchez Mares y Ma. Gloria Martínez Aguilar por siempre apoyarme en las buenas y en las malas, respetar siempre mi opinión, decisiones y sobre todo el inculcarme buenos valores. Hacer de mí una persona emprendedora en base a proponerme objetivos en mi vida para lograr alcanzar mis sueños tanto en lo personal como en lo profesional.

A mis hermanos (as) Imelda Sánchez Martínez, Gerardo Sánchez Martínez y Elizabeth Sánchez Martínez por siempre estar presentes cuando los necesito.

AGRADECIMIENTOS

Mis mas profundos agradecimientos a mi asesor el *Dr. Azael Martínez de la Cruz* por todas sus enseñanzas y consejos durante la realización de este trabajo de investigación, el cual no hubiera sido culminado sin su ayuda.

Al *Dr. Enrique López Cuéllar* por su ayuda en la parte de caracterización de este trabajo.

A la *Dra. Leticia Torres* y a todo el personal del departamento de Ecomateriales de la Facultad de Ingeniería Civil por su apoyo y ayuda durante este trabajo.

Al *Dr. Javier Marugán* el permitirme realizar una estancia de investigación en la Universidad Rey Juan Carlos, Mostoles-Madrid, España, para la realización de este trabajo.

A mi esposa *Diana Berenice Hernández Uresti*, a *Juan Francisco Luna Martínez*, a *Mayra Alanis Alanis* y a todos mis compañeros del Departamento de Ingeniería de Materiales (DIMAT-FIME).

A la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) y al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT).

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo en la realización de este trabajo de investigación.

ÍNDICE

RESUMEN	1
CAPITULO 1.- INTRODUCCIÓN	3
1.1.- Antecedentes y fundamentos	3
1.2.- Procesos avanzados de oxidación (PAOs)	7
1.3.- Fotocatálisis heterogénea	11
1.4.- Trióxido de tungsteno (WO₃) como fotocatalizador	16
1.5.- Hipótesis	19
1.6.- Objetivo general	19
1.6.1.- Objetivos específicos	20
CAPITULO 2.- EXPERIMENTACIÓN	21
2.1.- Síntesis de nanopartículas de trióxido de tungsteno (WO₃)	21
2.1.1.- Método de precipitación	21
2.1.2.- Método de acomplejamiento con urea	22
2.1.3.- Método del citrato	23
2.2.- Inmovilización de WO₃ en las paredes del reactor	24
2.3.- Caracterización estructural de WO₃	25
2.3.1.- Difracción de rayos-X en polvo (DRX)	25
2.3.2.- Determinación del tamaño de cristal	25
2.4.- Propiedades térmicas de WO₃	26
2.4.1.- Análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA)	26
2.5.- Caracterización morfológica de WO₃	26
2.5.1.- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	26
2.5.2.- Microscopía electrónica de barrido (SEM)	26
2.6.- Propiedades ópticas de WO₃	27
2.6.1.- Cálculo de la energía de banda prohibida (E _g)	27
2.7.- Propiedades superficiales de WO₃	28
2.7.1.- Cálculo del área superficial BET	28
2.8.- Pruebas fotocatalíticas	28
2.8.1.- Reactor fotocatalítico	28
2.8.1.1.- Reactor fotocatalítico tipo Batch	29
2.8.1.2.- Reactor fotocatalítico de flujo continuo	31
2.8.2.- Curva de calibración para determinar concentración de colorantes	31
2.8.3.- Metodología experimental para las pruebas de fotocatálisis	33
2.8.3.1.- Pruebas fotocatalíticas con el fotocatalizador en suspensión	33
2.8.3.2.- Pruebas fotocatalíticas con el fotocatalizador inmovilizado en las paredes del reactor	35

2.9.- Cálculo del orden de reacción y constante de velocidad	37
2.10.- Actinometría	39
2.10.1.- Curva de calibración para actinometría	39
2.10.2.- Determinación de la energía y rendimiento cuántico	41
2.11.- Determinación del grado de mineralización	43
2.11.1.- Análisis de carbón orgánico total (TOC)	43
<i>CAPITULO 3.- RESULTADOS</i>	44
3.1.- Síntesis de nanopartículas de trióxido de tungsteno (WO₃)	44
3.2. Caracterización estructural de las nanopartículas de WO₃	44
3.2.1.- Difracción de rayos-X en polvo (DRX)	44
3.2.2.- Determinación del tamaño de cristal	48
3.3.- Propiedades térmicas de las partículas de WO₃	49
3.3.1.- Análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA)	49
3.4.- Caracterización morfológica de WO₃	52
3.4.1.- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	52
3.4.2.- Microscopía electrónica de barrido (SEM)	58
3.5.- Propiedades ópticas de las partículas de WO₃	67
3.5.1.- Cálculo de la energía de banda prohibida (Eg)	67
3.6.- Propiedades superficiales de las partículas de WO₃	70
3.6.1.- Cálculo del área superficial BET	70
3.7.- Pruebas fotocatalíticas	72
3.7.1.- Curva de calibración de colorantes	72
3.7.2.- Fotólisis de los colorantes en disolución acuosa en reactor tipo Batch y flujo continuo	74
3.7.3.- Pruebas fotocatalíticas utilizando como fotocatalizador nanopartículas de WO ₃ en suspensión en reactor tipo Batch bajo irradiación de luz visible	76
3.7.3.1.- Método de precipitación	77
3.7.3.2.- Método de acomplejamiento con urea	82
3.7.3.3.- Método del citrato	87
3.7.3.4.- Evolución de los espectros de absorción de las disoluciones de RhB, IC, CR y NM durante el proceso de fotodegradación bajo irradiación de luz visible con nanopartículas de WO ₃	92
3.7.3.5.- Cálculo de la constante de velocidad y tiempo de vida media	102
3.7.4.- Determinación del grado de mineralización	103
3.7.4.1.- Análisis de carbón orgánico total (TOC)	103
3.7.5.- Pruebas fotocatalíticas en reactor de flujo continuo bajo irradiación de luz visible	105
3.7.5.1.- WO ₃ en suspensión	105
3.7.5.2.- WO ₃ inmovilizado en las paredes del reactor	107
3.7.5.3.- Cálculo de la constante de velocidad y tiempo de vida media	108
3.7.6.- Pruebas fotocatalíticas utilizando como fotocatalizador WO ₃ comercial en suspensión en reactor tipo Batch bajo irradiación de luz UV	109
3.7.6.1.- Degradación de rodamina B	109
3.7.6.1.- Degradación de índigo carmín	110

3.8.- Mecanismos posibles durante la degradación de colorantes en disolución acuosa	111
3.8.1.- Mecanismo por fotocátalisis para la degradación de colorantes en disolución acuosa utilizando como fotocatalizador WO_3	111
3.8.2.- Mecanismo de fotosensitización para la degradación de colorantes en disolución acuosa utilizando como fotocatalizador WO_3	113
3.9.- Actinometría	115
3.9.1.- Curva de calibración para actinometría	115
3.9.2.- Determinación de la energía y cálculo del rendimiento cuántico	117
<i>CAPITULO 4.- CONCLUSIONES</i>	119
<i>REFERENCIAS</i>	121
<i>ANEXO I.- PROPIEDADES FISICAS DE NANOPARTÍCULAS DE WO_3</i>	136
<i>ANEXO II.- ARTÍCULO DERIVADO DEL PRESENTE TRABAJO</i>	137

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.- Empleo de luz visible en procesos fotoquímicos para descontaminación de agua.....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2.- Estructura molecular de diferentes familias de colorantes frecuentemente utilizados en la industria para procesos de coloración.....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 3.- Procesos avanzados de oxidación (procesos no fotoquímicos y fotoquímicos).....</i>	<i>8</i>
<i>Figura 4.- Principales áreas en las que puede ser aplicada la fotocatalisis heterogénea.....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 5.- Procesos que suceden en una partícula de un semiconductor tras su excitación electrónica.....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 6.- Estructura cristalina monoclinica del trióxido de tungsteno (WO₃).....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 7.- Reactor fotocatalítico tipo Batch.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 8.- Reactor fotocatalítico de flujo continuo.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 9.- Metodología experimental de pruebas fotocatalíticas con el fotocatalizador en suspensión.....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 10.- Metodología experimental de pruebas fotocatalíticas con el fotocatalizador inmovilizado en las paredes del reactor.....</i>	<i>36</i>

<i>Figura 11.- Diagrama de difracción de rayos-X en polvo de WO₃ sintetizado por el método de precipitación.....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 12.- Diagrama de difracción de rayos-X en polvo de WO₃ sintetizado por el método de acomplejamiento con urea.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 13.- Diagrama de difracción de rayos-X en polvo de WO₃ sintetizado por el método del citrato.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 14.- Análisis TGA de los precursores usados para obtener el WO₃ por: a) precipitación, b) acomplejamiento con urea y c) citrato.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 15.- Análisis DTA de los precursores usados para obtener el WO₃ por: a) el método de precipitación, b) acomplejamiento con urea y c) citrato.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 16.- Análisis de la morfología por TEM de WO₃ comercial a-b) partículas de WO₃ convencional y c-d) nanopartículas de WO₃.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 17.- Análisis de la morfología por TEM de las nanopartículas sintetizadas por precipitación a: a-b) 40 min. 400°C, c-d) 40 min. 500°C y e-f) 40min. 600°C.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 18.- Análisis de la morfología por TEM de las nanopartículas sintetizadas por precipitación a: a-b) 70 min. 400°C, c-d) 70 min. 500°C y e-f) 70min. 600°C.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 19.-Análisis de la morfología por TEM de las nanopartículas sintetizadas por el método de acomplejamiento con urea a: a) 450°C, b-c) 500°C y d-e) 600°C.....</i>	<i>57</i>

<i>Figura 20.-Análisis de la morfología por TEM de las nanopartículas sintetizadas por el método del citrato a: a-b) 500°C, c-d) 600°C y e-f) 700°C.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 21.- Análisis de la morfología por SEM de WO₃ comercial a-b) partículas de WO₃ convencional y c-f) nanopartículas de WO₃.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 22.- Análisis de la morfología por SEM de las nanopartículas sintetizadas por precipitación a: a-b) 40 min. 400°C, c-d) 40 min. 500°C y e-f) 40min. 600°C.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 23.- Análisis de la morfología por SEM de las nanopartículas sintetizadas por precipitación a: a-b) 70 min. 400°C, c-d) 70 min. 500°C y e-f) 70min. 600°C.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 24.-Análisis de la morfología por SEM de las nanopartículas sintetizadas por el método de acomplejamiento con urea a: a) 450°C, b-c) 500°C y d-e) 600°C.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 25.-Análisis de la morfología por SEM de las nanopartículas sintetizadas por el método del citrato a: a-b) 500°C, c-d) 600°C y e-f) 700°C.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 26.- Espectro de absorción de UV/Vis de WO₃ comercial: a) WO₃ convencional y b) nanopartículas de WO₃.....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 27.- Espectro de absorción de UV/Vis de las nanopartículas sintetizadas por precipitación: a) 40 min. 400°C, b) 40 min. 500°C, c) 40 min. 600°C, d) 70 min. 400°C, e) 70 min. 500°C y f) 70 min. 600°C.....</i>	<i>68</i>

<i>Figura 28.- Espectro de absorción de UV/Vis de las nanopartículas sintetizadas por el método de acomplejamiento con urea a: a) 450°C, b) 500°C y c) 600°C.....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 29.- Espectro de absorción de UV/Vis de las nanopartículas sintetizadas por el método del citrato a: a) 500°C, b) 600°C y c) 700°C.</i>	<i>69</i>
<i>Figura 30.- Espectro de UV/Vis de: a) disolución acuosa de rodamina B a 5 mg/L, b) disolución acuosa de índigo carmín a 30 mg/L, c) disolución acuosa de naranja de metilo a 10 mg/L y d) disolución acuosa de rojo congo a 20 mg/L.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 31.- Curva de calibración de: a) RhB a $\lambda = 554 \text{ nm}$, b) IC a $\lambda = 610 \text{ nm}$, c) NM a $\lambda = 464 \text{ nm}$ y d) CR a $\lambda = 498 \text{ nm}$.....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 32.- Estabilidad de una disolución de concentración inicial de: a) 5 mg/L de RhB, b) 30 mg/L de IC, c) 10 mg/L de NM y d) 20 mg/L de CR ante la irradiación con una lámpara de Xe de 10,000 K en reactor tipo Batch; (220 mL colorante, 25°C).....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 33.- Estabilidad de una disolución de concentración inicial de 5 mg/L de RhB ante la irradiación con una lámpara de Xe de 6,000 K en reactor de flujo continuo; (1000 mL RhB, 25°C).....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 34.- Evolución de la concentración de RhB (5 mg/L) durante su degradación fotocatalítica por nanopartículas de WO_3 sintetizadas por el método de precipitación; (220 mg nanopartículas WO_3, 220 mL RhB, Xe 10,000 K, 25°C).....</i>	<i>78</i>

<i>Figura 35.- Evolución de la concentración de IC (30 mg/L) durante su degradación fotocatalítica por nanopartículas de WO₃ sintetizadas por el método de precipitación; (220 mg nanopartículas WO₃, 220 mL IC, Xe 10,000 K, 25°C).....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 36.- Evolución de la concentración de CR (20 mg/L) durante su degradación fotocatalítica por nanopartículas de WO₃ sintetizadas por el método de precipitación; (220 mg nanopartículas WO₃, 220 mL CR, Xe 10,000 K, 25°C).....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 37.- Evolución de la concentración de NM (10 mg/L) durante su degradación fotocatalítica por nanopartículas de WO₃ sintetizadas por el método de precipitación; (220 mg nanopartículas WO₃, 220 mL NM, Xe 10,000 K, 25°C).....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 38.- Evolución de la concentración de RhB (5 mg/L) durante su degradación fotocatalítica por nanopartículas de WO₃ sintetizadas por el método de acomplejamiento con urea; (220 mg nanopartículas WO₃, 220 mL RhB, Xe 10,000 K, 25°C).....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 39.- Evolución de la concentración de IC (30 mg/L) durante su degradación fotocatalítica por nanopartículas de WO₃ sintetizadas por el método de acomplejamiento con urea; (220 mg nanopartículas WO₃, 220 mL IC, Xe 10,000 K, 25°C).....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 40.- Evolución de la concentración de CR (20 mg/L) durante su degradación fotocatalítica por nanopartículas de WO₃ sintetizadas por el método de acomplejamiento con urea; (220 mg nanopartículas WO₃, 220 mL CR, Xe 10,000 K, 25°C).....</i>	<i>85</i>

<i>Figura 41.- Evolución de la concentración de NM (10 mg/L) durante su degradación fotocatalítica por nanopartículas de WO₃ sintetizadas por el método de acomplejamiento con urea; (220 mg nanopartículas WO₃, 220 mL NM, Xe 10,000 K, 25°C).....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 42.- Evolución de la concentración de RhB (5 mg/L) durante su degradación fotocatalítica por nanopartículas de WO₃ sintetizadas por el método del citrato; (220 mg nanopartículas WO₃, 220 mL RhB, Xe 10,000 K, 25°C).....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 43.- Evolución de la concentración de IC (30 mg/L) durante su degradación fotocatalítica por nanopartículas de WO₃ sintetizadas por el método del citrato; (220 mg nanopartículas WO₃, 220 mL IC, Xe 10,000 K, 25°C).....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 44.- Evolución de la concentración de CR (20 mg/L) durante su degradación fotocatalítica por nanopartículas de WO₃ sintetizadas por el método del citrato; (220 mg nanopartículas WO₃, 220 mL CR, Xe 10,000 K, 25°C).....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 45.- Evolución de la concentración de NM (10 mg/L) durante su degradación fotocatalítica por nanopartículas de WO₃ sintetizadas por el método del citrato; (220 mg nanopartículas WO₃, 220 mL NM, Xe 10,000 K, 25°C).....</i>	<i>91</i>
<i>Figura 46.- Variación del espectro de absorción de una solución 5 mg/L de RhB durante su degradación utilizando nanopartículas de WO₃ sintetizadas por precipitación (40-400°C) como fotocatalizador; (220 mg nanopartículas WO₃, 220 mL RhB, Xe 10,000 K, 25°C).....</i>	<i>93</i>

<i>Figura 47.- Estructura molecular de RhB y de algunos productos intermediarios detectados durante su fotodegradación.....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 48.- Variación del espectro de absorción de una solución 30 mg/L de IC durante su degradación utilizando nanopartículas de WO₃ sintetizadas por urea (500°C) como fotocatalizador; (220 mg nanopartículas WO₃, 220 mL RhB, Xe 10,000 K, 25°C).....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 49.- Mecanismos de degradación del índigo carmín: a) ataque directo al enlace C=C y b) oxidación de los dos grupos sulfónicos (NaSO₃).....</i>	<i>98</i>
<i>Figura 50.- Variación del espectro de absorción de una solución 20 mg/L de CR durante su degradación utilizando nanopartículas de WO₃ sintetizadas por citrato (700°C) como fotocatalizador; (220 mg nanopartículas WO₃, 220 mL RhB, Xe 10,000 K, 25°C).....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 51.- Variación del espectro de absorción de una solución 10 mg/L de NM durante su degradación utilizando nanopartículas de WO₃ sintetizadas por precipitación (40-600°C) como fotocatalizador; (220 mg nanopartículas WO₃, 220 mL RhB, Xe 10,000 K, 25°C).....</i>	<i>101</i>
<i>Figura 52.- Diagrama de difracción de rayos-X en polvo de WO₃ sintetizado a partir del paratungstato de amonio hidratado.....</i>	<i>105</i>
<i>Figura 53.- Evolución de la concentración de RhB (5 mg/L) durante su degradación fotocatalítica en presencia de WO₃ sintetizado a partir de paratungstato de amonio hidratado; (1000 mg WO₃, 1000 mL RhB, Xe 6,000 K, 25°C).....</i>	<i>106</i>

<i>Figura 54.- Evolución de la concentración de RhB (5 mg/L) durante su degradación fotocatalítica en presencia de WO₃ inmovilizado en las paredes del reactor; (1000 mL RhB, Xe 6,000 K, 25°C).....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 55.- Evolución de la concentración de RhB (5 mg/L) durante su degradación fotocatalítica en presencia de WO₃ comercial; (200 mg WO₃, 200 mL RhB, UV-365 nm, 25°C).....</i>	<i>109</i>
<i>Figura 56.- Evolución de la concentración de IC (30 mg/L) durante su degradación fotocatalítica en presencia de WO₃ comercial; (200 mg WO₃, 200 mL IC, UV-365 nm, 25°C).....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 57.- Mecanismo de degradación por fotocatálisis de colorantes en disolución acuosa utilizando como fotocatalizador WO₃.....</i>	<i>112</i>
<i>Figura 58.- Mecanismo de degradación por fotosensitización de colorantes en disolución acuosa utilizando como fotocatalizador WO₃.....</i>	<i>114</i>
<i>Figura 59.- Curva de calibración para la actinometría con lámpara de Xenón de 6,000 K y 10,000 K.....</i>	<i>116</i>

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla I.- Potencial de oxidación de algunas especies químicas.....</i>	<i>10</i>
<i>Tabla II.- Posición de bandas de energía de algunos semiconductores utilizados como fotocatalizadores.....</i>	<i>16</i>
<i>Tabla III.- Relación de soluciones preparadas para la elaboración de la curva de calibración en experimentos de actinometría.....</i>	<i>40</i>
<i>Tabla IV.- Tamaño de cristal de las nanopartículas de WO₃ preparadas por los diferentes métodos de síntesis.....</i>	<i>49</i>
<i>Tabla V.- Valores de E_g de las nanopartículas de WO₃ obtenidas por los diferentes métodos de síntesis.....</i>	<i>70</i>
<i>Tabla VI.- Área superficial BET de las nanopartículas de WO₃ obtenidas por los diferentes métodos de síntesis.....</i>	<i>71</i>
<i>Tabla VII.- Constantes de velocidad aparente (k') y tiempo de vida media (t_{1/2}) de experimentos de degradación fotocatalítica de colorantes empleando nanopartículas de WO₃ como fotocatalizador.....</i>	<i>103</i>
<i>Tabla VIII.- Grado de mineralización de colorantes orgánicos utilizando WO₃ como fotocatalizador.....</i>	<i>104</i>
<i>Tabla IX.- Constantes de velocidad aparente (k') y tiempo de vida media (t_{1/2}) de experimentos de degradación fotocatalítica de colorantes empleando WO₃ como fotocatalizador en reactor de flujo continuo.....</i>	<i>108</i>

Tabla X.- Cálculo del rendimiento cuántico de experimentos de degradación fotocatalítica de colorantes empleando WO_3 como fotocatalizador en forma de nanopartículas e inmovilizado.....117

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó la actividad fotocatalítica de nanopartículas de trióxido de tungsteno (WO_3) por acción de luz visible en la degradación oxidativa de rodamina B (RhB), índigo carmín (IC), rojo congo (CR) y naranja de metilo (NM) en disolución acuosa. Las nanopartículas de WO_3 fueron sintetizadas por diferentes rutas de preparación como son: precipitación, acomplejamiento con urea y método del citrato; paralelamente se evaluó la actividad fotocatalítica de WO_3 inmovilizado en las paredes del reactor mediante la técnica de dip-coating.

Las nanopartículas de WO_3 obtenidas fueron caracterizadas estructuralmente por difracción de rayos-X en polvo (DRX). El seguimiento del proceso de formación de WO_3 a partir de los correspondientes precursores fue realizado de manera simultánea mediante análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA). Un estimado del tamaño de partícula de las muestras preparadas fue obtenido mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y el análisis de su morfología mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Mediante espectroscopía de reflectancia difusa se evaluaron las propiedades ópticas de las nanopartículas de WO_3 . La determinación del área superficial se llevó a cabo mediante la técnica BET.

La mayor actividad fotocatalítica fue presentada por las muestras con mayor área superficial BET y alta cristalinidad. Durante las pruebas fotocatalíticas, las nanopartículas de WO_3 sintetizadas por el método de precipitación, acomplejamiento con urea y citrato presentaron una excelente capacidad en la decoloración total de RhB e IC. Por otro lado, un descenso considerable en la actividad fotocatalítica fue observado con el CR y NM durante su proceso de degradación.

Por último mediante el análisis de carbón orgánico total (TOC) se determinó el grado de mineralización de los colorantes empleados en las pruebas fotocatalíticas con el WO_3 , encontrándose una alta actividad para la mineralización del IC.

CAPITULO 1.- INTRODUCCIÓN

1.1.- Antecedentes y fundamentos

La contaminación del medio ambiente es un gran problema para la sociedad, situación que se ha agudizado en las últimas décadas particularmente en el tema de la contaminación del agua.

De toda el agua que existe en la tierra (océanos, ríos, lagos, agua subterránea), que es alrededor de $1.4 \times 10^9 \text{ km}^3$, sólo cerca del 0.8 a 1% (aproximadamente $1.3 \times 10^7 \text{ km}^3$) del total corresponde a agua que puede ser consumida por el ser humano [1]. El consumo mundial por año de agua es aproximadamente de $9 \times 10^3 \text{ km}^3$ y actualmente la cantidad de agua potable disponible por año es alrededor de $10 \text{ a } 30 \times 10^3 \text{ km}^3$, lo que en un futuro debido al crecimiento de la población mundial, será insuficiente para satisfacer las necesidades básicas de la población. En la actualidad no estamos lejos de presentar un problema de esta magnitud ya que un importante porcentaje de la población mundial presenta problemas de salud y de higiene debido al abastecimiento deficiente de agua potable y a la contaminación de la misma [2].

El problema de contaminación de agua puede ser tratado por una serie de procesos combinados, como la floculación, filtración, esterilización, así como tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, oxidación con permanganato de potasio, entre otros) pero muy a menudo estos métodos son ineficientes en reducir la concentración del contaminante a niveles permisibles por las normas ecológicas. La incapacidad de estos tratamientos para la descontaminación de agua hace necesaria la búsqueda de nuevos métodos más eficientes para tratar este problema.

Por lo anterior, en los últimos 25 años, la investigación sobre la purificación de agua ha ido en aumento. Un control riguroso de la contaminación y legislaciones cada vez más exigentes en muchos países ha resultado en una intensa investigación en métodos nuevos y más eficientes para la descontaminación del agua [2].

Entre los métodos fisicoquímicos empleados recientemente para el proceso de purificación de agua destacan las técnicas que emplean la luz solar, principalmente en presencia de materiales auxiliares oxidativos o fotocatalizadores. El empleo de estos métodos conduce a una eficiente detoxificación, purificación o remediación, desinfección y disminución de olor del medio ambiente (véase figura 1) [3].

Los procesos de fotomineralización de contaminantes orgánicos consisten en la oxidación de átomos de carbón orgánico a dióxido de carbono o especies carbonatadas (CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- y CO_3^{2-}) mediante radiación electromagnética. Simultáneamente, átomos de hidrógeno son convertidos en agua y parte de las moléculas orgánicas son transformadas a ácidos minerales simples (HBr , HNO_3 , HNO_2 , H_2SO_4 , entre otros). Todos estos métodos son procesos fotoquímicos usualmente clasificados como procesos de oxidación avanzada (PAOs) [3]-[6], también conocidos como tecnologías avanzadas de oxidación (TAOs) o algunas veces como procesos en incremento de oxidación (PIOs).

La contaminación de agua por causas antropogénicas tiene diversas fuentes, entre las que destaca la que proviene de la actividad industrial. Por citar un caso, la industria textil [7]-[10] vierte considerables cantidades de colorantes orgánicos en océanos, ríos, lagos y aguas subterráneas ocasionando un daño importante en la vida marina y deteriorando su calidad para el consumo humano.

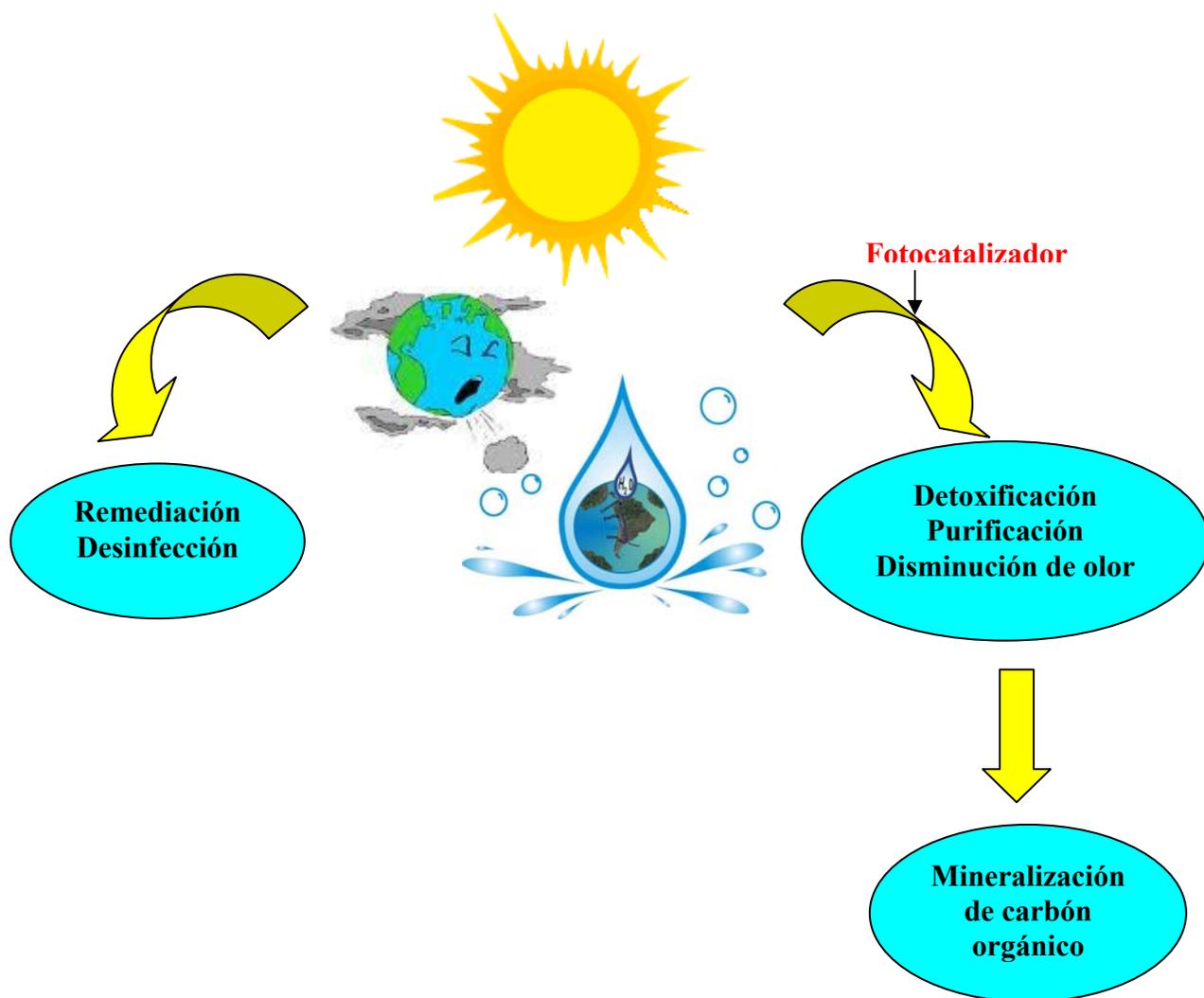


Figura 1.- Empleo de luz visible en procesos fotoquímicos para descontaminación de agua.

La industria textil consume grandes cantidades de agua en la mayoría de sus procesos, por lo que sus efluentes se caracterizan principalmente por su alto contenido de color, pH inestable, sólidos en suspensión y compuestos orgánicos clorados [11][13].

El agua residual de la industria textil es posteriormente tratada mediante métodos convencionales los cuales a menudo resultan inadecuados. Una vez tratada, generalmente es vertida en el alcantarillado público, lo que ocasiona un problema de contaminación.

Por lo anterior, la eliminación de colorantes orgánicos del agua ha traído una considerable atención en los últimos 10 años [14][15] debido a que cerca del 15% del total de la producción mundial de colorantes, es perdida durante los procesos de coloración [16][17][18], lo cual trae consigo un grave problema de contaminación.

En la figura 2 se muestran las estructuras moleculares de algunos colorantes representativos de uso industrial como lo son el rojo congo, colorante diazo aniónico cancerígeno para el ser humano [19], el cual se utiliza principalmente en la industria textil y de papel. El naranja de metilo, es un colorante tóxico para el organismo humano, es también del tipo azo el cual se utiliza como modelo de contaminante en algunas investigación de fotocatalisis [20], además es utilizado en la industria textil y farmacéutica.

La rodamina B es el colorante mas importante de la familia de los xantanos y contaminante en la industria textil, también es utilizado como trazador de agua y su mecanismo de degradación ha sido bien estudiado [21]. El índigo carmín, es un colorante del tipo indigoide de importante aplicación industrial como lo es la coloración de ropa (teñido de mezclilla) [22]. Asimismo, otras industrias como la del papel, plástico, cosméticos y de farmacéuticos utilizan una gran variedad de colorantes.

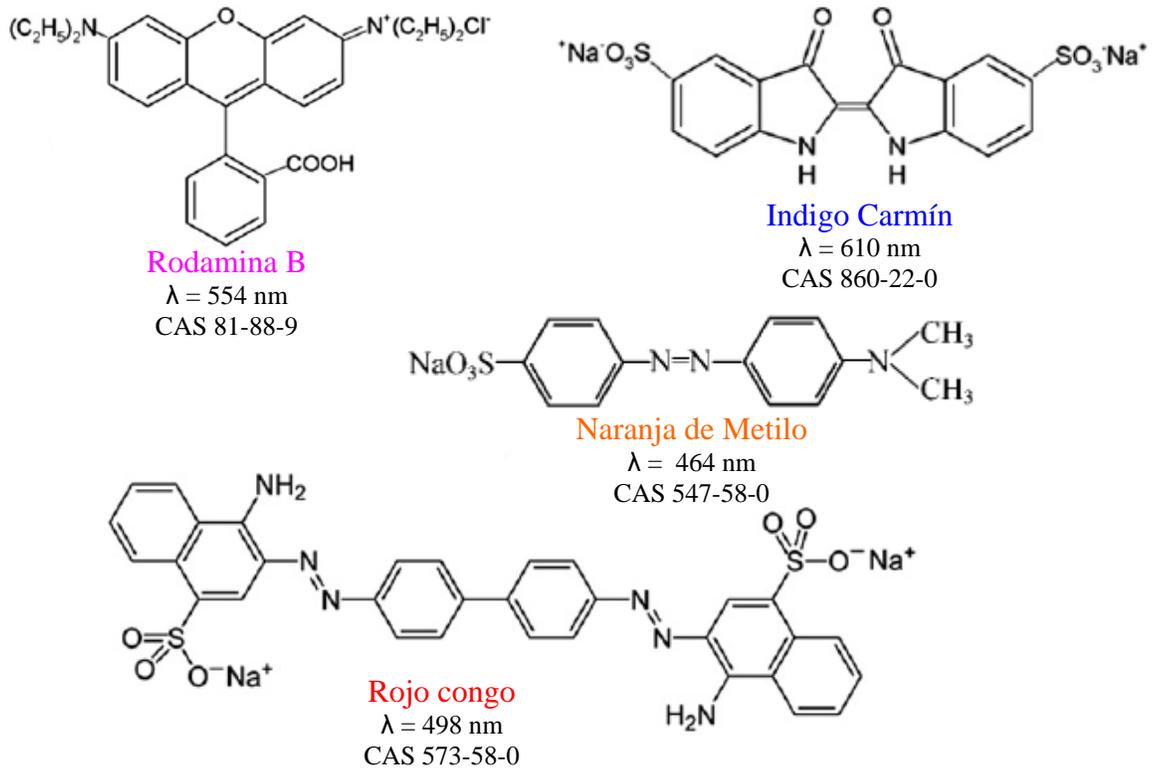


Figura 2.- Estructura molecular de diferentes familias de colorantes frecuentemente utilizados en la industria para procesos de coloración.

1.2.- Procesos avanzados de oxidación (PAOs)

Los tratamientos fisicoquímicos conocidos como procesos avanzados de oxidación, son una alternativa atractiva para el tratamiento de suelos y aguas de desecho conteniendo sustancias difíciles de degradar [23][25].

Mediante el uso de los PAOs se pueden alcanzar grados de pureza mucho más altos que los que se logran conseguir mediante métodos químicos convencionales (cloración, oxidación térmica, ozonización, entre otras), lo cual ha despertado recientemente un gran interés en la comunidad científica por el uso de estos procesos para la descontaminación del agua.

Mediante el uso de estos procesos es posible conseguir la completa destrucción del contaminante, a diferencia de las tecnologías convencionales, las cuales no emplean especies fuertemente oxidantes y por lo tanto no alcanzan a eliminarlo completamente.

Los procesos avanzados de oxidación son clasificados como procesos no fotoquímicos y fotoquímicos (véase figura 3). Los procesos no fotoquímicos son los que trabajan bajo ausencia de luz, los cuales originan especies reactivas potentes, principalmente el radical hidroxilo (OH^\cdot) a través de la transformación de especies químicas.

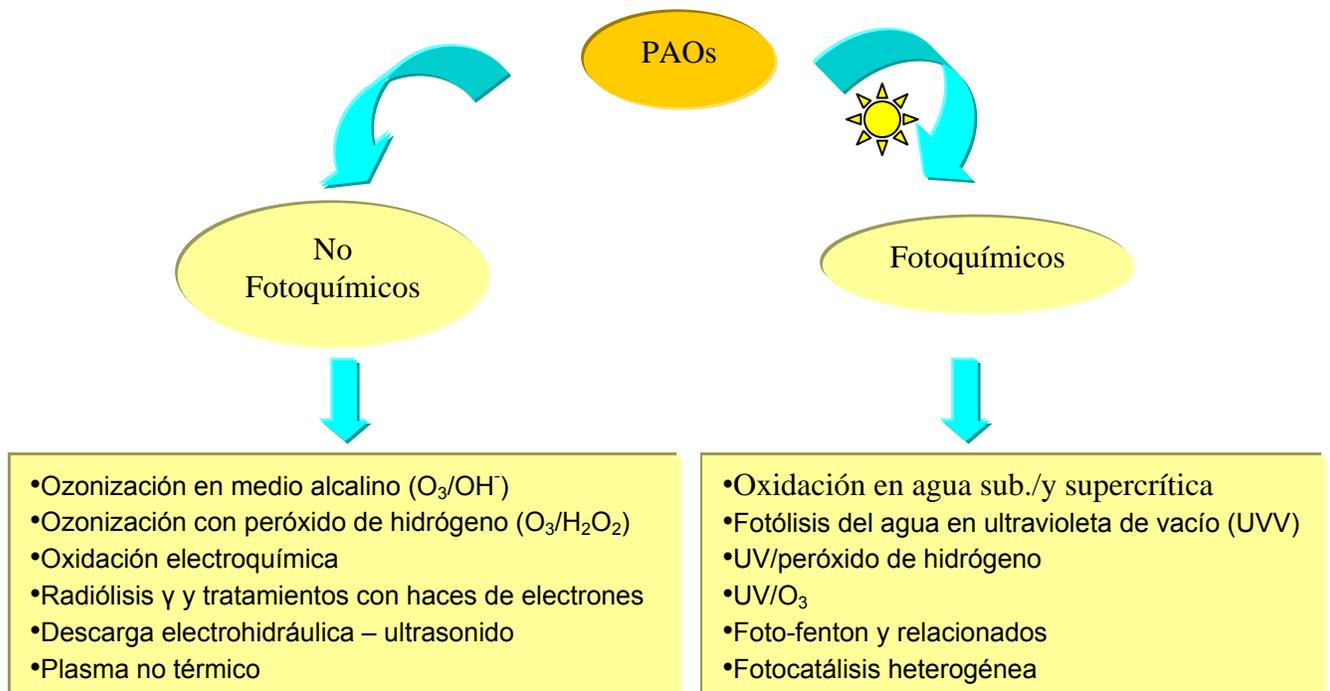


Figura 3.- Procesos avanzados de oxidación (procesos no fotoquímicos y fotoquímicos).

Por otro lado, los procesos fotoquímicos son los que requieren de una fuente de luz, los cuales presentan ciertas ventajas en el tratamiento de aguas y efluentes, ya que aumentan la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz, evitan el uso de O_3 o reducen su proporción, ocasionando una reducción de costos, riesgos para la salud y problemas ambientales. Asimismo, reducen el costo de operación debido a un menor consumo de energía para generar el radical hidroxilo (OH^\bullet).

Los PAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes [26][28]. Estos generan especies de gran poder oxidativo, principalmente el radical hidroxilo (OH^\bullet). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía y posee una alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica [29]. Enseguida son listadas algunas de las ventajas al generar este radical [30][31]:

- Mineralización de los contaminantes, especialmente los compuestos orgánicos recalcitrantes, hasta su completa transformación en dióxido de carbono, agua y aniones inorgánicos, evitando la formación de subproductos o residuos.
- Degradación de contaminantes orgánicos en compuestos más biodegradables y menos tóxicos.
- Eliminación de color y olor.
- Desinfección.

En la tabla I se muestra un listado de los potenciales de oxidación-reducción en medio ácido en el cual queda reflejado el elevado poder oxidante de los radicales hidroxilos con respecto a otros agentes oxidantes [31].

Tabla I.- Potencial de oxidación de algunas especies químicas.

Agente oxidante	E° (V, 25°C)
Flúor	3.06
Radical hidroxilo (OH [•])	2.80
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.77
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Oxígeno	1.23
Bromo	1.09
Yodo	0.54
Radical superóxido (O ^{•-})	-0.33

La fotocatalisis heterogénea es un PAO cuyas investigaciones recientemente, han dado resultados eficientes en la degradación de compuestos orgánicos, provenientes de la industria textil (colorantes), farmacéutica y de cosméticos, entre otras. Por lo anterior, se ha considerado a esta técnica como una herramienta útil y eficiente para la eliminación de contaminantes orgánicos en aguas residuales [32][34].

El producto final mediante este tipo de procesos puede permitir su reciclaje y reutilización dentro de la propia industria, por lo que es posible solucionar el problema de vertidos de aguas contaminadas de una forma económica y ambientalmente viable [35].

1.3.- Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis puede ser definida como la aceleración de una reacción por la presencia de un catalizador activado mediante luz. Ésta puede ser dividida en dos tipos:

- La fotocatálisis homogénea, en la cual la interacción de especies que absorben fotones (metales de transición), un substrato (el contaminante) y el uso de luz pueden conducir a la modificación o eliminación química del substrato. En este proceso el catalizador está en solución con los reactivos [36].
- En la fotocatálisis heterogénea interviene mas de una fase, por lo regular el catalizador es un sólido y los reactivos o productos están en forma líquida o gaseosa [36].

Aunque la fotocatálisis heterogénea se encuentra aún en una etapa de investigación y desarrollo, existen diferentes productos comerciales que se valen de su principio fisicoquímico para la remoción de contaminantes, principalmente del aire. La figura 4 muestra algunas de las áreas en las que puede ser aplicada la fotocatálisis heterogénea [37].

La fotocatálisis heterogénea es conocida como una tecnología verde para el tratamiento de todas las clases de contaminantes, especialmente para la remoción de contaminantes orgánicos con energía solar [38]. Esta técnica se basa en la irradiación de un catalizador, usualmente un semiconductor, el cual puede ser fotoexcitado para promover el salto de electrones de la banda de valencia a la de conducción del semiconductor, con la consecuente formación de pares hueco-electrón.

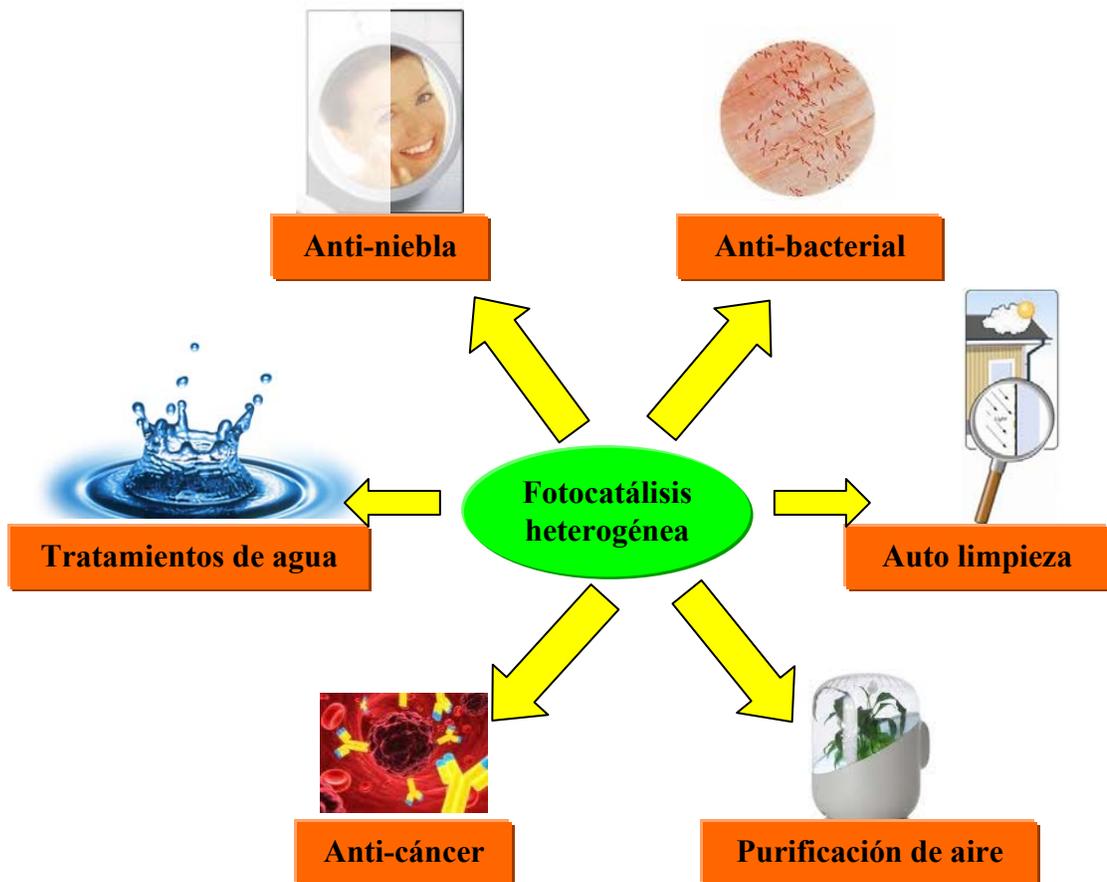


Figura 4.- Principales áreas en las que puede ser aplicada la fotocatalisis heterogénea.

La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

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

Además, existen diversos elementos que deben de considerarse en el proceso de fotocatalisis heterogénea, los cuales son listados a continuación:

a).- En primera instancia, el fotocatalizador, es un óxido o sulfuro semiconductor que absorbe la radiación electromagnética para promover electrones de su banda de valencia (BV) a su banda de conducción (BC). Por otro lado, en el proceso se generan pares hueco-electrón ($h^+ - e^-$) que son fácilmente recombinados para restablecer al semiconductor a su estado inicial. Sin embargo, aunque el proceso de separación de cargas es poco eficiente, pueden progresar migrando éstas hacia la superficie del fotocatalizador, creando así sitios activos donde una molécula orgánica puede experimentar procesos de óxido-reducción.

La energía necesaria para promover la creación de pares hueco-electrón, depende de la naturaleza del semiconductor y en particular de la diferencia de energía entre sus respectivas bandas de conducción y valencia. A esta diferencia de energía, expresada comúnmente en eV, se le denomina energía de banda prohibida o gap de energía (E_g) del semiconductor.

b).- Un segundo elemento a tomar en cuenta en una reacción de fotocatalisis heterogénea es precisamente la radiación incidente. En este sentido, el espectro solar se compone sólo de un 4% de radiación ultravioleta [39], que si bien es portadora de grandes cantidades de energía, no posee la suficiente intensidad para activar la mayoría de los materiales semiconductores estudiados. Así, desde un punto de vista de aplicación, es necesario trabajar con materiales con $E_g < 3.1$ eV con el fin de aprovechar los beneficios de la radiación con la que el sol irradia la Tierra.

c).- El tercer elemento a considerar como participante en la reacción de descomposición fotocatalítica es la sustancia orgánica a degradar. A través de la tecnología de la fotocatalisis heterogénea existen reportes de degradación de sustancias como fenoles [40][41], clorofenoles [43], halocarburos [44][45], surfactantes [46][47], pesticidas [48][49], cianuros [50][51], colorantes [52][55] y aceites pesados [56][57].

Cuando una partícula de semiconductor es excitada por un fotón ($h\nu$) con una energía que iguala o supera la energía de banda prohibida del semiconductor (E_g), un electrón (e^-) es promovido de la banda de valencia a la de conducción, generando un hueco (h^+) en la VB, como se muestra en la figura 5. Después de esta separación, se crean pares de hueco-electrón ($h^+ - e^-$) los cuales permiten que se lleven a cabo reacciones de óxido-reducción.

Ambas especies pueden migrar a la superficie del semiconductor e involucrarse en una transferencia electrónica con especies adsorbidas en la superficie de la partícula (proceso a y b). Los pares hueco-electrón que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa en forma de calor. Este proceso de recombinación de carga, puede ocurrir tanto en su superficie (proceso c) como en el interior de la partícula del semiconductor (proceso d). El proceso final es la reacción entre el oxidante B y el reductor A (O_2 y materia orgánica).

Es importante señalar que la recombinación no es deseable ya que disminuye la eficiencia del proceso fotocatalítico, dado que reduce el número de electrones y huecos que pueden ser transferidos a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor. Evitar este proceso constituye un área de investigación relevante tanto en fotocatalisis heterogénea, como en otras funciones típicas de los semiconductores.

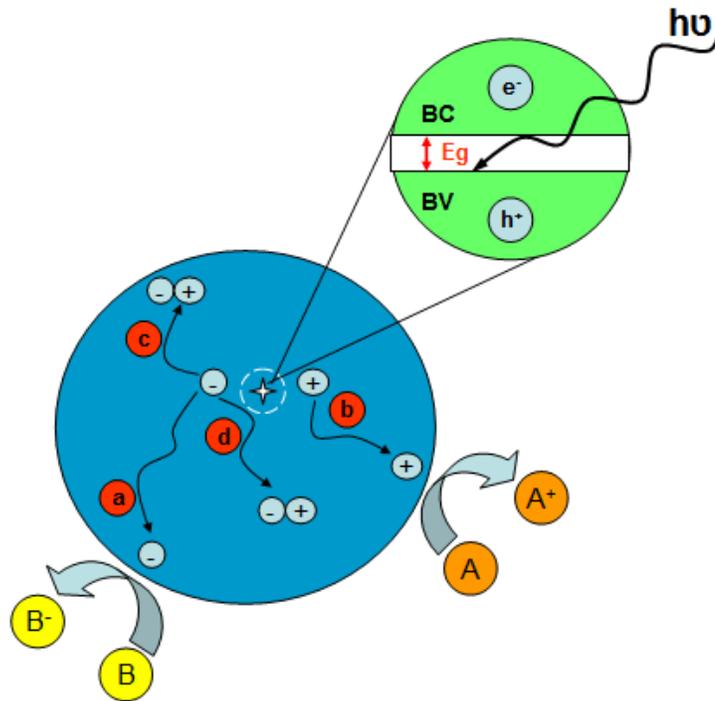


Figura 5.- Procesos que suceden en una partícula de un semiconductor tras su excitación electrónica.

Los materiales más utilizados como fotocatalizadores son comúnmente los óxidos metálicos los cuales representan una amplia clase de materiales semiconductores de interés [58].

En la tabla II se muestra una lista de algunos materiales semiconductores [2], los cuales se han empleado en reacciones fotocatalíticas, junto con el potencial de oxidación de la BV y BC referido al electrodo normal de hidrógeno (ENH), la energía de banda prohibida y la longitud de onda requerida para activar el semiconductor.

Tabla II.- Posición de bandas de energía de algunos semiconductores utilizados como fotocatalizadores.

Semiconductor	Banda de Valencia (V vs ENH)	Banda de conducción (V vs ENH)	Eg (eV)	Longitud de onda (nm)
TiO ₂ anatasa	+3.1	-0.1	3.2	387
SnO ₂	+4.1	+0.3	3.9	318
ZnO	+3.0	-0.2	3.2	387
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	335
WO ₃	+3.0	+0.2	2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	2.5	496
CdSe	+1.6	-0.1	1.7	729
GaAs	+1.0	-0.4	1.4	886
GaP	+1.3	-1.0	2.3	539

La fotocatalisis heterogénea permite la degradación de contaminantes en aguas residuales hasta la total mineralización de los compuestos en CO₂ y H₂O o bien hasta valores mínimos donde otros métodos fallan. Por tal motivo el enfoque de este trabajo es emplear esta técnica en la degradación de colorantes orgánicos en medio acuoso.

1.4.- Trióxido de tungsteno (WO₃) como fotocatalizador

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos simples o mixtos o bien, calcogenuros) con átomos formando una red tridimensional infinita. Los procesos fotocatalíticos y catalíticos son ambos similares, las reacciones superficiales son del tipo redox, sólo que en el caso de la fotocatalisis este proceso de óxido-reducción es desencadenado principalmente por la acción de la luz sobre el catalizador con propiedades semiconductoras.

El trióxido de tungsteno (WO_3) es un material semiconductor con una coloración verdosa y un band gap entre 2.5 a 2.8 eV [59][61]. Debido a esta propiedad física se ha considerado como un material prometedor para aplicaciones en fotocatalisis ya que tiene la capacidad de absorber luz visible del espectro de radiación solar. El WO_3 tiene una gran variedad de aplicaciones tecnológicas en las cuales puede ser empleado como material cromogénico [62][63], en ventanas inteligentes [64][65], en sensores de gases [66][67], como catalizador [59] [68][69] y para la foto-oxidación de agua [61][70].

Por tal motivo existe en literatura una gran cantidad de trabajos donde se describe la preparación de nanopartículas y película delgada de WO_3 para múltiples aplicaciones y mediante métodos de síntesis de química suave variada, como sol gel [71][73], precipitación [74], hidrotermal [75][76], electrospinning [77], entre otros.

El WO_3 presenta una estructura termodinámicamente estable del tipo óxido de renio (ReO_3) la cual puede ser descrita por un arreglo tridimensional de octaedros (WO_6) distorsionados compartiendo todos sus vértices (véase figura 6). El óxido presenta el fenómeno de polimorfismo, reportándose en la literatura diferentes formas de estructuras cristalinas en función de su temperatura: cúbica, triclinica, monoclinica, ortorrómbica, hexagonal, pirocloro y tetragonal.

De todas estas estructuras cristalinas que presenta el WO_3 , las más representativas son la estructura tetragonal, la cual se obtiene a temperaturas por encima de los 740°C ; la ortorrómbica, que se puede obtener entre una temperatura de 330 a 740°C ; la monoclinica, que se forma en un rango de temperatura de 17 a 330°C y la triclinica, que se obtienen entre los -50 y 17°C . Siendo la estructura cristalina en su forma monoclinica la mas estable del WO_3 a temperatura ambiente [78].

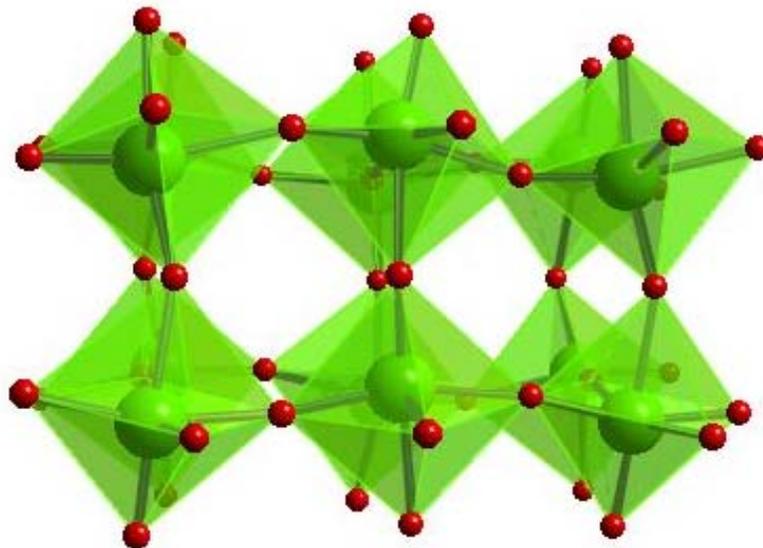


Figura 6.- Estructura cristalina monoclnica del trióxido de tungsteno (WO_3).

Pese a lo anterior, existen muy pocos trabajos previos donde se describa el uso de WO_3 como fotocatalizador en reacciones de degradación de colorantes orgánicos. En la literatura analizada sólo 3 trabajos dan cuenta del potencial uso de WO_3 en una reacción de fotocátalisis heterogénea en presencia de este tipo de contaminantes:

- K. Vinodgopal et al., reportaron la decoloración de 2 colorantes azo, el naranja ácido 7 y azul directo 1, usando una suspensión coloidal de TiO_2 y WO_3 como fotocatalizadores, activados mediante irradiación de UV [79].
- H. Wang et al., prepararon películas delgadas nanoporosas y nanocristalinas de WO_3 para la degradación de rodamina B, obteniendo buenos resultados [80].

- H. Liu et al., reportaron la preparación de nanopartículas de WO_3 dopadas con disprosio (Dy) utilizadas como fotocatalizador en la degradación de rodamina B bajo luz UV y visible ($\lambda = 290$ a 450 nm), logrando mejorar la absorción de luz del WO_3 , así como su actividad fotocatalítica [81].

Por tal motivo, en este trabajo se eligió el WO_3 como material fotocatalizador debido a su capacidad al poder absorber la luz visible, así como a la amplia gama de métodos de síntesis por los que éste puede ser preparado. En este trabajo realizaremos un estudio de las propiedades fotocatalíticas del WO_3 preparado por diferentes rutas de síntesis para utilizarlo como fotocatalizador en la degradación de colorantes orgánicos pertenecientes a diferentes familias bajo irradiación de luz visible.

1.5.- Hipótesis

El trióxido de tungsteno (WO_3) presenta una importante absorción en el espectro visible que lo puede activar para reacciones de degradación de moléculas orgánicas. Las propiedades fotocatalíticas del material pueden ser considerablemente mejoradas utilizando diversos métodos de síntesis y condiciones de reacción.

1.6.- Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nanopartículas de WO_3 por diferentes métodos de síntesis para la evaluación de su actividad fotocatalítica en la degradación de contaminantes orgánicos por acción de la luz visible.

1.6.1.- Objetivos específicos

- Preparar nanopartículas de WO_3 por tres métodos de síntesis: precipitación, acomplejamiento con urea y citrato.
- Inmovilizar WO_3 en las paredes del reactor para la realización de pruebas fotocatalíticas.
- Caracterizar las propiedades estructurales, ópticas, morfológicas y texturales de los materiales a través de las técnicas de difracción de rayos-X en polvo (DRX), espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de área superficial (BET) mediante el método BET; así como análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA) de los precursores correspondientes.
- Seleccionar un método analítico para darle seguimiento a la cinética de degradación de colorantes.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de WO_3 preparado por los diferentes métodos de síntesis en la descomposición de colorantes orgánicos.
- Determinar el grado de mineralización de los colorantes y proponer un posible mecanismo de reacción.

CAPITULO 2.- EXPERIMENTACIÓN

2.1.- Síntesis de nanopartículas de trióxido de tungsteno (WO_3)

El WO_3 presenta el fenómeno de polimorfismo, reportándose en la literatura diferentes formas de estructuras cristalinas en función de la temperatura: cúbica, triclínica, monoclínica, ortorrómbica, hexagonal, pirocloro y tetragonal. En este trabajo se preparó mediante diferentes rutas el WO_3 en su forma monoclínica, siendo ésta la estructura cristalina más estable a temperatura ambiente.

La preparación de nanopartículas de WO_3 fue realizada mediante diferentes métodos: precipitación, acomplejamiento con urea y citrato. Se utilizó como reactivo de partida para la obtención de WO_3 el paratungstato de amonio hidratado ($H_{42}N_{10}O_{42}W_{12}\cdot xH_2O$, Aldrich). A continuación se describe detalladamente cada uno de los procedimientos seguidos para la obtención de nanopartículas de WO_3 .

2.1.1.- Método de precipitación

En primera instancia se colocaron 3.30 g (0.00107 mol) de paratungstato de amonio hidratado ($H_{42}N_{10}O_{42}W_{12}\cdot xH_2O$) en un vaso de precipitado y 67 mL de agua destilada. La solución se puso en agitación y se mantuvo a una temperatura de 80°C hasta disolver completamente el paratungstato de amonio. Posteriormente se añadieron a la solución lentamente 45 mL (15 M) de ácido nítrico (HNO_3) y se mantuvo en agitación a la misma temperatura por espacio de 40 y 70 minutos, respectivamente, para observar el efecto del tiempo empleado en la formación de las nanopartículas de WO_3 .

Después de este tiempo se obtuvo un precipitado el cual se dejó en reposo durante una noche. Posteriormente el precipitado fue lavado dos veces con agua destilada. Luego el precipitado fue transferido a una cápsula para secarlo mediante un calentamiento a 100°C en una plancha eléctrica y poder homogeneizarlo en un mortero de ágata.

El precursor obtenido se colocó en un crisol de porcelana que fue transferido a un horno eléctrico para realizar tratamientos térmicos a 400, 500 y 600°C durante un periodo de tiempo de 6 horas para el primer caso y de 2 horas para los restantes tratamientos térmicos. Una vez transcurrido el tratamiento térmico el crisol de porcelana fue retirado del horno y enfriado en aire [74].

2.1.2.- Método de acomplejamiento con urea

La preparación de nanopartículas de WO_3 por el método de acomplejamiento con urea se realizó partiendo de una relación molar de 1:5 de paratungstato de amonio hidratado ($H_{42}N_{10}O_{42}W_{12} \cdot xH_2O$) y urea (NH_2CONH_2). Primero se añadieron en un vaso de precipitado 3.30 g (0.00107 mol) de paratungstato de amonio hidratado en 100 mL de ácido nítrico (HNO_3) diluido al 10 %. Posteriormente se puso en agitación la solución y se mantuvo a una temperatura de 70°C hasta disolver completamente el paratungstato de amonio hidratado.

Enseguida se añadieron 3.883 g (0.0646 mol) de urea y se continuó con agitación a la misma temperatura hasta obtener un material viscoso. El material fue transferido a una cápsula de porcelana para secarlo mediante un calentamiento a 100°C en una plancha eléctrica.

Una vez obtenido el precursor, éste fue colocado en un crisol de porcelana para posteriormente transferirlo a un horno eléctrico para realizar tratamientos térmicos a 450, 500 y 600°C durante 45 horas para el primer caso y 20 horas para los tratamientos restantes. Una vez transcurrido el tratamiento térmico el crisol de porcelana fue retirado del horno y enfriado al aire.

2.1.3.- Método del citrato

La síntesis de nanopartículas de WO_3 mediante el método del citrato se llevó a cabo en una relación molar de 1:1.5 de paratungstato de amonio hidratado ($H_{42}N_{10}O_{42}W_{12}.xH_2O$) y ácido cítrico ($C_6H_8O_7$). Se colocaron 5.50 g (0.00179 mol) de paratungstato de amonio hidratado en un vaso de precipitado y se añadieron 50 mL de ácido nítrico (HNO_3) diluido al 30%.

La solución se mantuvo en agitación a una temperatura de 70°C hasta disolver el paratungstato de amonio hidratado, posteriormente se añadieron 0.516 g (0.00269 mol) de ácido cítrico, se continuó con la agitación y se mantuvo la misma temperatura hasta obtener un material viscoso, el cual fue transferido a una cápsula de porcelana para secarlo mediante un calentamiento a 100°C en una plancha eléctrica.

Una vez obtenido el precursor, éste fue colocado en un crisol de porcelana para posteriormente transferirlo a un horno eléctrico para realizar tratamientos térmicos a 500, 600 y 700°C durante 24 horas. Transcurrido el tratamiento térmico, el crisol de porcelana fue retirado del horno y enfriado al aire.

2.2.- Inmovilización de WO_3 en las paredes del reactor

Para la inmovilización de WO_3 en las paredes del reactor se realizó una suspensión acuosa a una concentración de 196.15 g/L. Primero se añadieron en un vaso de precipitado 49.037 g (0.01602 mol) de paratungstato de amonio hidratado ($H_{42}N_{10}O_{42}W_{12}.xH_2O$) en 250 mL de agua desionizada. Se puso en agitación la solución a una temperatura de 50°C hasta disolver el paratungstato de amonio hidratado y obtener una suspensión homogénea.

Una vez preparada la suspensión, se procedió a la inmovilización de WO_3 en las paredes del reactor. Primero se preparó una solución de potasa, colocando 200 g de potasa en un litro de isopropanol, la cual se utilizó para tratar las paredes del reactor, sumergiéndolas en la solución durante 24 horas. La inmovilización en las paredes del reactor se llevó a cabo mediante la técnica de dip-coating en la suspensión de WO_3 . Una vez fijado el material en las paredes del reactor, éste fue transferido a una mufla eléctrica a 110°C durante 24 horas, para finalmente someterlo a un tratamiento térmico a 500°C en un horno eléctrico durante 24 horas adicionales. Transcurrido el tratamiento térmico, el reactor con el material inmovilizado en sus paredes fue retirado del horno y enfriado al aire.

Por otra parte, de la misma forma se realizó una suspensión de WO_3 la cual fue transferida a una cápsula de porcelana para secarla mediante un calentamiento a 100°C en una plancha eléctrica. Una vez que el material fue homogeneizado éste fue transferido a un crisol de porcelana y colocado en un horno eléctrico para realizar un tratamiento térmico a 500°C durante un periodo de tiempo de 24 horas. Transcurrido el tratamiento térmico el crisol de porcelana fue retirado del horno y enfriado al aire. Esto se realizó para poder comparar la actividad fotocatalítica de WO_3 de forma inmovilizada y en suspensión.

2.3.- Caracterización estructural de WO₃

2.3.1.- Difracción de rayos-X en polvo (DRX)

La caracterización estructural de las muestras sintetizadas se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvo, utilizando para dicho propósito un difractómetro BRUKER ADVANCED X-RAY SOLUTIONS D8 con radiación de Cu k_α (λ_{RX}= 1.5418 Å), equipado con un detector Vantec de alta velocidad y filtros de Ni.

Las mediciones se hicieron en un intervalo 2θ de 10 a 70° con un tamaño de paso de 0.05° y un tiempo de 1 segundo por cada paso. El análisis se realizó utilizando un portamuestras de acero inoxidable donde fue depositada la muestra.

2.3.2.- Determinación del tamaño de cristal

Para este propósito se utilizó la ecuación de Scherrer, la cual nos da un estimado del tamaño de cristal del material a partir del diagrama de difracción de rayos-X, evaluando la reflexión más intensa en el diagrama de difracción experimental. La ecuación de Scherrer es la siguiente:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde L, representa el tamaño de cristal promedio; K, una constante que aproximadamente es igual a la unidad; β, es el ancho del pico que presenta la reflexión más intensa; θ, la mitad de 2θ en el perfil de difracción y λ, la longitud de onda utilizada en la difracción [82].

2.4.- Propiedades térmicas de WO_3

2.4.1.- Análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA)

Se empleó de manera simultánea el análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA), con el objetivo de conocer el mecanismo de descomposición térmica del precursor de las distintas formas de preparación de las nanopartículas de WO_3 . El análisis se realizó mediante el uso de un equipo TGA-DSC-1 Mettler Toledo a una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.5.- Caracterización morfológica de WO_3

2.5.1.- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para la caracterización del tamaño de partícula de los materiales preparados por los diferentes métodos de síntesis, se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010 con un voltaje de aceleración de 200 kV. Mediante el uso de este equipo se tomaron imágenes a diferentes aumentos para observar los diferentes tamaños de partícula de los materiales. Las muestras fueron preparadas mediante una dispersión del óxido en polvo en acetona, para posteriormente depositarlo en una rejilla de cobre recubierta con colodión.

2.5.2.- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La caracterización de la morfología de los compuestos sintetizados se llevó a cabo mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando para dicho propósito un microscopio JSM JEOL 6490 LV con un voltaje de aceleración de 30 kV y un FEI Nova 200 NanoSEM.

Las muestras fueron preparadas colocando el material en polvo sobre cinta conductora de grafito, retirando el exceso de polvo con aire comprimido y posteriormente recubiertas con oro mediante el uso de un equipo Denton Vacuum Desk IV.

2.6.- Propiedades ópticas de WO_3

2.6.1.- Cálculo de la energía de banda prohibida (E_g)

Para la medición de la banda de energía prohibida se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer Precisely Lambda 35 UV/Vis con esfera de integración.

La banda de energía prohibida (E_g) de los materiales fue calculada mediante la ecuación de la energía:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde h , representa la constante de Planck (6.63×10^{-34} J-s); c , la velocidad de la luz (3×10^8 m/s²) y λ , la longitud de onda a la cual absorbe el fotocatalizador.

Las mediciones se hicieron a partir de los espectros de absorción obtenidos por reflectancia difusa mediante un espectrofotómetro UV/Vis equipado con esfera de integración. El método utilizado para obtener los espectros fue colocando la muestra en una bolsa de polietileno, para posteriormente colocarla en medio de la esfera de integración y el detector del equipo, el blanco para el análisis fue la bolsa de polietileno vacía.

Una vez obtenidos los espectros de absorción por reflectancia difusa de los materiales, mediante la extrapolación de la pendiente del gráfico de absorbancia (A) contra longitud de onda (λ) con mejor ajuste para la ordenada cero, se obtuvo la longitud de onda de mayor absorbancia de las muestras, para finalmente obtener el valor del E_g mediante la ecuación de la energía antes mencionada.

2.7.- Propiedades superficiales de WO_3

2.7.1.- Cálculo del área superficial BET

El área superficial es una propiedad importante para la caracterización de materiales fotocatalizadores, ya que un área extensa puede ser útil o incluso indispensable para alcanzar una velocidad de reacción significativa [36]. La determinación del área superficial de WO_3 se llevó a cabo mediante la técnica de BET (Brunauer Emmett Teller) utilizando un analizador de áreas Micromeritics Tristar 3000, en el cual se realizó la fisisorción con N_2 empleando celdas de 9 mm a 77°K, con un tiempo de desgasificación de 2 horas a 100°C.

2.8.- Pruebas fotocatalíticas

2.8.1.- Reactor fotocatalítico

La elección de la configuración del reactor es fundamental en las reacciones activadas fotocatalíticamente debido a que se tiene que tener una apropiada fuente de fotones y una óptima geometría del reactor para la eficiente interacción de fotones con las partículas del fotocatalizador [83].

Por tal motivo los reactores son generalmente cilíndricos con lámparas coaxialmente ubicadas en el centro y pueden ser operados principalmente de las siguientes formas:

a) El fotocatalizador puede estar inmobilizado, sobre un soporte fijo tal como fibra de vidrio, o en la pared del reactor.

b) El fotocatalizador puede estar disperso en la fase acuosa.

Se utilizaron los 2 tipos de reactores para las pruebas fotocatalíticas.

2.8.1.1.- Reactor fotocatalítico tipo Batch

El reactor tipo Batch que se utilizó (ver figura 7) para evaluar la actividad fotocatalítica de WO_3 bajo irradiación de luz visible en la degradación oxidativa de colorantes orgánicos consta de 3 secciones que se describen a continuación:

- Sección 1 (S1).- Esta sección representa la parte de enfriamiento del reactor, por donde recircula agua para mantener una temperatura de trabajo de $25^{\circ}C \pm 2$. La cantidad de agua que puede contener esta parte es de 244 mL y el flujo de recirculación de agua en esta sección es de 71 mL/seg.
- Sección 2 (S2).- Es el recipiente donde se coloca la dispersión del fotocatalizador en la disolución acuosa de la sustancia a degradar, manteniendo en todo momento una agitación durante las pruebas fotocatalíticas mediante un agitador magnético.

- Sección 3 (S3).- Es la tapa del reactor y es donde se posiciona inmersa la lámpara. Esta parte además contiene 2 orificios en la parte superior, uno de ellos se utiliza para tomar alícuotas con una pipeta durante la degradación del colorante y el otro para introducir un termómetro con el que se mida la temperatura. Además consta de un tubo, por el cual se puede introducir oxígeno.

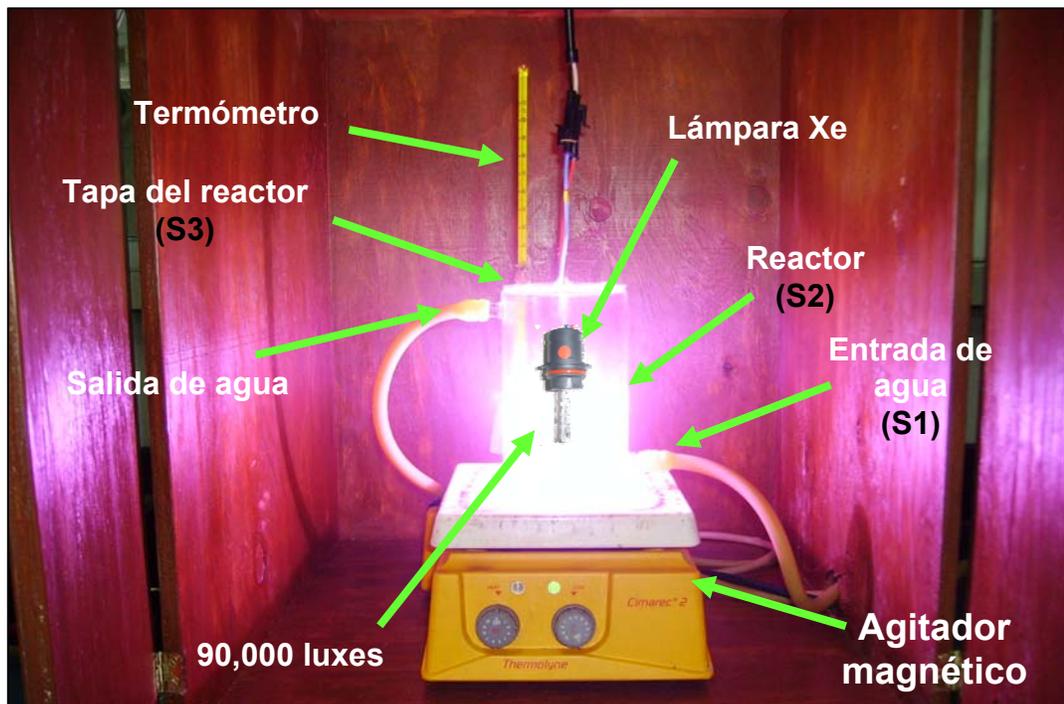


Figura 7.- Reactor fotocatalítico tipo Batch.

Se trabajó con un volumen inicial de 220 mL de una disolución del colorante a utilizar, a una concentración de 5 mg/L, 30 mg/L, 10 mg/L y 20 mg/L para rodamina B (RhB), índigo carmín (IC), naranja de metilo (NM) y rojo congo (CR), respectivamente. El volumen utilizado fue determinado considerando que la dispersión siempre estuviera irradiada por la lámpara de Xenón (Xe). En este reactor se trabajó sólo con el WO_3 en suspensión.

2.8.1.2.- Reactor fotocatalítico de flujo continuo

El reactor de flujo continuo que se utilizó (ver figura 8) para evaluar la actividad fotocatalítica de WO_3 inmovilizado en las paredes del reactor bajo irradiación de luz visible consta de 2 partes que se describen a continuación:

- Parte 1 (P1).- Es el contenedor donde se coloca la disolución acuosa de la sustancia a degradar cuando se trabaja con el fotocatalizador inmovilizado en las paredes del reactor o la dispersión del fotocatalizador en la disolución acuosa de la sustancia a degradar, manteniendo en todo momento una agitación durante las pruebas fotocatalíticas mediante un agitador magnético.
- Parte 2 (P2).- Es propiamente el reactor, el cual cuenta de 3 secciones: S1)- Donde se va a inmovilizar el fotocatalizador en las paredes del reactor, S2)- Parte donde se coloca la lámpara, S3)- Sección donde recircula la disolución acuosa de la sustancia a degradar.

En este tipo de reactor se trabajó con un volumen inicial de 1000 mL de una disolución de rodamina B con una concentración inicial de 5 mg/L. En este reactor se trabajó con el WO_3 inmovilizado y en suspensión.

2.8.2.- Curva de calibración para determinar concentración de colorantes

El seguimiento de la degradación fotocatalítica de los colorantes se realizó mediante un método colorimétrico, utilizando el máximo de absorción del colorante a utilizar, esto es $\lambda_{\text{max}} = 554, 610, 464$ y 498 nm para RhB, IC, NM y CR, respectivamente.

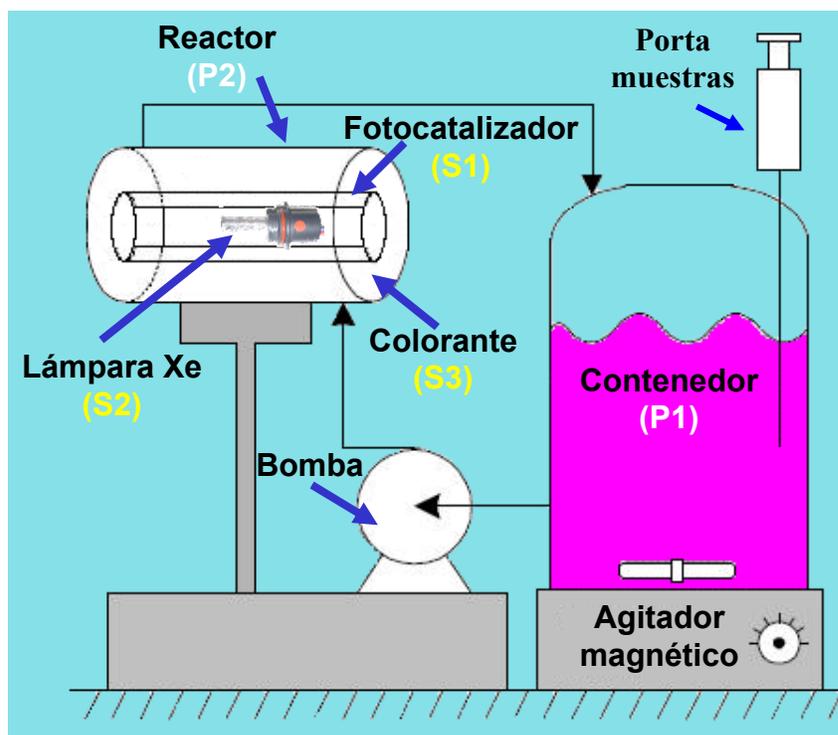


Figura 8.- Reactor fotocatalítico de flujo continuo.

Se realizó para cada colorante una curva de calibración para determinar la concentración del colorante en función de la absorbancia durante la degradación del mismo bajo irradiación de luz visible.

En un matraz de aforación de 500 mL se preparó la solución de referencia (RhB) a 100 mg/L, de la cual se tomaron alícuotas de 2, 4, 6, 8 y 10 mL, para después colocar cada una de estas cantidades en un matraz de aforación de 100 mL y aforarlas para su posterior análisis. Se siguió el mismo procedimiento para los otros 3 colorantes, sólo hubo variación en las alícuotas que se tomaron.

Para obtener la curva de calibración y el espectro de absorción de los colorantes se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer Precisely Lambda 35 UV/vis.

2.8.3.- Metodología experimental para las pruebas de fotocátalisis

2.8.3.1.- Pruebas fotocatalíticas con el fotocatalizador en suspensión

Las pruebas de fotocátalisis con el fotocatalizador en suspensión se realizaron tomando en cuenta los siguientes parámetros de referencia: la concentración inicial de la disolución del colorante fue la antes mencionada para cada caso, una relación catalizador/volumen de la disolución del colorante de 1 mg/mL (220 mg/220 mL, reactor tipo Batch y 1000 mg/1000 mL, reactor de flujo continuo), una lámpara de Xenón de 10,000 y 6,000 K con un poder de salida de 35 W con 2100 y 3200 lúmenes, respectivamente.

La metodología experimental (ver figura 9) para cada una de las pruebas de fotocátalisis son numeradas a continuación:

- 1.- Se preparó una disolución del colorante a su concentración correspondiente.
- 2.- En un vidrio de reloj se pesaron 220 mg del fotocatalizador, para posteriormente transferir el material a un vaso de precipitado.
- 3.- Se añadieron 100 mL de la disolución del colorante en el vaso de precipitado que contenía el fotocatalizador y se puso en un baño de ultrasonido durante 5 minutos con el fin de romper aglomerados.
- 4.- Posteriormente se retiró del baño de ultrasonido la dispersión, fue transferida al reactor y al vaso de precipitado se le agregaron los 120 mL restantes de la disolución del colorante para arrastrar completamente el fotocatalizador al reactor.



Figura 9.- Metodología experimental de pruebas fotocatalíticas con el fotocatalizador en suspensión.

5.- Se colocó un agitador magnético, se dejó la dispersión en agitación durante una hora en oscuridad hasta alcanzar el equilibrio de adsorción/desorción, se tomó una alícuota de 7 mL y posteriormente se procedió a encender la lámpara de Xenón y el sistema de enfriamiento del reactor para mantener una temperatura constante de $25^{\circ}\text{C} \pm 2$.

6.- Una vez encendida la lámpara de Xenón se tomaron alícuotas de 7 mL en diferentes intervalos de tiempo.

7.- Las alícuotas tomadas fueron centrifugadas durante 20 min a 4000 rpm con la finalidad de separar el fotocatalizador de la solución del colorante.

8.- Por último la disolución filtrada fue analizada por espectroscopía de UV-Vis a la longitud de onda de máxima absorción del colorante correspondiente.

Se realizaron una serie de pruebas fotocatalíticas en la degradación de colorantes orgánicos (RhB, IC, NM y CR) en disolución acuosa bajo irradiación de luz visible variando 2 parámetros experimentales: el método de síntesis de WO_3 y la temperatura de síntesis para cada uno de los métodos de preparación de WO_3 .

2.8.3.2.- Pruebas fotocatalíticas con el fotocatalizador inmovilizado en las paredes del reactor

Las pruebas de fotocatalisis con el fotocatalizador inmovilizado en el reactor de flujo continuo se realizaron tomando en cuenta los siguientes parámetros de referencia: concentración inicial de la disolución del colorante RhB= 5 mg/L, cantidad de disolución del colorante de 1 L, lámpara de Xenón de 6,000 K con un poder de salida de 35 W y 3200 lúmenes.

La metodología experimental (ver figura 10) para cada una de las pruebas de fotocatalisis son numeradas a continuación:

- 1.- Se preparó una disolución de RhB con una concentración de 5 mg/L.
- 2.- El fotocatalizador inmovilizado en las paredes del reactor fue ensamblado en el reactor de flujo continuo.
- 3.- Se añadió 1 L de agua desionizada en el contenedor del reactor.

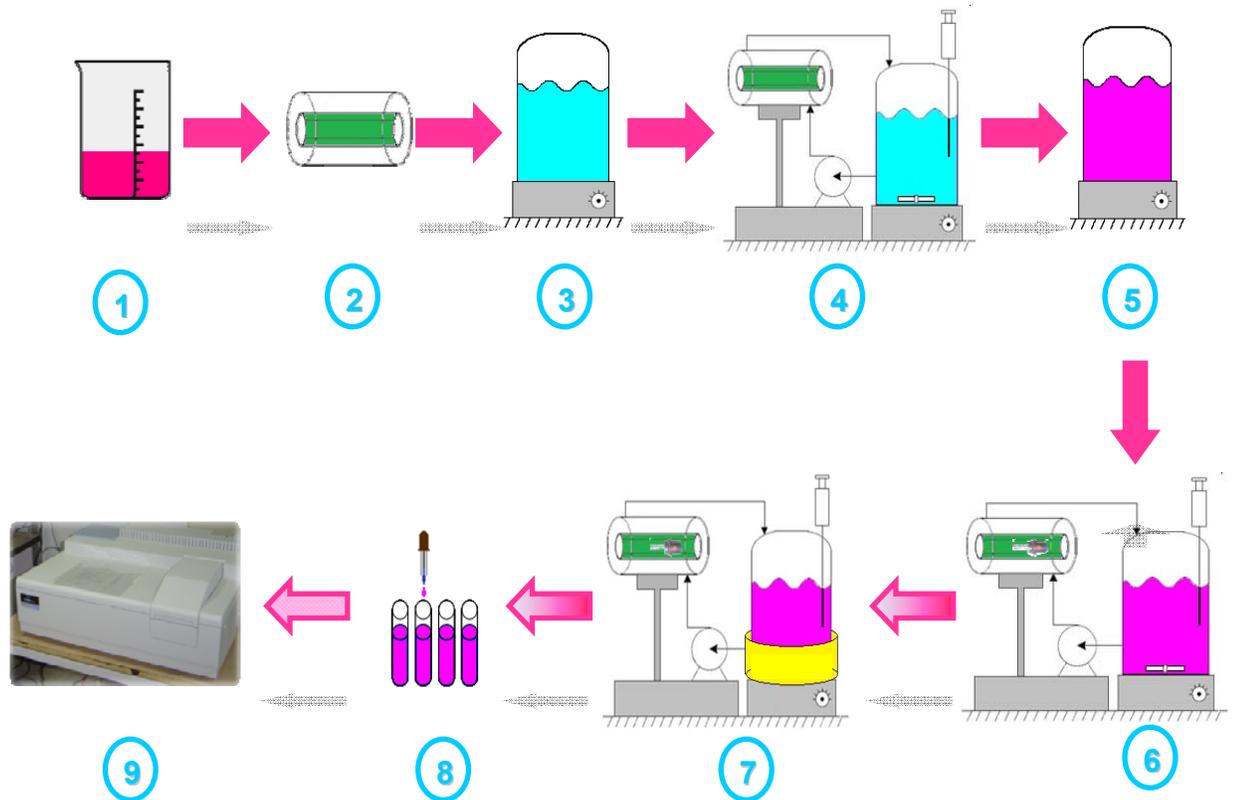


Figura 10.- Metodología experimental de pruebas fotocatalíticas con el fotocatalizador inmovilizado en las paredes del reactor.

4.- Se colocó un agitador magnético, se puso en agitación el agua desionizada durante una hora y se encendió la bomba de recirculación para arrastrar completamente todo el material que no estuviera bien fijado sobre las paredes del reactor.

5.- Se retiró el agua desionizada del contenedor del reactor y se añadió 1 L de la disolución del colorante.

6.- Posteriormente se puso en agitación la disolución y se encendieron la bomba de recirculación y la lámpara de Xenón.

7.- Se colocó el contenedor del reactor en un baño de agua como sistema de enfriamiento para mantener una temperatura constante de $25^{\circ}\text{C} \pm 2$.

8.- Una vez encendida la lámpara de Xenón se tomaron alícuotas de 7 mL en diferentes intervalos de tiempo.

9.- Por último todas las alícuotas tomadas de la disolución fueron analizadas por espectroscopía de UV-Vis a la longitud de onda de 554 nm.

2.9.- Cálculo del orden de reacción y constante de velocidad

Para evaluar los datos cinéticos obtenidos en las diferentes pruebas fotocatalíticas de degradación de colorantes bajo irradiación de luz visible, se aplicó el modelo de Langmuir-Hinshelwood para una reacción de primer orden [84].

Entonces, de acuerdo al modelo antes mencionado se tiene que:

$$-dc/dt = k'C \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde la k' es la constante de descomposición de primer orden (velocidad aparente de reacción) y C es la concentración.

Posteriormente integrando la ecuación se obtiene:

$$\ln C = \ln C_0 - k't \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde C_0 es la concentración inicial y C la concentración en un tiempo t .

El cálculo del tiempo de vida media de la reacción se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} \quad \text{Ecuación 5}$$

Para corroborar que la reacción es aplicable al modelo de Langmuir-Hinshelwood para una reacción de primer orden, se grafica el logaritmo natural de la concentración inicial sobre la concentración a un tiempo t contra diferentes intervalos de tiempo en base a la ecuación del modelo antes mencionado.

Por lo tanto, cuando se construye una gráfica a partir de los datos experimentales y se obtiene una relación lineal, tenemos una reacción de primer orden y de su pendiente se obtiene la velocidad aparente de reacción (k').

Una vez obtenido del gráfico la velocidad aparente de reacción (k), se sustituye en la ecuación 5 del tiempo de vida media, para obtener este parámetro de la reacción.

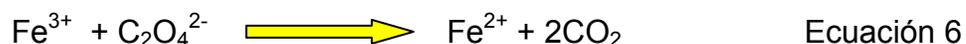
2.10.- Actinometría

2.10.1.- Curva de calibración para actinometría

La actinometría es un método útil desarrollado en el campo de la química para estimar la cantidad de fotones que son absorbidos en un sistema conocido. Consiste en el uso de un producto químico conocido y una simple reacción, con la capacidad de obtener virtualmente el número de fotones incidentes sobre un sistema.

En este trabajo se realizó una actinometría [85][86] con el objetivo de determinar el flujo de fotones (energía) que incide en el interior del reactor.

La elaboración de la curva de calibración de la actinometría se llevó a cabo monitorizando la cantidad de iones ferrosos producidos durante la reacción química a $\lambda = 510$ nm, la cual es una medida de la concentración del complejo formado con 1,10 fenantrolina a 510 nm de acuerdo a la siguiente ecuación:



Se prepararon 4 soluciones para la realización de la curva de calibración:

a) En un matraz de aforación de 100 mL se preparó una solución de sulfato de hierro II ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Aldrich), se añadieron 2.78 g (0.0099 mol) de sulfato de hierro II y posteriormente se aforó con agua destilada. Luego en un matraz de aforación de 250 mL se añadió 1 mL de la solución de sulfato de hierro II, 0.7 mL de H_2SO_4 concentrado y se aforó con agua destilada.

b) En un matraz de aforación de 250 mL se añadieron 0.7 mL de H₂SO₄ concentrado y se aforó con agua destilada, obteniendo una solución de 0.1N de H₂SO₄.

c) En un matraz de aforación de 100 mL se añadieron 0.1 g de 1,10 fenantrolina y se aforó con agua destilada.

d) Se preparó un buffer con acetato sódico (C₂H₃NaO₂·3H₂O, Aldrich), se colocaron 54.18 g (0.3981 mol) de acetato sódico y 5 mL H₂SO₄ concentrado en un matraz de aforación de 500 mL. La aforación fue realizada con agua destilada.

Para realizar la curva de calibración de la actinometría se siguió el procedimiento descrito en la tabla III en el orden correspondiente con las soluciones anteriormente descritas. Para todas las soluciones preparadas para la elaboración de la curva de calibración se añadió 1 mL de fenantrolina (véase solución c), 2.5 mL de buffer (véase solución d) y 1.5 mL de H₂O destilada, posteriormente se mezclaron todas las soluciones y después de 30 minutos en oscuridad se midió su absorbancia a $\lambda=510$ nm.

Tabla III.- Relación de soluciones preparadas para la elaboración de la curva de calibración en experimentos de actinometría.

Fe ^{II} (mM)	Fe ^{II} (mL)	0.1N H ₂ SO ₄ (mL)	30 min A ($\lambda= 510$ nm)
0	0	5.0	0.0093
0.01	0.25	4.75	0.0909
0.02	0.5	4.5	0.1958
0.03	0.75	4.25	0.3058
0.04	1.0	4.0	0.3756
0.05	1.25	3.75	0.5263
0.06	1.5	3.50	0.6342
0.07	1.75	3.25	0.7375
0.08	2.0	3.0	0.8763
0.09	2.25	2.75	0.9463
0.10	2.50	2.50	1.0496

Para obtener la curva de calibración de la actinometría se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer Precisely Lambda 35 UV/Vis.

2.10.2.- Determinación de la energía y rendimiento cuántico

Una vez realizada la curva de calibración de la actinometría se procedió a determinar el flujo de fotones (E/s) que son emitidos por la lámpara de Xenón (Xe) de 6,000 y 10,000 K. A partir de esta energía se calculó el rendimiento cuántico utilizando como fotocatalizador WO_3 en el reactor tipo Batch y de flujo continuo, respectivamente.

La determinación de la energía emitida de ambas lámparas de Xe se realizó mediante una prueba química con sulfato de hierro III monitorizando la cantidad de iones ferrosos producidos durante la reacción en base al procedimiento listado a continuación:

1.- Se preparó una solución de sulfato de hierro III en un matraz de aforación de 1 L, se añadieron 3.6745 g (0.0091 mol) de sulfato de hierro III ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Aldrich), 5.6745 g (0.0630 mol) de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) y 2.72 mL de H_2SO_4 concentrado para posteriormente aforar con agua destilada.

2.- Luego se añadió la solución al reactor, se puso en agitación y se encendió el sistema de enfriamiento.

3.- Posteriormente se encendió la lámpara de Xenón (6,000 K reactor de flujo continuo y 10,000 K reactor tipo Batch).

4.- Una vez encendida la lámpara de Xenón se tomaron alícuotas de 0.250 mL en diferentes intervalos de tiempo.

5.- Para monitorizar la reacción química de la prueba de la actinometría, se le añadieron a las alícuotas tomadas 1 mL de 1,10 fenantrolina (véase solución c, sección 2.10.1), 2.5 mL del buffer (véase solución d, sección 2.10.1), y 6.25 mL de agua destilada, se agitó todo durante 1 minuto y se dejó en reposo 30 minutos en oscuridad.

6.- Por último todas las alícuotas tomadas de la disolución fueron analizadas por espectroscopía de UV-Vis a la longitud de onda de 510 nm.

Una vez realizado este procedimiento se construyó una curva a partir de los datos experimentales graficando el tiempo de reacción en el eje de las abscisas (x) y la energía en el eje de las ordenadas (y). Una vez obtenida la curva, se calculó el coeficiente de correlación lineal (r) para determinar si los puntos experimentales durante la reacción se ajustaban a una línea recta. Por lo tanto, de los datos experimentales se obtiene una relación lineal y de su pendiente se obtiene la energía por segundo (E/s) emitida por la lámpara de Xe de 6,000 K y 10,000 K, respectivamente. Esto en base a las siguientes ecuaciones:

$$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mM}) \times D / \phi \quad \longrightarrow \quad \text{mE/L} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde D, es la cantidad de diluciones que se realizaron para el análisis, 40 veces y ϕ , es una constante, el campo cuántico que es 1.21.

Representando los mE/L contra t, obtenemos la pendiente M y de ésta los E/s como anteriormente se mencionó:

$$M = E/s \quad \text{Ecuación 8}$$

El cálculo del rendimiento cuántico de WO_3 en las diferentes formas en las que se empleó en este trabajo se realizó en base a la constante de velocidad (k') obtenida a partir de los datos cinéticos de las pruebas fotocatalíticas y la energía (E) que proporcionan ambas lámparas de Xenón (E/s) en el interior del reactor. Por lo tanto, el rendimiento cuántico ($n = \text{mol/E}$) se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$n = \frac{k'}{E} \quad \text{Ecuación 9}$$

2.11.- Determinación del grado de mineralización

2.11.1.- Análisis de carbón orgánico total (TOC)

La finalidad de este análisis fue monitorizar el grado de mineralización del colorante a diferentes intervalos de tiempos de irradiación. El análisis de TOC fue realizado mediante el uso de persulfato de potasio acidificado añadido a las muestras para su oxidación, seguido de un proceso de digestión a 105°C por 2 horas. El CO_2 generado de las muestras fue analizado mediante un método colorimétrico en un colorímetro HACH DR/890.

CAPITULO 3.- RESULTADOS

3.1.- Síntesis de nanopartículas de trióxido de tungsteno (WO₃)

La síntesis de nanopartículas de trióxido de tungsteno se llevó a cabo mediante diferentes métodos de preparación, siguiendo los procedimientos descritos en la sección 2.1. El polvo policristalino obtenido de los diferentes métodos de síntesis fue de una coloración amarillo-verdoso en todos los casos.

3.2. Caracterización estructural de las nanopartículas de WO₃

3.2.1.- Difracción de rayos-X en polvo (DRX)

Se obtuvieron los diagramas de difracción de rayos-X en polvo para corroborar la formación de WO₃ sintetizado por los diferentes métodos de síntesis: precipitación, acomplejamiento con urea y citrato.

La figura 11 muestra los diagramas de difracción de rayos-X de WO₃ sintetizado por el método de precipitación con dos distintos tiempos de agitación del precursor, 40 y 70 minutos. En ambos casos, se obtuvo la estructura cristalina monoclinica de WO₃ a 400°C. Por debajo de esta temperatura se observó que el material fue amorfo. Posteriormente se realizaron dos tratamientos térmicos por encima de 400°C, a 500 y 600°C observando de igual manera la formación del polimorfo de WO₃ en su forma monoclinica de acuerdo a la base de datos del JCPDS (No. Referencia 01-083-0950).

Se observaron algunas diferencias en los diagramas de difracción de rayos-X al incrementar la temperatura. La línea de difracción localizada a $2\theta = 23.1^\circ$ es inapreciable para las muestras obtenidas a 400°C , conforme se aumenta la temperatura aparece a 500°C y se observa mejor formada cuando las muestras son calcinadas a 600°C . Esto puede estar asociado a la presencia de material amorfo a bajas temperaturas, lo cual produce picos anchos de las líneas de difracción que pueden estar traslapados debido a su proximidad o incluso también estar asociado a un crecimiento preferencial de los cristales en alguna dirección, que hace que no sea tan apreciable ese plano cristalográfico. Caso similar fue observado en la línea de difracción localizada a $2\theta = 33.3^\circ$. Se puede concluir de estos resultados que la misma estructura cristalina fue observada para los dos tiempos de agitación del precursor a 40 y 70 minutos.

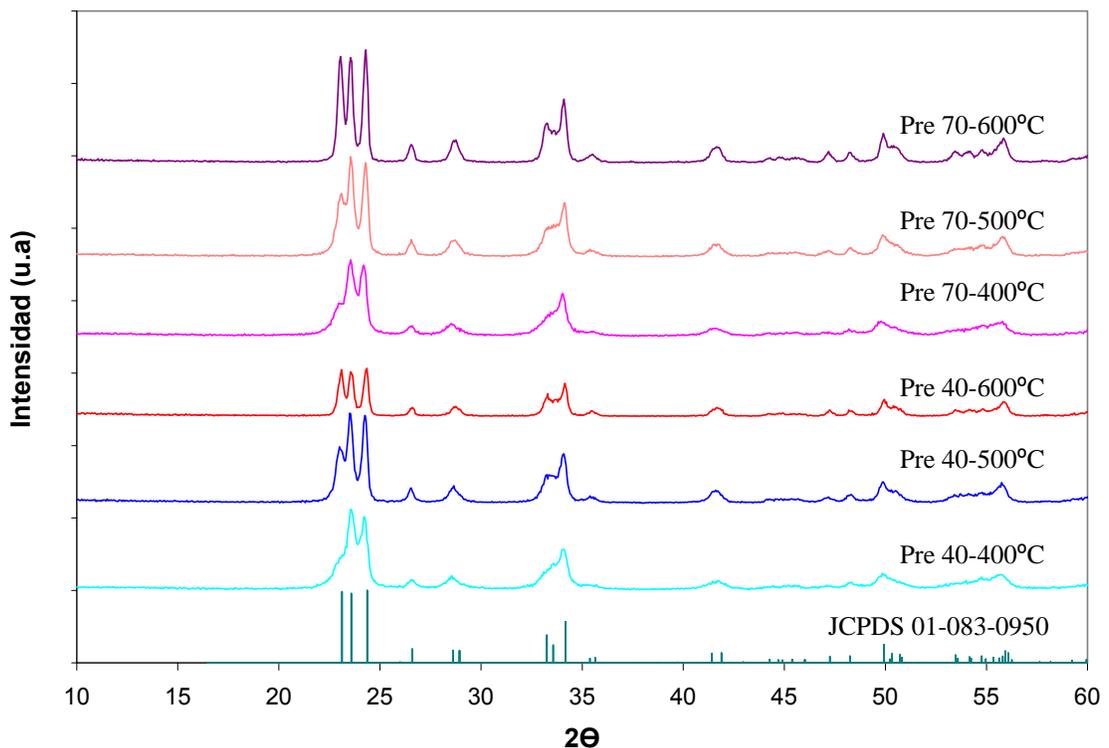


Figura 11.- Diagrama de difracción de rayos-X en polvo de WO_3 sintetizado por el método de precipitación.

La figura 12 muestra los diagramas de difracción de rayos-X de WO_3 sintetizado por el método de acomplejamiento con urea. Sólo se obtuvo la estructura cristalina de WO_3 a partir de 450°C . Por debajo de esta temperatura el material fue amorfo. Posteriormente se realizaron dos tratamientos térmicos por encima de 450°C , a 500 y 600°C , mostrando la formación del polimorfo de WO_3 en su forma monoclinica. Se observaron mínimas diferencias en los diagramas de difracción de rayos-X al incrementar la temperatura de calcinación por encima de 450°C , a 500 y 600°C .

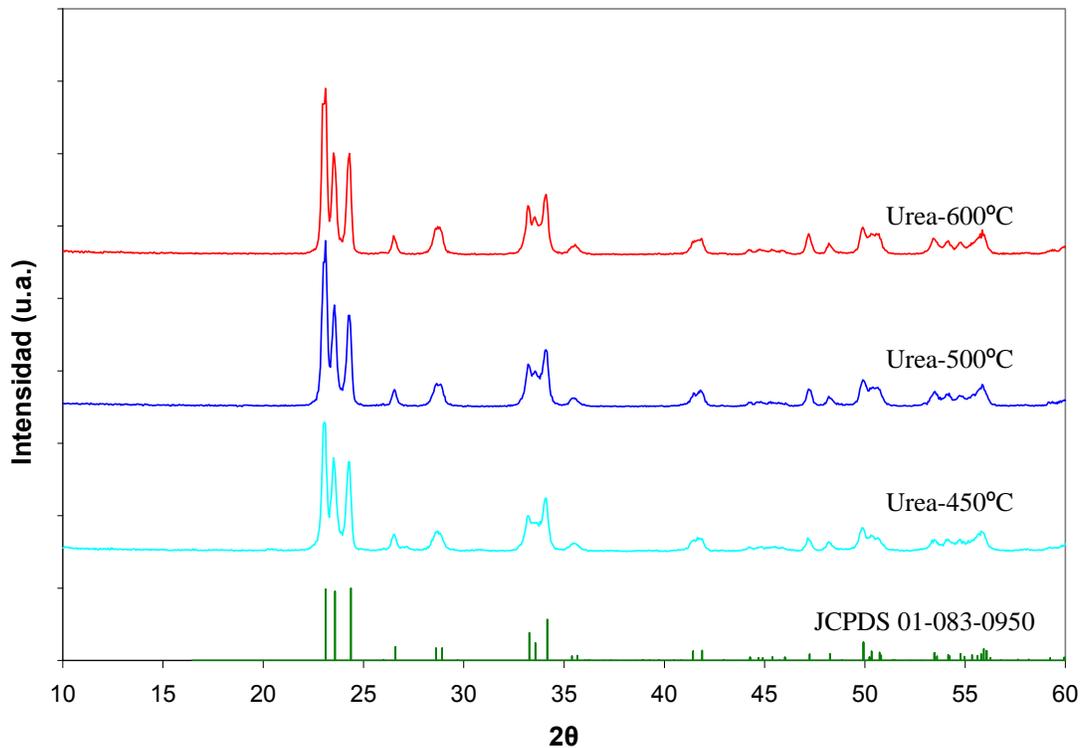


Figura 12.- Diagrama de difracción de rayos-X en polvo de WO_3 sintetizado por el método de acomplejamiento con urea.

La figura 13 muestra los diagramas de difracción de rayos-X de WO_3 sintetizado por el método del citrato, en la cual se observó la formación de la estructura cristalina monoclinica de WO_3 a partir de 500°C . Por debajo de esta temperatura el material fue amorfo. Subsecuentemente, se realizaron dos tratamientos térmicos por encima de 500°C , a 600 y 700°C , mostrando la formación del polimorfo de WO_3 en su forma monoclinica. Se observaron algunas diferencias en los diagramas de difracción de rayos-X al incrementar la temperatura. En particular, se observó que las líneas de difracción localizadas a $2\Theta = 23.1, 23.6$ y 24.3° están bien definidas en la muestra obtenida a 500°C , conforme se aumenta la temperatura son mas intensas a 600°C y mejor formadas cuando se calcinó a 700°C . Esto puede estar asociado al aumento considerable de la cristalinidad al incrementar la temperatura. Un comportamiento similar fue observado en las líneas de difracción localizadas a $2\Theta = 33.3, 33.6$ y 34.2° .

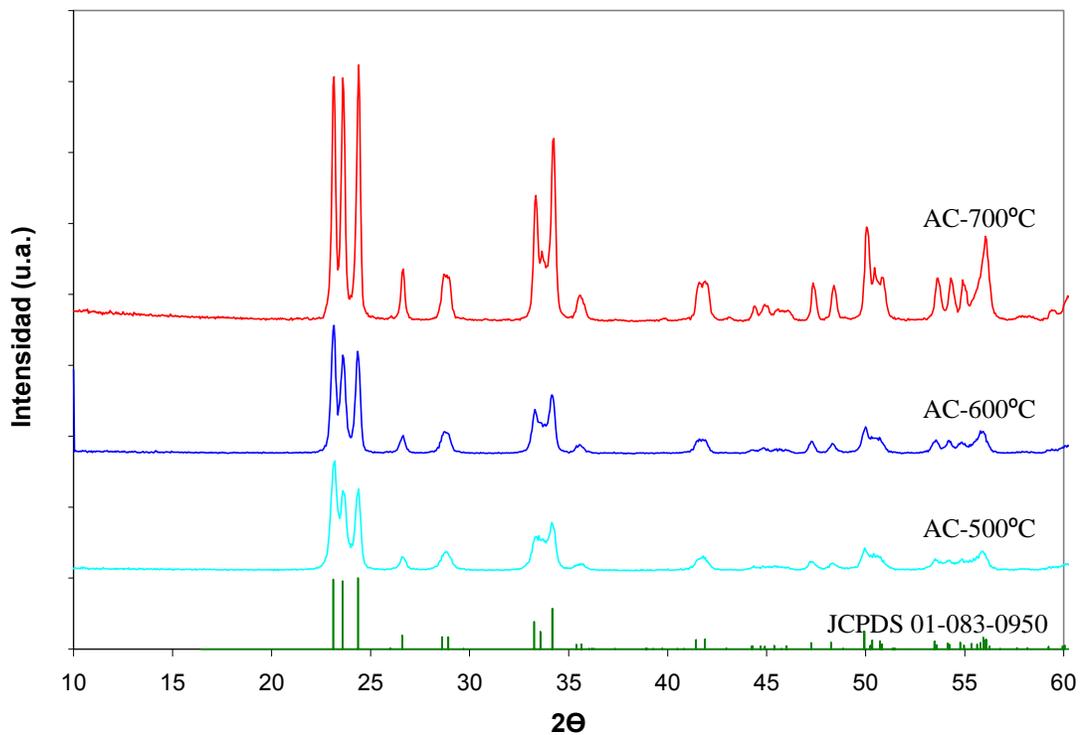


Figura 13.- Diagrama de difracción de rayos-X en polvo de WO_3 sintetizado por el método del citrato.

En base a estos resultados se puede concluir que fue posible la formación de WO_3 en su forma monoclinica sintetizado por los diferentes métodos de síntesis propuestos. Se observó en los diferentes métodos de síntesis, en base a sus diagramas de difracción de rayos-X en polvo, que la cristalinidad de las muestras fue incrementando conforme se aumentó la temperatura de calcinación, mostrando que las líneas de difracción fueron mejor definidas.

Las temperaturas de calcinación utilizadas para la obtención de WO_3 se ubicaron en el rango de los 400 a 700°C para los tres diferentes métodos de síntesis empleados, siendo a 400°C la menor temperatura a la cual se pudo obtener el WO_3 .

3.2.2.- Determinación del tamaño de cristal

El tamaño de cristal de WO_3 preparado por los diferentes métodos de síntesis fue determinado mediante los diagramas de difracción de rayos-X a partir de la ecuación de Scherrer, descrita en la sección 2.3.2.

El tamaño de cristal promedio estimado que se obtuvo para el WO_3 (ver tabla IV) fue de 17 nm, lo que indica la existencia de partículas a escala nanométrica. De igual manera, para el WO_3 comercial (99.9% Fluka) se estimó un valor de 33 nm.

Tabla IV.- Tamaño de cristal de WO₃ preparado por los diferentes métodos de síntesis.

Muestra		Tamaño de cristal (nm)	Muestra		Tamaño de cristal (nm)
WO ₃	Comercial	33	Urea	450°C	18
Precipitación	40-400°C	18		500°C	18
	40-500°C	19		600°C	17
	40-600°C	16	Cítrico	500°C	16
	70-400°C	15		600°C	19
	70-500°C	20		700°C	15
	70-600°C	17			

3.3.- Propiedades térmicas de las partículas de WO₃

3.3.1.- Análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA)

Con el objetivo de conocer el proceso de formación de WO₃ se empleó el análisis termogravimétrico y térmico diferencial, para seguir los cambios asociados a la descomposición de los precursores de los diferentes métodos de síntesis de WO₃.

La figura 14 muestra el análisis termogravimétrico de los distintos precursores de WO₃ en el intervalo de temperatura de 40-840°C. En la figura se puede apreciar una pérdida en peso experimental del 7%, 73% y 30%, para el método de precipitación, acomplejamiento con urea y citrato, respectivamente. Estos valores concuerdan con los valores teóricos esperados.

La pérdida en peso de los precursores está asociada principalmente a la eliminación de agua (H_2O), amoníaco (NH_3), dióxido nitrógeno (NO_2) y dióxido de carbono (CO_2).

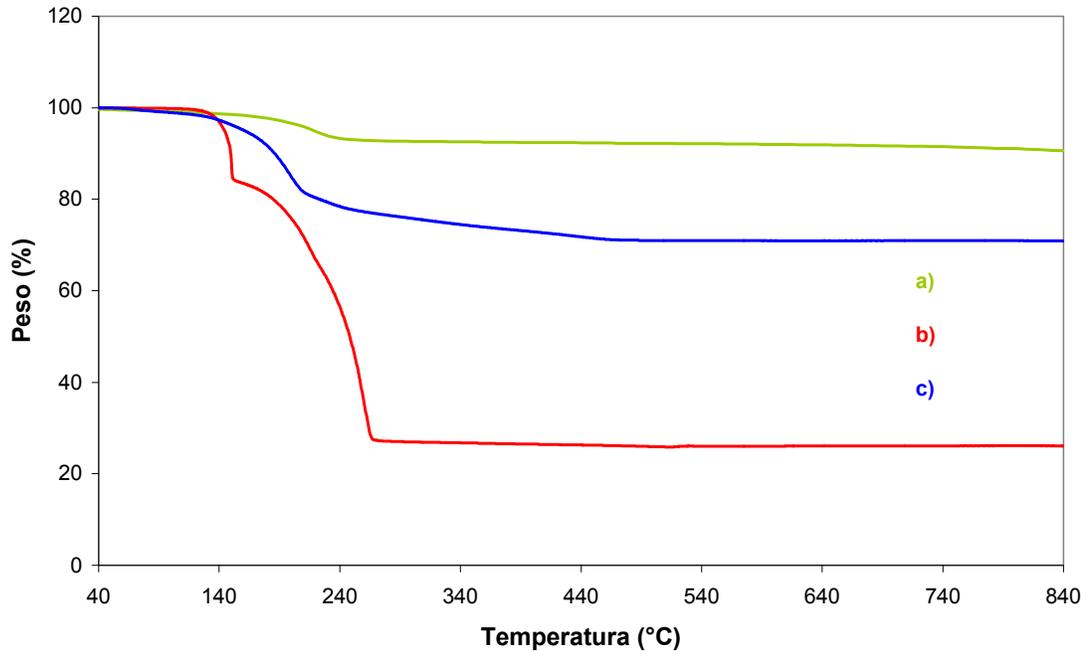


Figura 14.- Análisis TGA de los precursores usados para obtener el WO_3 por: a) precipitación, b) acomplejamiento con urea y c) citrato.

Por el análisis TGA de las muestras se puede observar que todo el material orgánico ha sido eliminado a una determinada temperatura, de acuerdo al método de síntesis.

Sin embargo, en el método de síntesis por precipitación y acomplejamiento con urea, se logró la formación de WO_3 a partir de una temperatura de calcinación de 400 y 450°C, respectivamente. Esto es debido a que el TGA sólo muestra la temperatura a la cual se pierde la totalidad de la masa de las muestras, pero no necesariamente a esta temperatura el material ha cristalizado en la estructura de WO_3 .

La figura 15 muestra el análisis térmico diferencial del precursor de WO_3 por el método de precipitación en el cual observamos un pico endotérmico a 220°C el cual está asociado a la pérdida de agua adsorbida y a sus enlaces químicos.

En la misma figura se muestra el análisis térmico diferencial del precursor obtenido por el método de acomplejamiento con urea, el cual muestra tres picos endotérmicos y un exotérmico a 140 , 260 , 530 y 150°C , respectivamente, asociados a la evaporación de agua y descomposición de la urea. Por otro lado, para el precursor del método de citrato se observó un pico endotérmico a 200°C y un exotérmico a 450°C , asociados a la evaporación de agua, descomposición de ácido cítrico y a la cristalización de la fase.

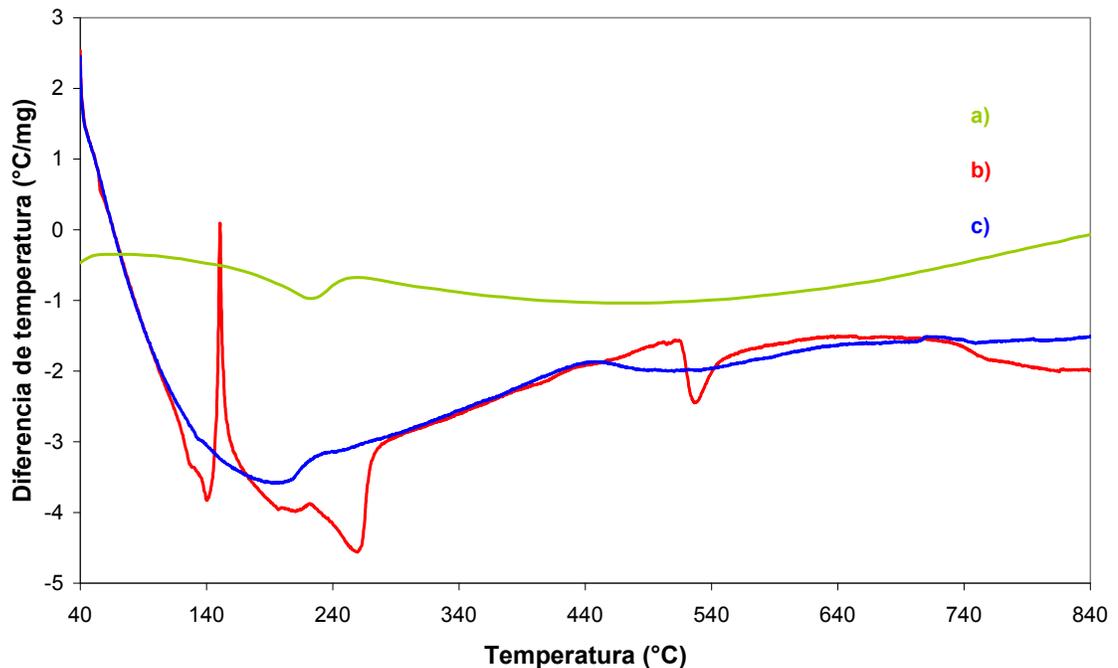


Figura 15.- Análisis DTA de los precursores usados para obtener el WO_3 por: a) el método de precipitación, b) acomplejamiento con urea y c) citrato.

3.4.- Caracterización morfológica de WO₃

3.4.1.- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El tamaño y morfología de las partículas de WO₃ preparadas por los diferentes métodos de síntesis fue analizado mediante microscopía electrónica de transmisión.

En la figura 16 se presentan imágenes de dos muestras comerciales de WO₃, una del óxido convencional y otra del óxido en forma de nanopartículas según especificaciones del producto. Las partículas de WO₃ convencional presentaron una morfología heterogénea donde se destacan formas ovaladas con tamaños promedios de 100 nm. Por otro lado, el WO₃ en forma de nanopartículas presentó un intervalo muy amplio en las dimensiones de éstas, entre 10-500 nm, con una morfología similar a la observada anteriormente en el óxido convencional.

La imagen de las partículas de WO₃ preparadas por el método de precipitación a dos distintos tiempos de agitación del precursor, 40 y 70 minutos, a diferentes tratamientos térmicos se puede observar en la figura 17 y 18, respectivamente. Cuando la solución conteniendo al precursor fue agitada por 40 minutos y posteriormente éste fue tratado térmicamente a 400°C, se observó la presencia principalmente de nanopartículas en forma de placas cuadradas, con tamaños alrededor de los 50 nm (véase figura 17a-b). Una morfología similar fue observada para las muestras calcinadas a 500°C, aunque observándose en mayor proporción la formación de partículas en forma de placas rectangulares (véase figura 17c-d).

En las muestras calcinadas a 600°C se observó un tamaño de partícula similar y una mayor heterogeneidad en la morfología que las muestras calcinadas a 500°C, observándose partículas de forma cuadradas y rectangulares (véase figura 17e-f).

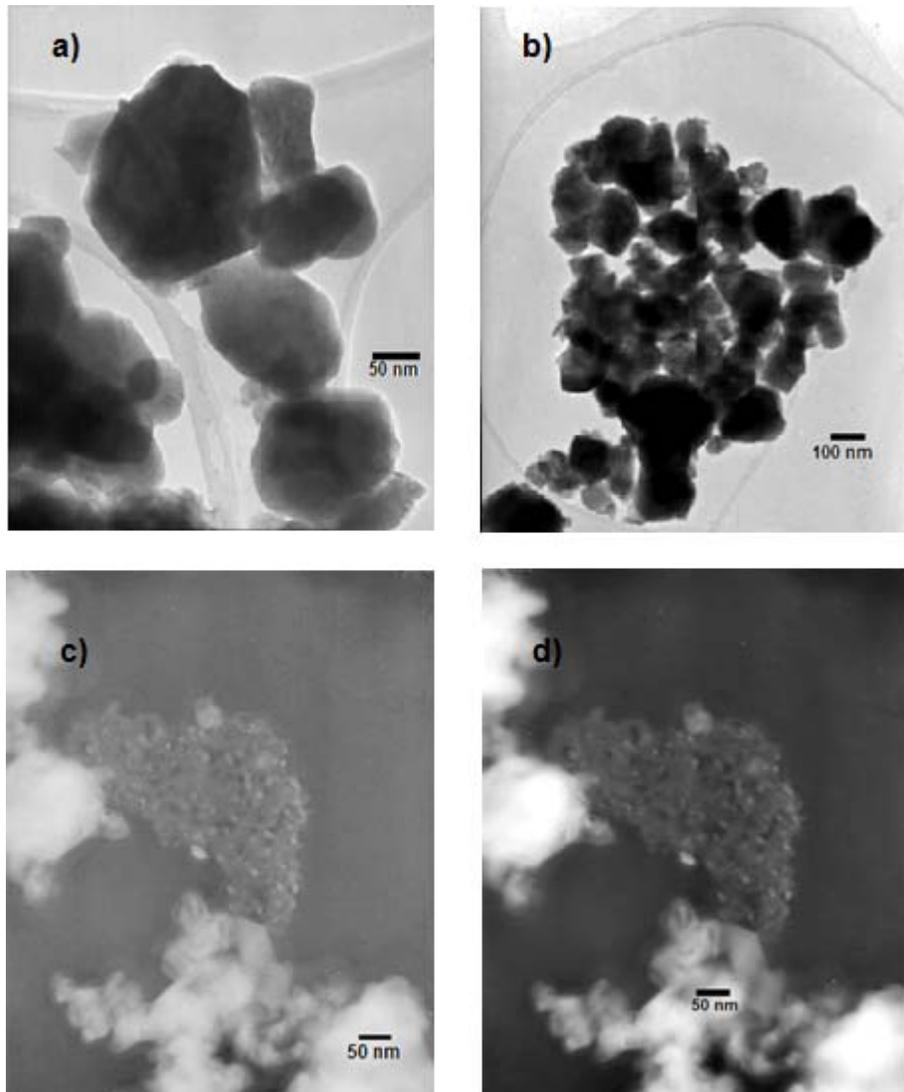


Figura 16.- Análisis de la morfología por TEM de WO_3 comercial a-b) partículas de WO_3 convencional y c-d) nanopartículas de WO_3 .

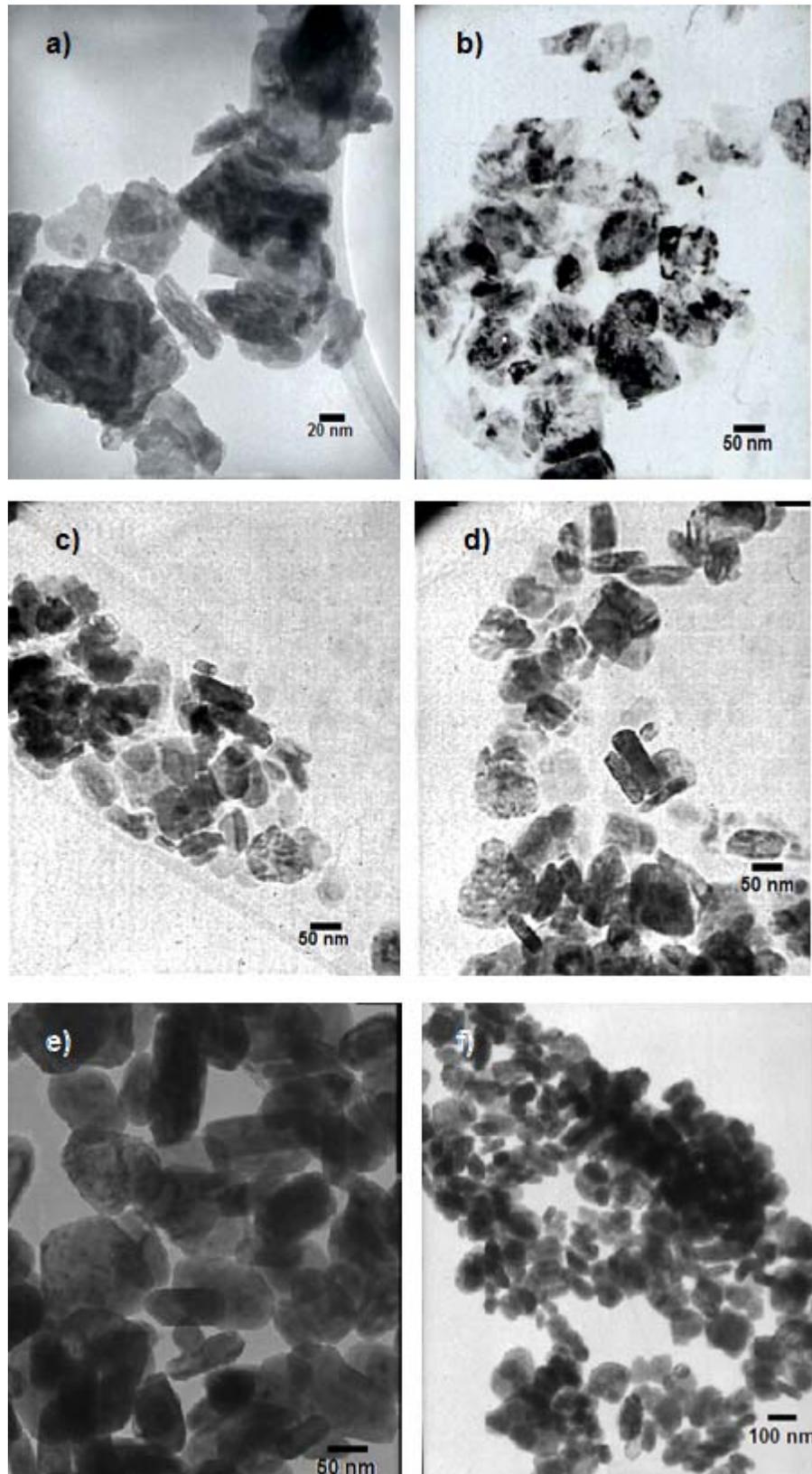


Figura 17.- Análisis de la morfología por TEM de las nanopartículas sintetizadas por precipitación a: a-b) 40 min. 400°C, c-d) 40 min. 500°C y e-f) 40min. 600°C.

Cuando la solución conteniendo al precursor fue agitada por 70 minutos y posteriormente éste fue tratado térmicamente a 400°C, se observó una gran heterogeneidad en la forma de las nanopartículas. No obstante, de acuerdo a la figura 18a-b, predomina la forma rectangular de las nanopartículas. Un cambio en morfología fue observado en las muestras calcinadas a 500°C, con respecto a la de 400°C, predominando en su mayoría partículas rectangulares de 20 x 50 nm aproximadamente (véase figura 18c-d).

En las imágenes de las muestras calcinadas a 600°C, las nanopartículas presentaron una morfología y un tamaño de partícula muy similar que las obtenidas a 500°C (véase figura 18e-f). Se puede concluir de estos resultados que la formación de las nanopartículas en forma rectangulares es favorecida por los tiempos largos de agitación del precursor y en segunda instancia por temperaturas altas de calcinación.

Las imágenes de las partículas preparadas por el método de acomplejamiento con urea a distintos tratamientos térmicos se pueden ver en la figura 19. Las muestras obtenidas a una temperatura de calcinación de 450°C presentaron en su mayoría dos formas de partículas, rectangulares y ovaladas, con tamaños de partícula alrededor de los 10 a 50 nm (véase figura 19a). Cuando el precursor fue sometido a un tratamiento térmico a 500°C se observó una morfología y tamaño de partícula similar al exhibido por las muestras calcinadas a 450°C, predominando la morfología de las partículas ovaladas (véase figura 19b-c). En las muestras calcinadas a una temperatura de 600°C se observó una mayor heterogeneidad en forma y tamaño de las nanopartículas aunque con un espesor mayor, que puede ser debido a partículas traslapadas o a que simplemente sean más gruesas, presentando una morfología similar a las muestras anteriores (véase figura 19d-e).

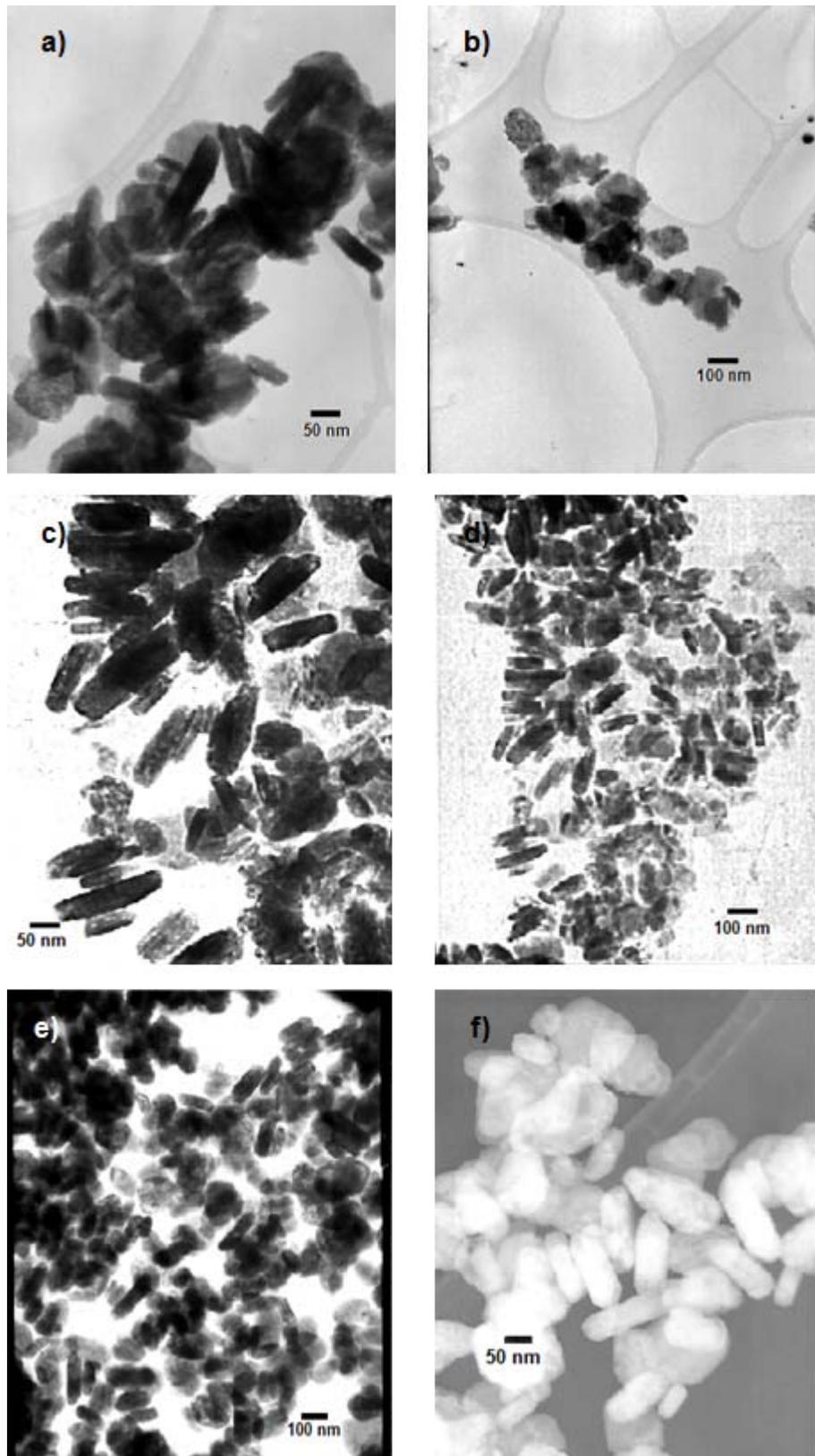


Figura 18.- Análisis de la morfología por TEM de las nanopartículas sintetizadas por precipitación a: a-b) 70 min. 400°C, c-d) 70 min. 500°C y e-f) 70min. 600°C.

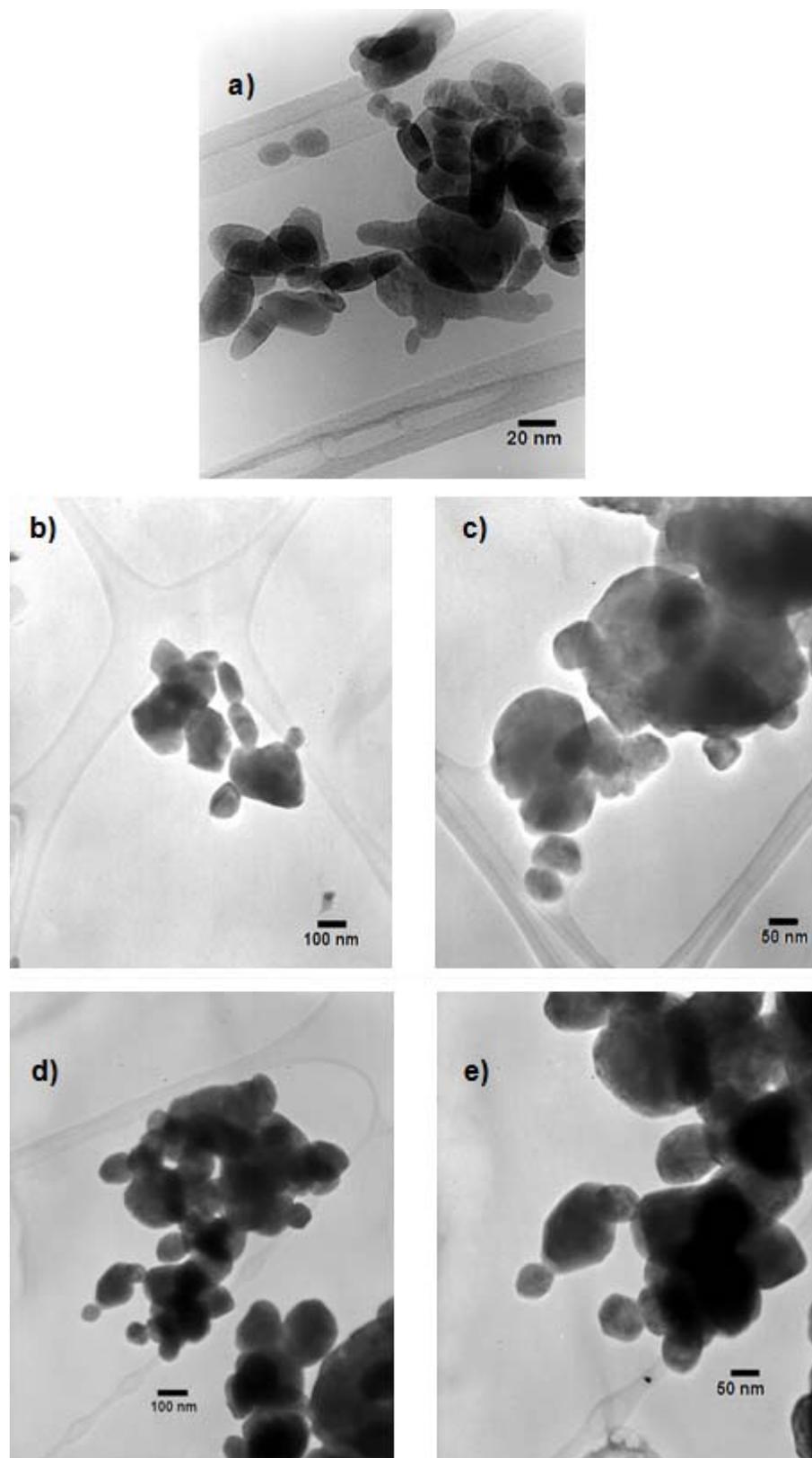


Figura 19.-Análisis de la morfología por TEM de las nanopartículas sintetizadas por el método de acomplejamiento con urea a: a) 450°C, b-c) 500°C y d-e) 600°C.

En la figura 20 se pueden observar las imágenes de las partículas obtenidas a diferentes temperaturas de calcinación por el método del citrato. Cuando el precursor fue tratado térmicamente a 500°C, se obtuvieron en su mayoría nanopartículas en forma de placas rectangulares con una gran heterogeneidad, presentando tamaños de partícula alrededor de los 50 nm, aunque también se observaron partículas en forma ovalada, pero en menor proporción como se muestra en la figura 20a-b. Un cambio en la morfología fue presentado por las muestras obtenidas a 600°C, observándose principalmente partículas en forma ovalada (véase figura 20c-d). Las imágenes de las muestras calcinadas a 700°C, presentaron una morfología muy similar a la anterior, donde predominó la morfología ovalada de las partículas (véase figura 20e-f). Se puede concluir de estos resultados que un cambio en morfología a una forma ovalada fue presentado por las nanopartículas conforme se aumentó la temperatura de calcinación.

En base a estos resultados se puede concluir que se obtuvieron diferentes morfologías de acuerdo al método de síntesis empleado para la obtención de WO_3 , se detectaron morfologías conformadas por partículas en forma cuadrada, rectangulares y ovaladas, las cuales en general incrementaron su tamaño conforme se aumento la temperatura de síntesis. Por lo que se puede decir que el tipo de método condiciona la morfología de las partículas, sin embargo, en ningún caso fue posible conseguir una morfología homogénea en todas las partículas de una muestra de WO_3 .

3.4.2.- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las partículas de WO_3 de los diferentes métodos de síntesis fue observada igualmente por la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). En la figura 21 se puede observar la morfología de los óxidos comerciales de WO_3 , en su forma convencional y en forma de nanopartículas.

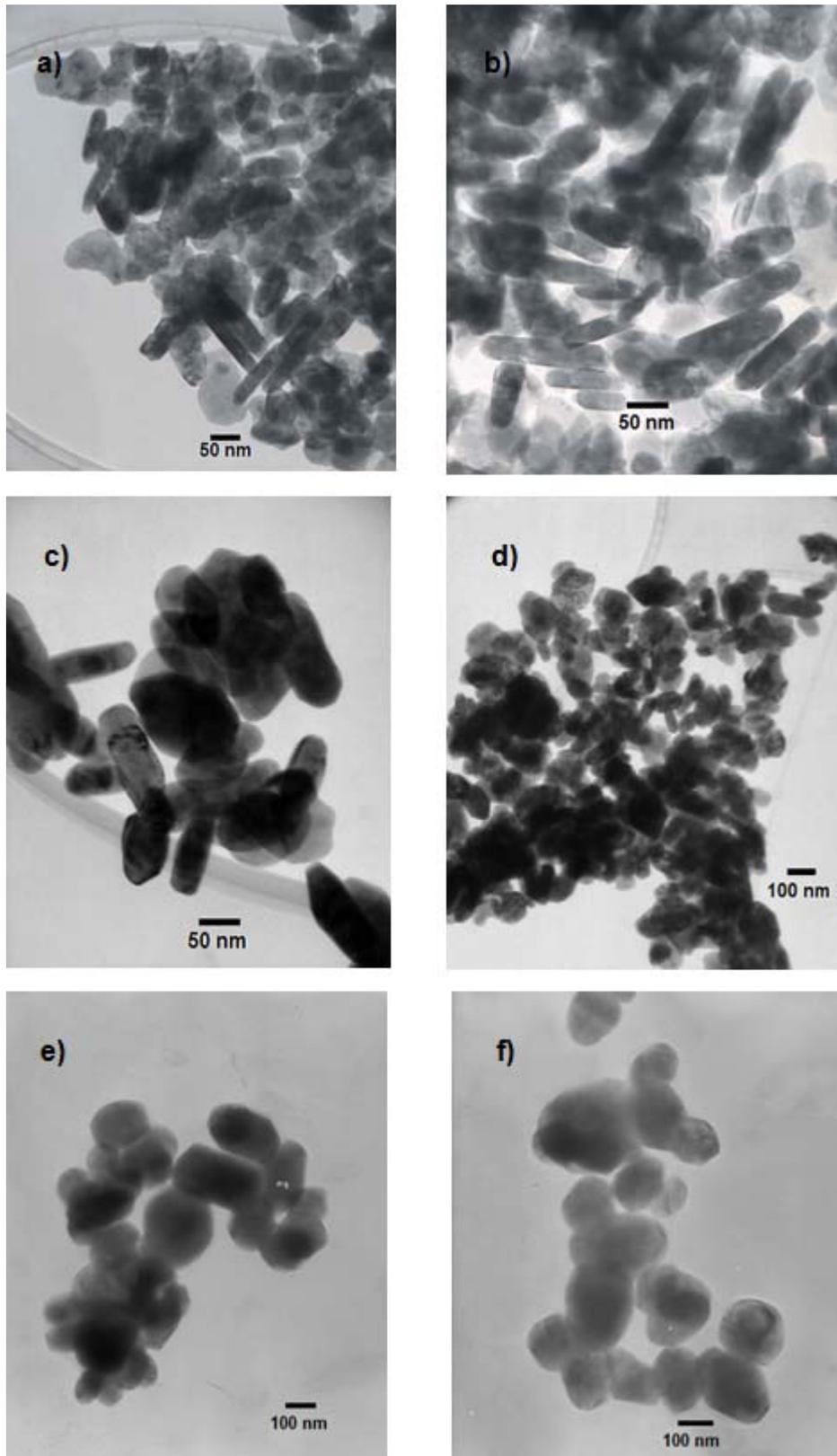


Figura 20.-Análisis de la morfología por TEM de las nanopartículas sintetizadas por el método del citrato a: a-b) 500°C, c-d) 600°C y e-f) 700°C.

Las imágenes de WO_3 convencional muestran partículas de gran tamaño, las cuales son debido a la tendencia de las partículas a formar aglomerados con dimensiones alrededor de 1 a 5 μm (véase figura 21a-b). Aunque se pueden apreciar partículas aisladas las cuales presentan un tamaño alrededor de los 100 nm. Por otra parte, el WO_3 en forma de nanopartículas presentó un tamaño de partícula en un intervalo muy amplio, alrededor de los 10-500 nm. Una morfología en forma de esferas muy definidas fue observada de manera aislada para el WO_3 en forma de nanopartículas. No obstante, también fueron observados grandes aglomerados formados por partículas de diferentes tamaños (véase figura 21c-d).

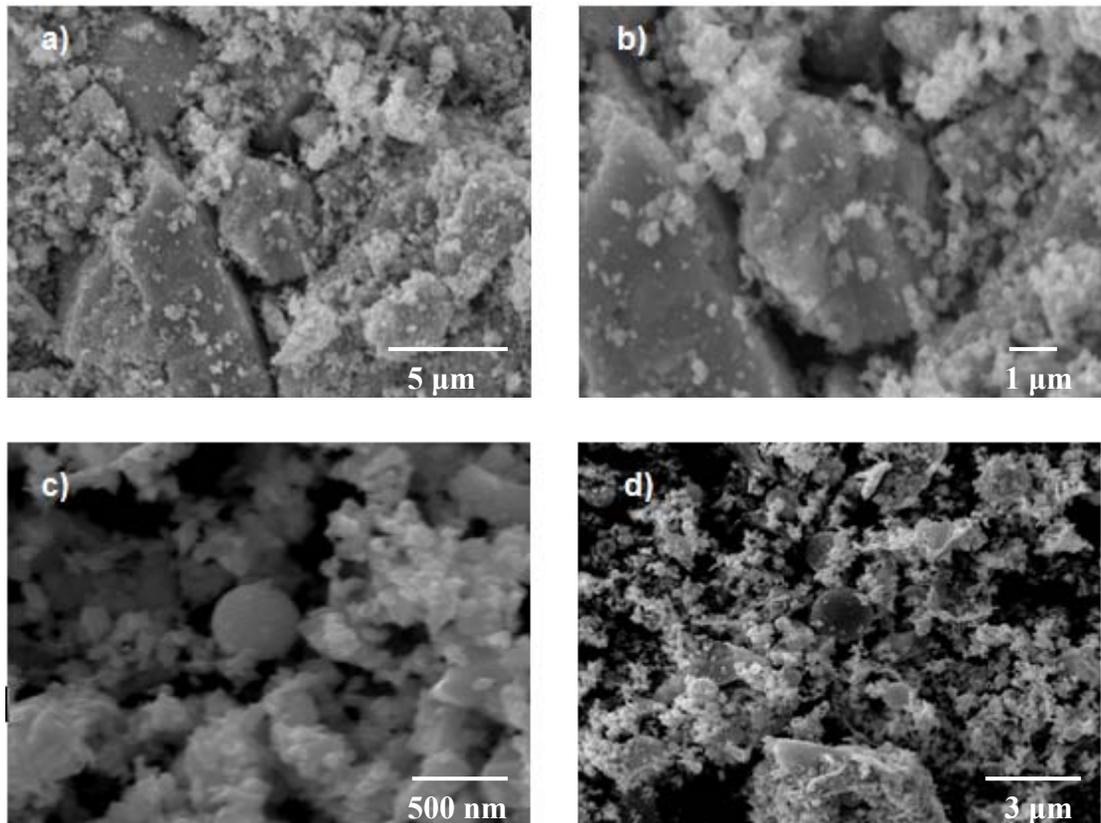


Figura 21.- Análisis de la morfología por SEM de WO_3 comercial a-b) partículas de WO_3 convencional y c-d) nanopartículas de WO_3 .

La morfología de las partículas obtenidas por el método de precipitación a los dos distintos tiempos de agitación de la solución del precursor, 40 y 70 minutos, a diferentes temperaturas de calcinación se muestra en la figura 22 y 23, respectivamente. Las partículas obtenidas a un tiempo de agitación de 40 minutos de la solución del precursor y calcinadas a 400°C presentaron grandes aglomerados con dimensiones por encima de los 100 μm (véase figura 22a-b), los cuales son formados por partículas de menor tamaño, que fueron observadas por la técnica de TEM (véase sección 3.4.1).

Una morfología similar fue observada para las muestras obtenidas a una temperatura de calcinación a 500°C, presentando aglomerados inferiores a los 100 μm (véase figura 22c-d). En las muestras calcinadas a 600°C, las partículas presentaron una menor tendencia a formar grandes aglomerados, observándose aglomerados alrededor de los 10 μm (véase figura 22e-f).

La morfología de las partículas de WO_3 obtenidas a un tiempo de agitación de 70 minutos de la solución del precursor y calcinadas a una temperatura de 400°C mostró aglomerados por encima de los 50 μm (véase figura 23a-b). Un comportamiento similar fue presentado por las muestras calcinadas a una temperatura de 500°C, mostrando aglomerados alrededor de los 10 μm (véase figura 23c-d). En las micrografías de las muestras obtenidas a una temperatura de 600°C, las nanopartículas presentaron una menor tendencia a la formación de aglomerados (véase figura 23e-f).

Se puede concluir de estos resultados, que las partículas obtenidas a un tiempo de agitación de la solución del precursor de 70 minutos y a una mayor temperatura de calcinación, presentaron una menor tendencia a la formación de aglomerados.

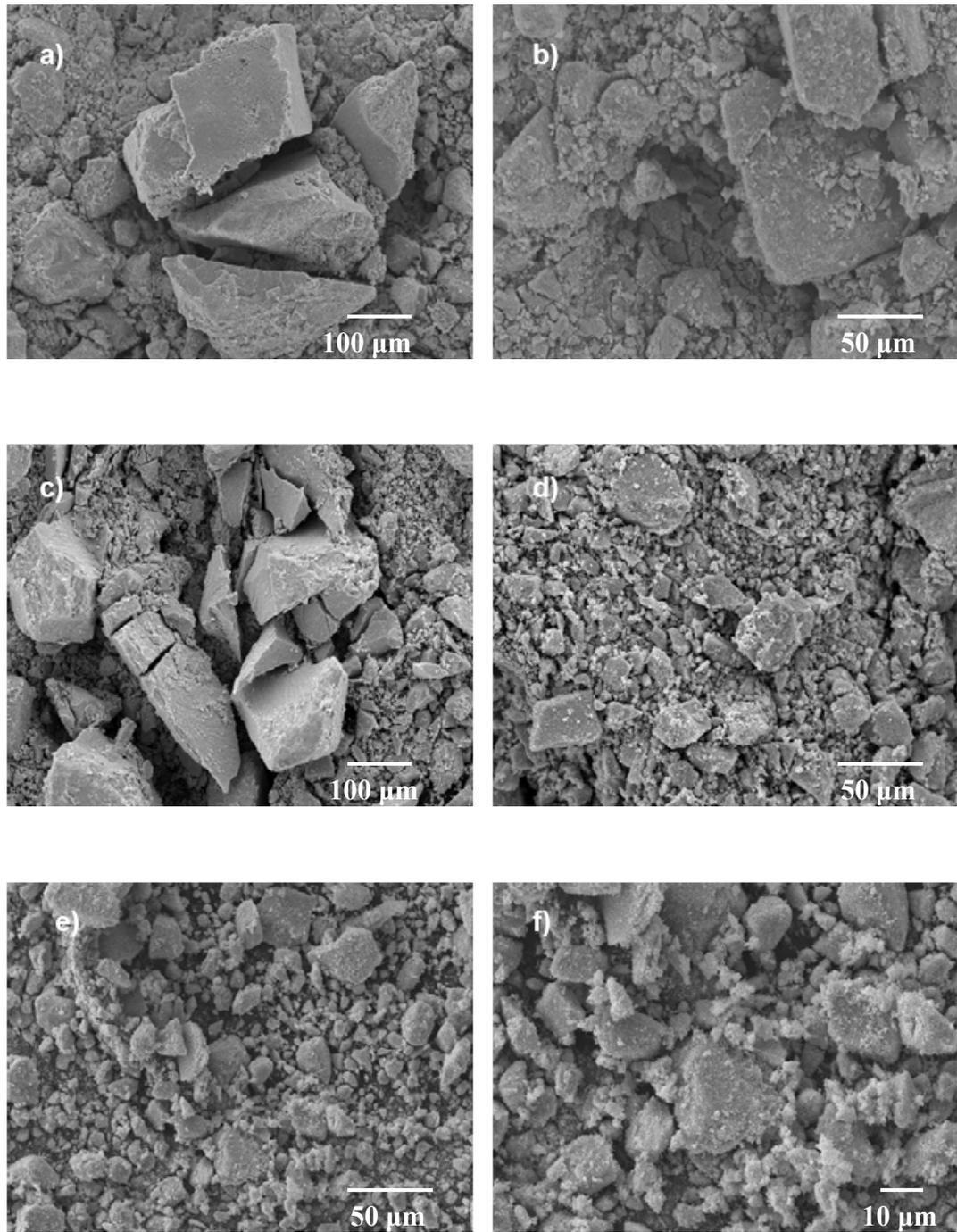


Figura 22.- Análisis de la morfología por SEM de las nanopartículas sintetizadas por precipitación a: a-b) 40 min. 400°C, c-d) 40 min. 500°C y e-f) 40min. 600°C.

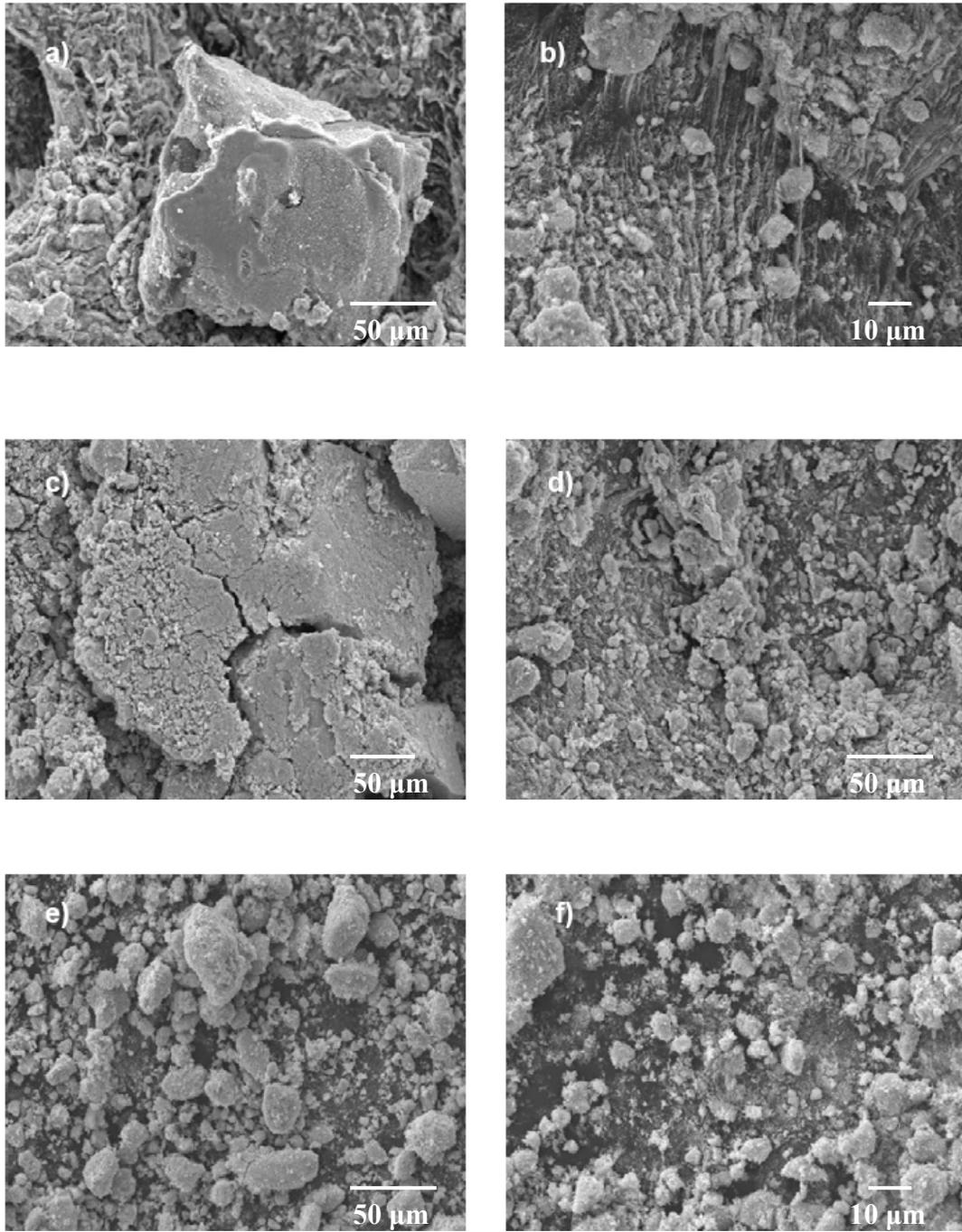


Figura 23.- Análisis de la morfología por SEM de las nanopartículas sintetizadas por precipitación a: a-b) 70 min. 400°C, c-d) 70 min. 500°C y e-f) 70min. 600°C.

La figura 24 muestra la morfología de las partículas obtenidas por el método de acomplejamiento con urea a diferentes temperaturas de calcinación para su obtención. La morfología de las partículas a una temperatura de calcinación de 450°C presentó aglomerados con dimensiones por debajo de los 500 nm. Estos aglomerados son formados por partículas de un menor tamaño, alrededor de los 20 nm (véase figura 24a-b).

Una morfología ovalada similar fue presentada por las muestras calcinadas a una temperatura de 500°C, observándose aglomerados alrededor de los 200 nm (véase figura 24c-d). Por otra parte, las muestras obtenidas a una temperatura de 600°C mostraron una tendencia a formar aglomerados de menor dimensión (véase figura 24e-f).

La morfología de las partículas preparadas por el método del citrato a diferentes tratamientos térmicos se puede apreciar en la figura 25. Las partículas obtenidas a una temperatura de calcinación de 500°C presentaron aglomerados por debajo de los 500 nm, así como la presencia de partículas aisladas (véase figura 25a-b). Las muestras que se obtuvieron a una temperatura de 600°C presentaron una morfología similar a las anteriores (véase figura 25c-d). Por otra parte, cuando el precursor fue tratado térmicamente a 700°C, las micrografías mostraron aglomerados de menor tamaño (véase figura 25e-f).

En general se puede resumir mediante el análisis por SEM que las nanopartículas de WO_3 , obtenidas por los diferentes métodos de síntesis, mostraron una tendencia a formar aglomerados de menores dimensiones al aumentar la temperatura de calcinación.

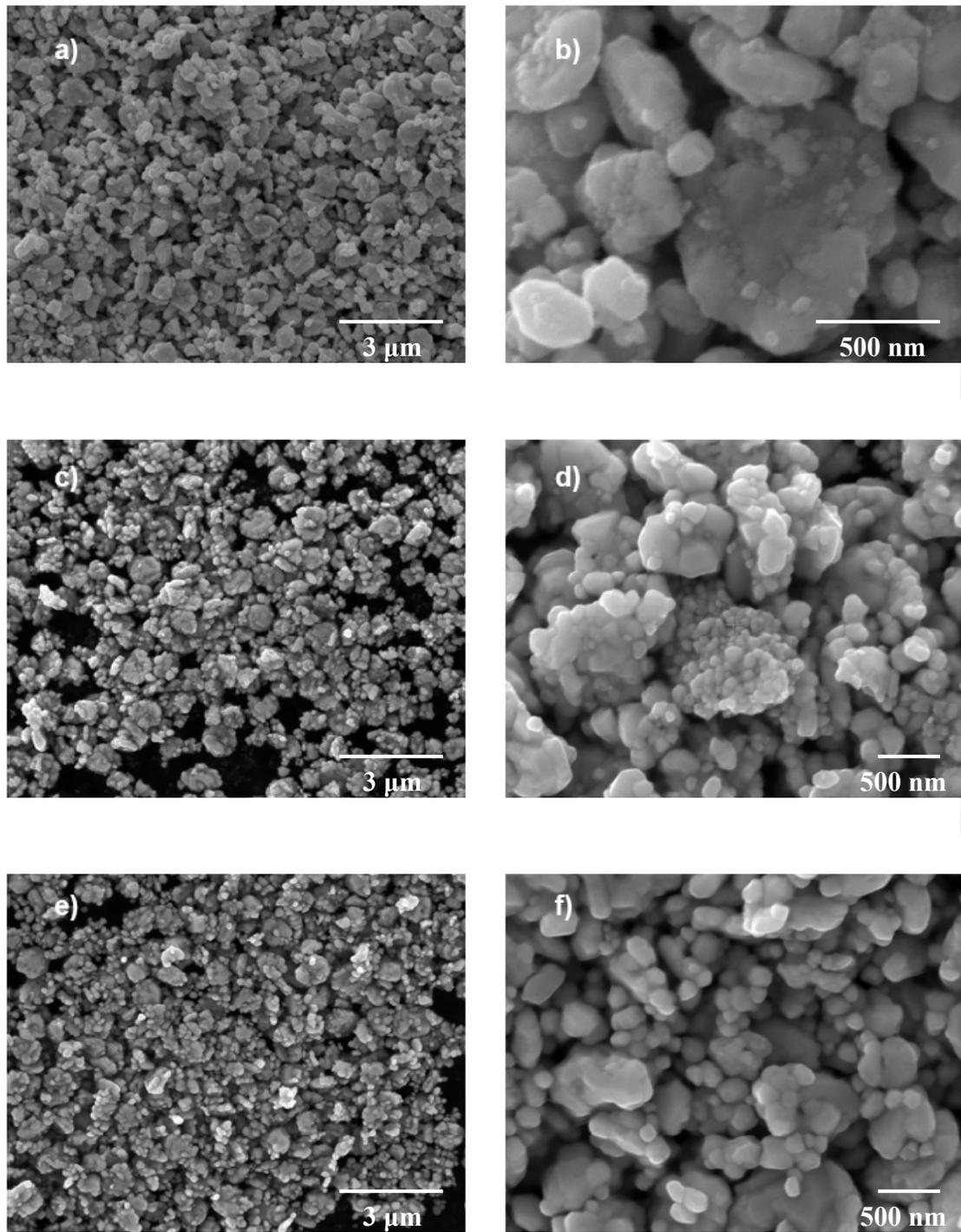


Figura 24.-Análisis de la morfología por SEM de las nanopartículas sintetizadas por el método de acomplejamiento con urea a: a-b) 450°C, c-d) 500°C y e-f) 600°C.

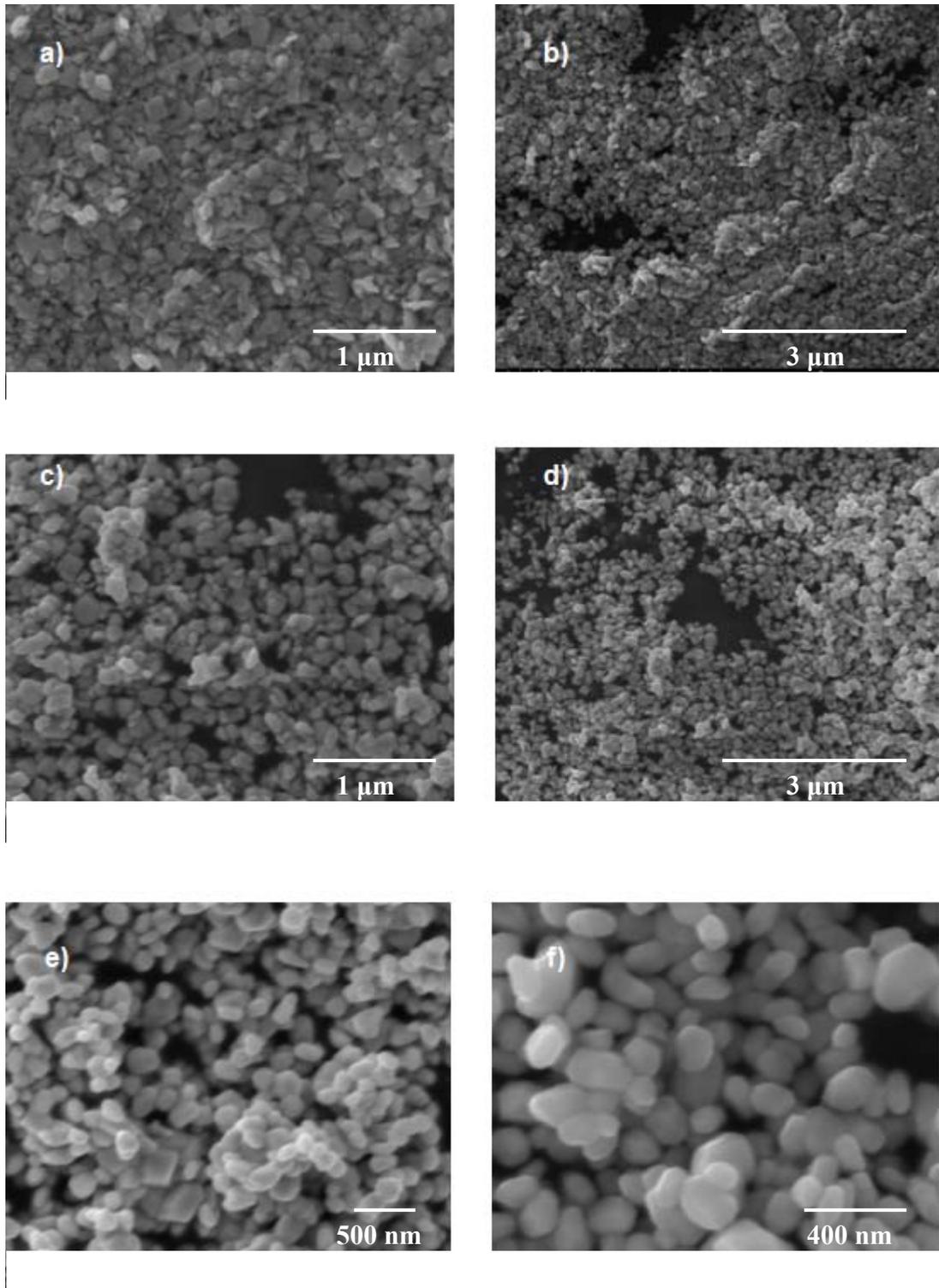


Figura 25.-Análisis de la morfología por SEM de las nanopartículas sintetizadas por el método del citrato a: a-b) 500°C, c-d) 600°C y e-f) 700°C.

3.5.- Propiedades ópticas de las partículas de WO_3

3.5.1.- Cálculo de la energía de banda prohibida (E_g)

El cálculo de la energía de banda prohibida de las nanopartículas de WO_3 se llevó a cabo mediante el método óptico de espectroscopía de absorción por reflectancia difusa. Realizando un barrido espectral de λ en la zona visible y ultravioleta fue posible determinar las regiones de absorción de las nanopartículas de WO_3 preparadas por los diferentes métodos de síntesis.

En la figura 26 se muestra el espectro de absorción de reflectancia difusa UV/Vis de WO_3 comercial, en su forma convencional y en forma de nanopartículas. Como se aprecia en la figura ambos materiales absorben por debajo de los 500 nm. Una extrapolación de la pendiente de la curva intercepta el eje de las abscisas en $\lambda = 474$ (WO_3 convencional) y 468 nm (nanopartículas de WO_3). Como se desprende del color del óxido (amarrillo-verdoso), el material absorbe en el visible, por lo que es susceptible de presentar actividad fotocatalítica en este intervalo de radiación electromagnética. Tomando como referencia la extrapolación a $A=0$ el valor de E_g calculado para el WO_3 comercial, en su forma convencional y en forma de nanopartículas fue de 2.62 y 2.65 eV, respectivamente. El E_g fue obtenido mediante el método descrito en la sección 2.6.1.

Un procedimiento similar fue seguido para determinar el valor de E_g de las nanopartículas de WO_3 sintetizadas por los diferentes métodos de preparación: precipitación (véase figura 27), acomplejamiento con urea (véase figura 28) y citrato (véase figura 29). Los E_g de las nanopartículas de WO_3 se muestran en el orden correspondiente, listados en la tabla V.

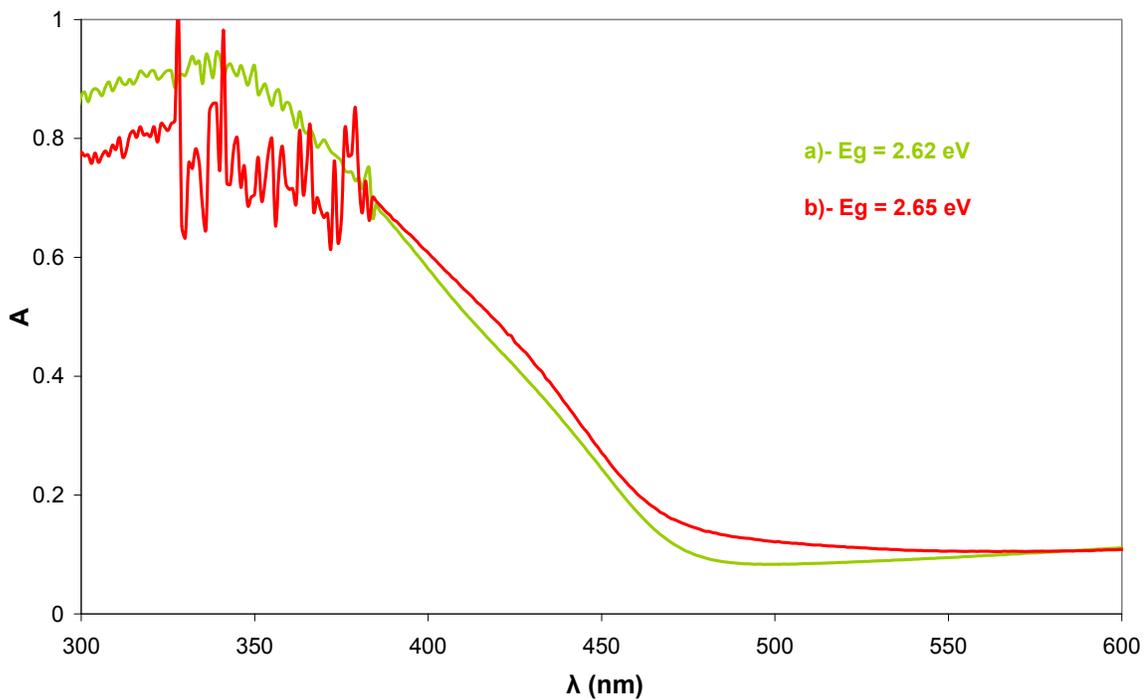


Figura 26.- Espectro de absorción de UV/Vis de WO_3 comercial: a) WO_3 convencional y b) nanopartículas de WO_3 .

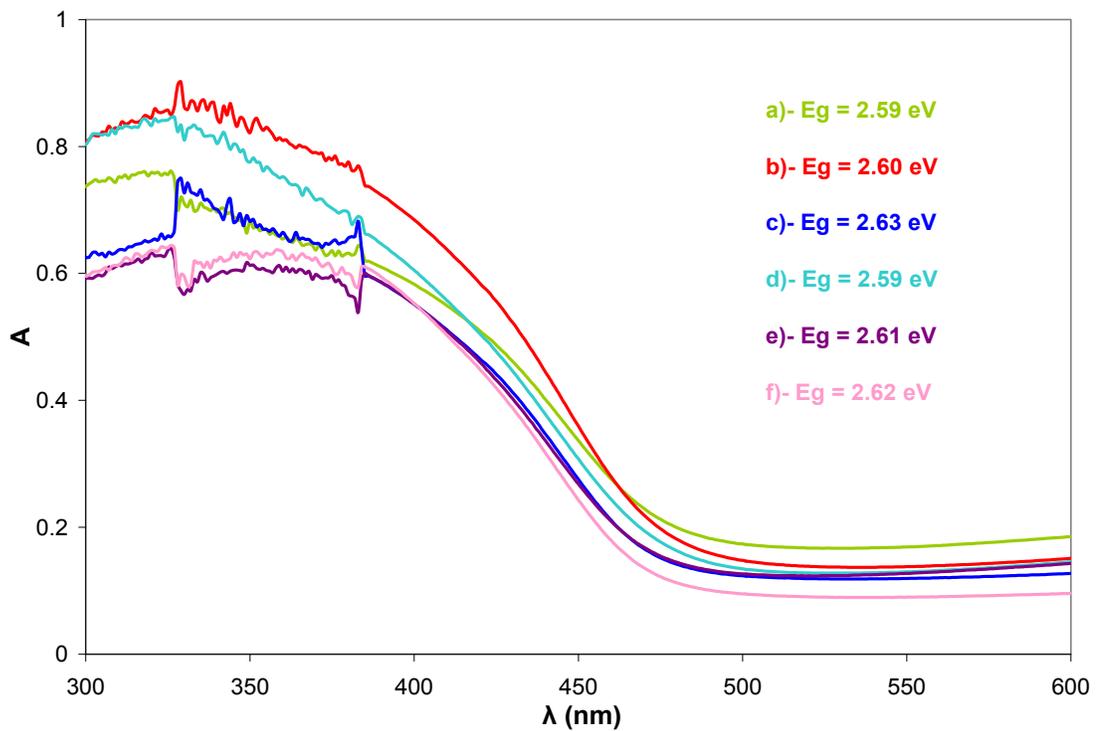


Figura 27.- Espectro de absorción de UV/Vis de las nanopartículas sintetizadas por precipitación: a) 40 min. 400°C , b) 40 min. 500°C , c) 40 min. 600°C , d) 70 min. 400°C , e) 70 min. 500°C y f) 70 min. 600°C .

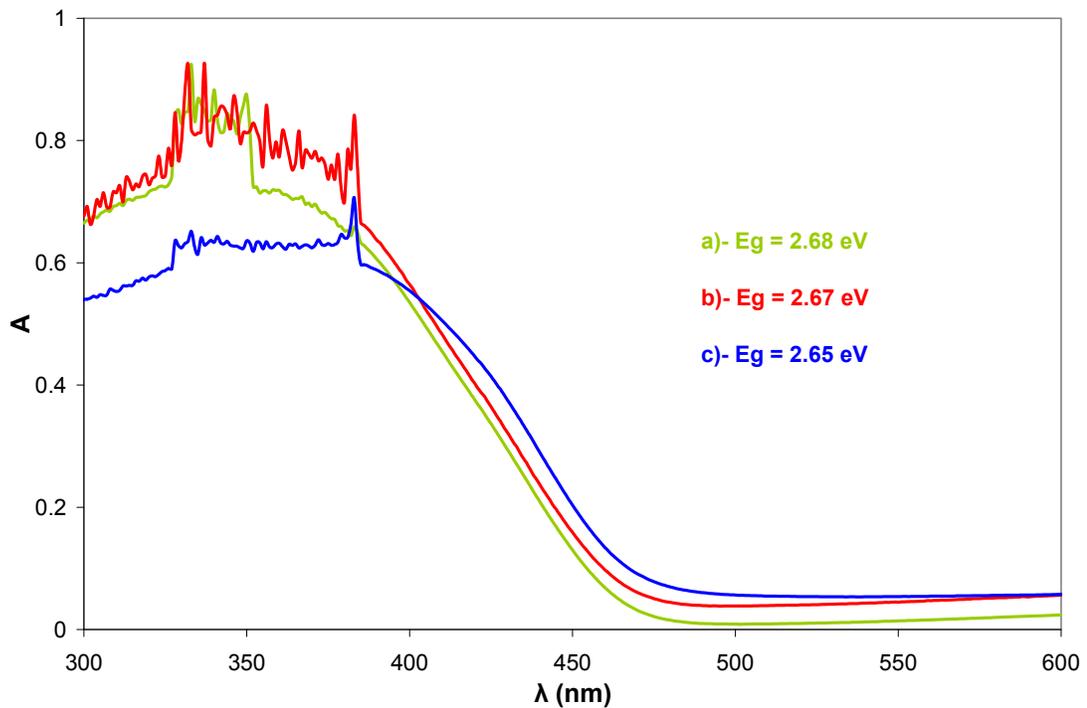


Figura 28.- Espectro de absorción de UV/Vis de las nanopartículas sintetizadas por el método de acomplejamiento con urea a: a) 450°C, b) 500°C y c) 600°C.

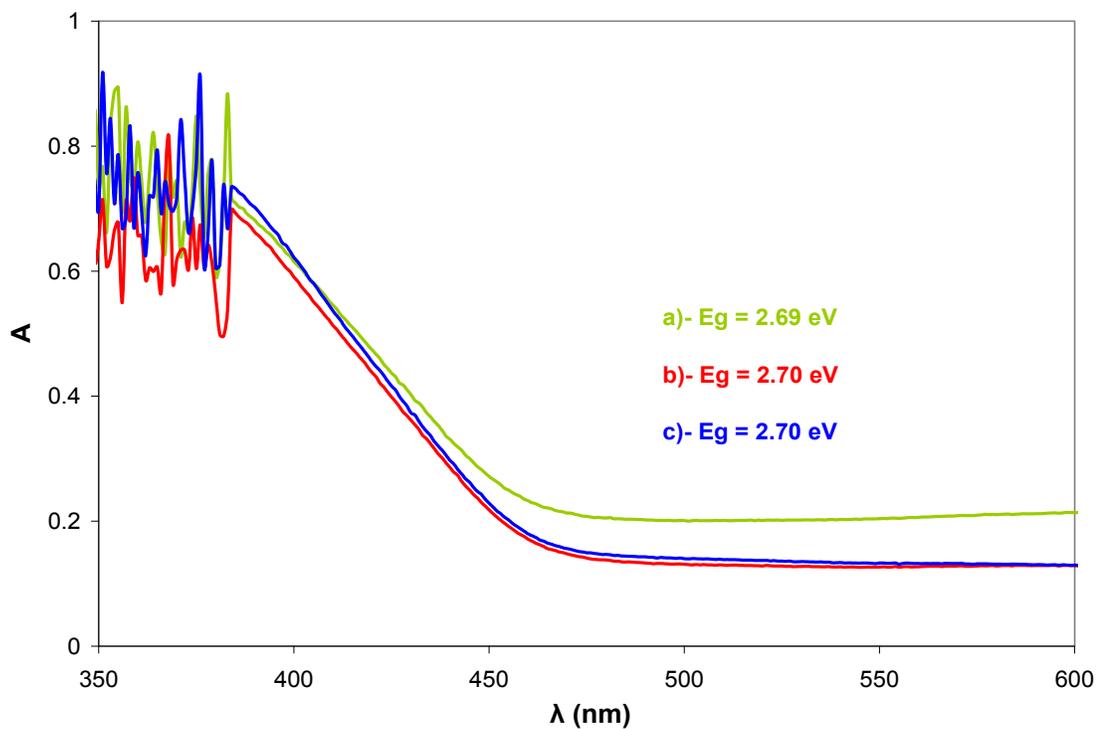


Figura 29.- Espectro de absorción de UV/Vis de las nanopartículas sintetizadas por el método del citrato a: a) 500°C, b) 600°C y c) 700°C.

Tabla V.- Valores de Eg de las nanopartículas de WO₃ obtenidas por los diferentes métodos de síntesis.

Muestra		Eg (eV)	Muestra		Eg (eV)
WO ₃	Comercial	2.62	Urea	450°C	2.68
	Nanopartículas	2.65		500°C	2.67
Precipitación	40-400°C	2.59		600°C	2.65
	40-500°C	2.60	Cítrico	500°C	2.69
	40-600°C	2.63		600C	2.70
	70-400°C	2.59		700°C	2.70
	70-500°C	2.61			
	70-600°C	2.62			

Realizando una comparación del Eg obtenido experimentalmente con el reportado en la literatura de 2.4-2.8 eV [59], 2.5 eV [60] y 2.8 eV [61], podemos decir que el Eg experimental de los distintos WO₃ sintetizados se encuentran en el intervalo reportado en literatura.

3.6.- Propiedades superficiales de las partículas de WO₃

3.6.1.- Cálculo del área superficial BET

El procedimiento que se llevó a cabo para el cálculo del área superficial BET de las nanopartículas sintetizadas por los diferentes métodos de preparación de WO₃ se describió en la sección 2.7.1. En la tabla VI se muestran los valores de área superficial BET de las nanopartículas de WO₃.

Tabla VI.- Área superficial BET de las nanopartículas de WO₃ obtenidas por los diferentes métodos de síntesis.

Muestra		Área BET (m ² /g)	Muestra		Área BET (m ² /g)
WO ₃	Comercial	3.32	Urea	450°C	10.43
	Nanopartículas	7.89		500°C	8.97
Precipitación	40-400°C	74.96		600°C	3.15
	40-500°C	9.98	Cítrico	500°C	11.24
	40-600°C	8.63		600C	6.80
	70-400°C	16.45		700°C	1.93
	70-500°C	11.90			
	70-600°C	6.93			

Los resultados obtenidos del área superficial de las nanopartículas de WO₃ sintetizadas por los diferentes métodos de preparación mostraron una concordancia conforme a los diferentes tratamientos térmicos que se realizaron para su obtención. Conforme se aumentó la temperatura de calcinación de las muestras, el área superficial BET fue disminuyendo como se puede observar en la tabla VI. La temperatura tiene un efecto sobre el área superficial y cristalinidad de los materiales. Al incrementar la temperatura de síntesis, el área superficial de las muestras disminuye debido al crecimiento de sus partículas pero su cristalinidad aumenta como se observó anteriormente por DRX.

En general se puede decir que los valores obtenidos de área superficial BET por los diferentes métodos de síntesis de WO₃ son relativamente bajos en comparación con TiO₂-P25, a excepción de la muestra preparada por precipitación (40 min 400°C), debido a que el P25 tiene un área superficial BET de 50 m²/g y es uno de los mejores materiales en aplicaciones en fotocatalisis, pero con la limitante de que sólo puede ser activado por luz UV [87].

3.7.- Pruebas fotocatalíticas

3.7.1.- Curva de calibración de colorantes

Antes de realizar la curva de calibración de cada uno de los colorantes empleados en las pruebas fotocatalíticas, se obtuvieron los espectros de UV/Vis de la disolución de los distintos colorantes utilizados. En cada caso, la concentración empleada fue la utilizada en los experimentos de fotocatalisis, esto es, 5, 30, 10 y 20 mg/L para rodamina B (RhB), índigo carmín (IC), naranja de metilo (NM) y rojo congo (CR), respectivamente, para poder determinar su longitud de onda de máxima absorción. Este valor pudo ser ubicado en 554, 610, 464 y 498 nm para RhB, IC, NM y CR, respectivamente, como se puede apreciar en la figura 30. También se puede observar en la misma figura que la máxima absorbancia de los colorantes se encuentra alrededor de 1, por tal motivo, la elección de las concentraciones en las pruebas fotocatalíticas.

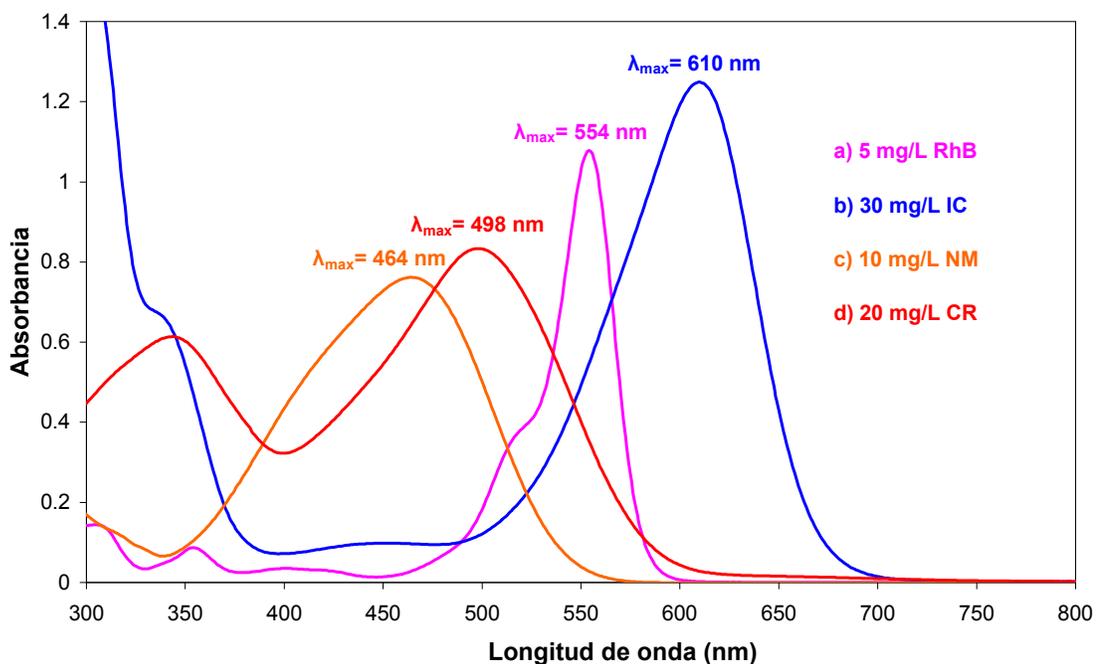


Figura 30.- Espectro de UV/Vis de: a) disolución acuosa de rodamina B a 5 mg/L, b) disolución acuosa de índigo carmín a 30 mg/L, c) disolución acuosa de naranja de metilo a 10 mg/L y d) disolución acuosa de rojo congo a 20 mg/L.

Una vez determinada la longitud de onda de máxima absorción de los colorantes orgánicos se realizó la curva de calibración para el análisis de las disoluciones acuosas de RhB, IC, NM y CR. La curva de calibración se realizó a la longitud de onda (λ) de máxima absorción de cada colorante orgánico. A través de la curva de calibración de la figura 31, se determinó la concentración de rodamina B, índigo carmín, naranja de metilo y rojo congo durante el proceso de degradación de cada uno de los colorantes bajo irradiación de luz visible.

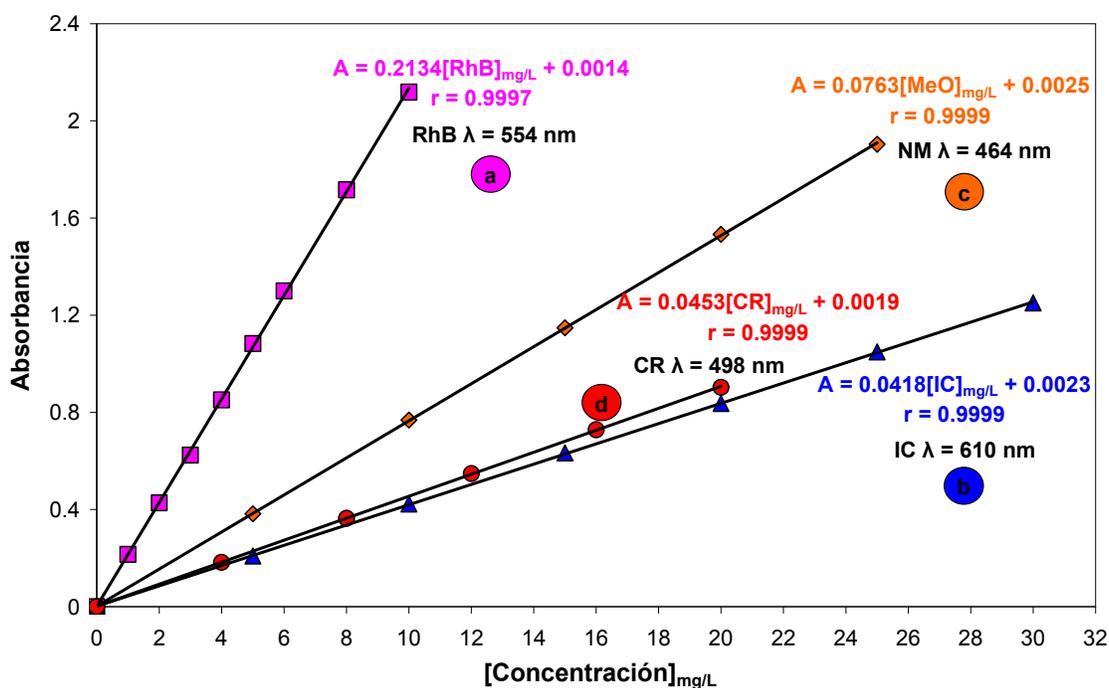


Figura 31.- Curva de calibración de: a) RhB a $\lambda = 554$ nm, b) IC a $\lambda = 610$ nm, c) NM a $\lambda = 464$ nm y d) CR a $\lambda = 498$ nm.

La curva de calibración para cada colorante se obtuvo graficando su concentración (estándares de concentración conocidos) en el eje de las abscisas (x) y la absorbancia en el eje de las ordenadas (y).

Una vez obtenida la curva de calibración de cada uno de los colorantes se calculó el coeficiente de correlación lineal (r) para determinar si los puntos experimentales de los estándares de concentración contra absorbancia se ajustaban a una línea recta. Se observó un excelente coeficiente de correlación lineal para cada uno de los colorantes en el intervalo de concentraciones de 0-10, 0-30, 0-25 y 0-20 mg/L para rodamina B, índigo carmín, naranja de metilo y rojo congo, respectivamente (véase figura 31).

Por último se obtuvo la recta de regresión lineal de los datos obtenidos en la curva de calibración para cada uno de los colorantes para determinar la ecuación de la recta (pendiente y ordenada de la recta). La ecuación de la recta obtenida se utilizó para obtener los valores de concentración de las disoluciones de los colorantes. Obsérvese en la figura 31 la alta absorbancia de la disolución acuosa de algunos de los colorantes ($A > 1$), lo que dificulta el trabajar a concentraciones superiores sin la utilización de diluciones sucesivas, por lo que se decidió trabajar con las concentraciones señaladas previamente para cada colorante.

3.7.2.- Fotólisis de los colorantes en disolución acuosa en reactor tipo Batch y flujo continuo

Para observar el efecto aislado de la radiación emitida por la lámpara de Xenón (Xe) de 10,000 K (reactor tipo Batch) y 6,000 K (reactor flujo continuo) en las disoluciones acuosas de los diferentes colorantes empleados en las pruebas fotocatalíticas, se procedió a realizar un experimento en ausencia del fotocatalizador.

La figura 32 muestra la estabilidad de una disolución de RhB, IC, NM y CR a las concentraciones de trabajo en cada caso, luego de ser irradiada hasta por 300 minutos. En base a lo anterior, podemos descartar el fenómeno de fotólisis de cada uno de los colorantes utilizados en las condiciones experimentales en el reactor tipo Batch.

Por otro lado, un comportamiento similar fue observado en el reactor de flujo continuo utilizando una disolución de RhB a una concentración inicial de 5mg/L luego de ser irradiada hasta por 240 minutos (véase figura 33).

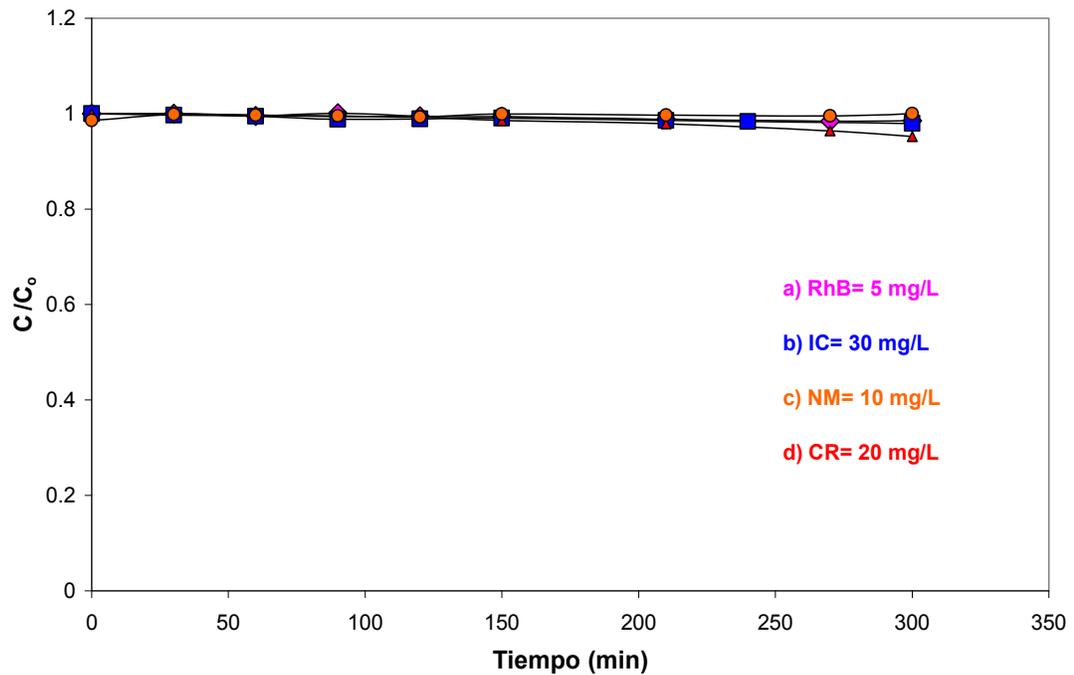


Figura 32.- Estabilidad de una disolución de concentración inicial de: a) 5 mg/L de RhB, b) 30 mg/L de IC, c) 10 mg/L de NM y d) 20 mg/L de CR ante la irradiación con una lámpara de Xe de 10,000 K en reactor tipo Batch; (220 mL colorante, 25°C).

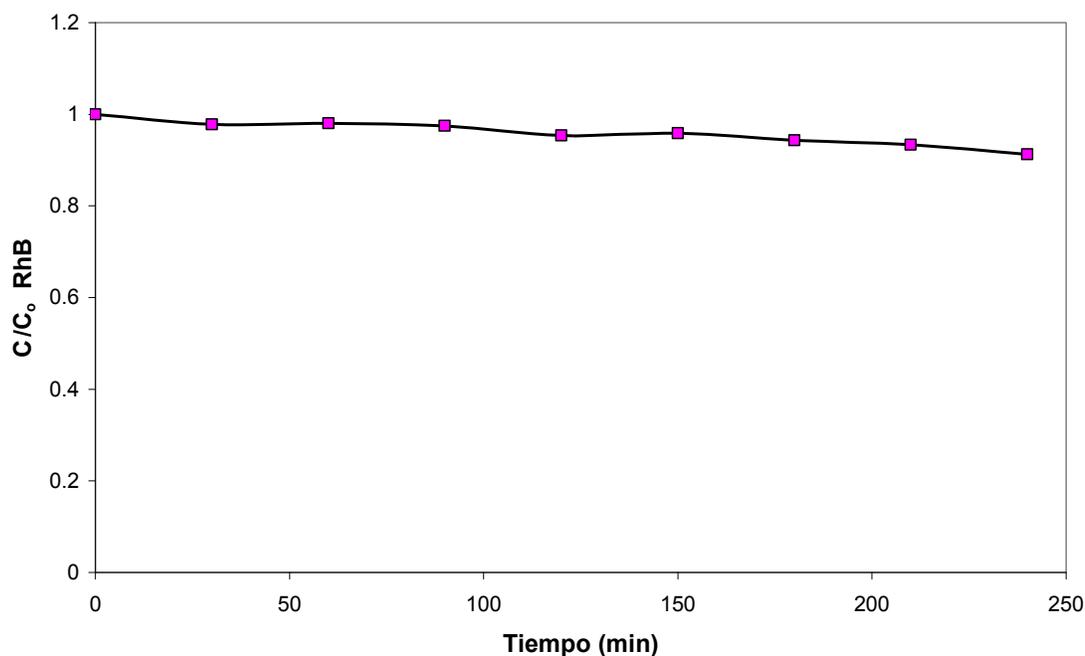


Figura 33.- Estabilidad de una disolución de concentración inicial de 5 mg/L de RhB ante la irradiación con una lámpara de Xe de 6,000 K en reactor de flujo continuo; (1000 mL RhB, 25°C).

3.7.3.- Pruebas fotocatalíticas utilizando como fotocatalizador nanopartículas de WO_3 en suspensión en reactor tipo Batch bajo irradiación de luz visible

Las pruebas fotocatalíticas de la degradación de cuatro colorantes de diferente familia: rodamina B (xantano), índigo carmín (indigoide), rojo congo y naranja de metilo (azo) en disolución acuosa con el WO_3 en suspensión bajo irradiación de luz visible, empleando el reactor tipo Batch, se realizaron conforme a lo descrito en la sección 2.8.3.1. Los resultados de las pruebas fotocatalíticas son mostrados a continuación de acuerdo al método de síntesis de las nanopartículas de WO_3 .

3.7.3.1.- Método de precipitación

La actividad fotocatalítica de las nanopartículas de WO_3 sintetizadas por el método de precipitación fue evaluada en la degradación de rodamina B, índigo carmín, rojo congo y naranja de metilo en disolución acuosa bajo irradiación de luz visible. La figura 34 muestra la actividad fotocatalítica de diferentes muestras de nanopartículas de WO_3 sintetizadas por el método de precipitación en la degradación de rodamina B en disolución acuosa. Se puede observar que todas las muestras pueden degradar la rodamina B, presentando diferentes actividades fotocatalíticas.

Las muestras que presentaron los mejores resultados con respecto al WO_3 comercial fueron las dos obtenidas a una temperatura de calcinación de $600^\circ C$. En particular, la muestra obtenida de la solución del precursor durante un tiempo de agitación de 40 minutos pudo decolorar completamente la solución de RhB después de 210 minutos bajo irradiación de luz visible.

De estos resultados se puede concluir en primera instancia que el tamaño de los aglomerados observados por la técnica de SEM juega un papel importante, debido a que las muestras obtenidas a una temperatura de calcinación menor presentaron grandes aglomerados. En base a lo anterior, bajo estas condiciones experimentales una buena dispersión del material permite una mayor área de material expuesto a la irradiación de la lámpara. En segunda instancia mediante la técnica de TEM se observó que conforme se incrementó la temperatura de síntesis existe una mayor tendencia a formar partículas rectangulares, por lo que este tipo de morfología es preferible para la degradación de RhB. Un tercer factor es la cristalinidad de las muestras calcinadas a $600^\circ C$, lo cual en principio eso evita la recombinación de cargas por la minimización de defectos en la estructura cristalina.

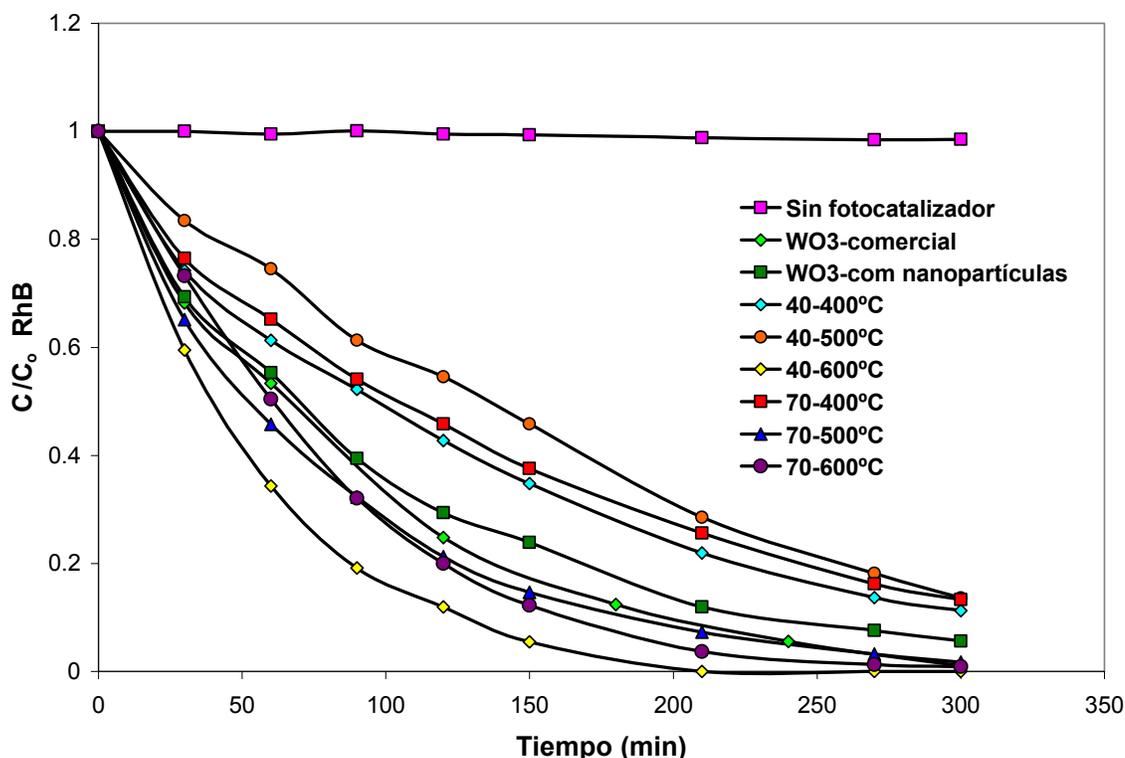


Figura 34.- Evolución de la concentración de RhB (5 mg/L) durante su degradación fotocatalítica por nanopartículas de WO_3 sintetizadas por el método de precipitación; (220 mg nanopartículas WO_3 , 220 mL RhB, Xe 10,000 K, 25°C).

Las nanopartículas de WO_3 mostraron una mayor actividad fotocatalítica para la degradación de índigo carmín en disolución acuosa que la observada en rodamina B (véase figura 35). A pesar de que la concentración inicial (C_0) del IC es 6 veces mayor que la de RhB, se logró la decoloración total de la solución del IC en 150 minutos, menor tiempo al que se necesita para eliminar completamente la coloración de la solución de RhB, el cual fue 210 minutos. Se puede observar que todas las muestras presentaron mayor actividad fotocatalítica que el WO_3 comercial. Las tres muestras que presentaron los mejores resultados fueron las obtenidas de la solución del precursor a 40 minutos de agitación y calcinadas a 400, 500 y 600°C. Estas muestras pudieron eliminar completamente el color de la disolución de IC después de 150 minutos de irradiación de luz visible.

De estos resultados se infiere que la morfología de las nanopartículas de WO_3 obtenidas de una solución del precursor en agitación durante 40 y 70 minutos, representa un factor importante en la degradación de IC bajo irradiación de luz visible, debido a la diferencia observada en su actividad fotocatalítica.

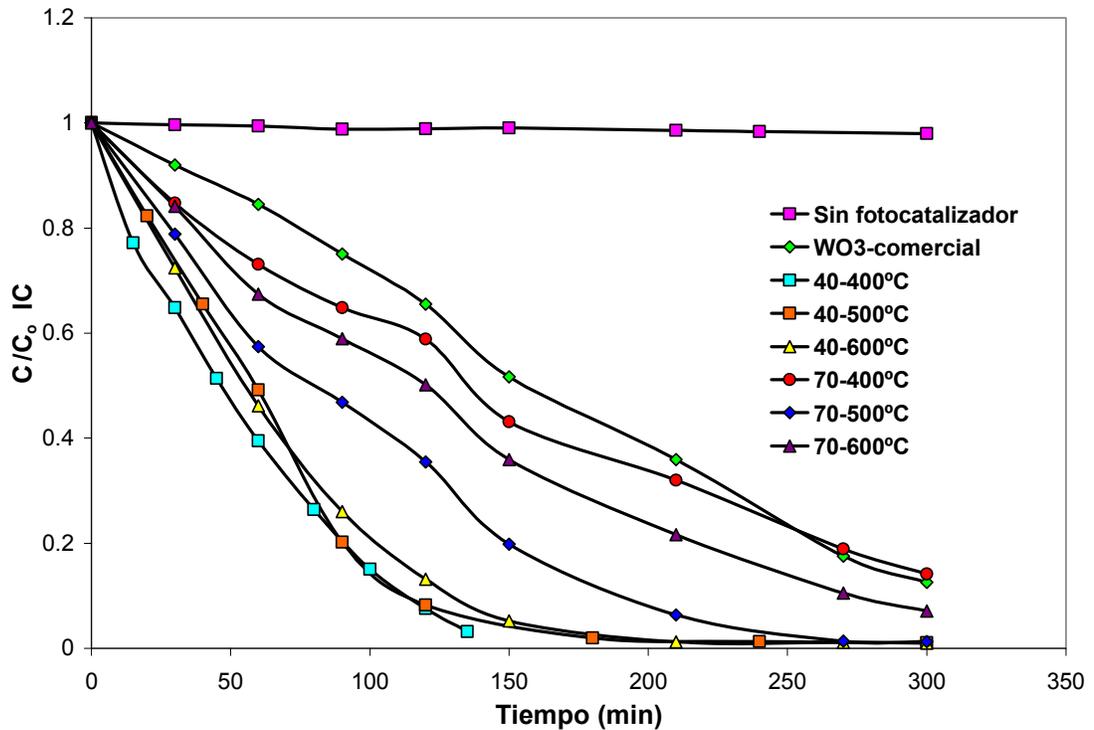


Figura 35.- Evolución de la concentración de IC (30 mg/L) durante su degradación fotocatalítica por nanopartículas de WO_3 sintetizadas por el método de precipitación; (220 mg nanopartículas WO_3 , 220 mL IC, Xe 10,000 K, 25°C).

Para el caso particular de la degradación de IC la presencia mayoritaria de placas cuadradas de WO_3 observadas por la técnica de TEM principalmente en las muestras preparadas de la solución del precursor durante un tiempo de agitación de 40 minutos, y de entre ellas la de menor temperatura de calcinación, promueve de manera más eficiente la degradación de este colorante orgánico.

La figura 36 muestra la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de WO_3 en la degradación de rojo congo en disolución acuosa. Se puede observar que para todas las muestras, después de transcurridos 300 minutos bajo irradiación de luz visible, la solución de rojo congo permanece coloreada con porcentajes de degradación muy bajos.

La muestra que presentó la mayor actividad fotocatalítica fue la de mayor área superficial, esto es, la muestra obtenida del precursor durante un tiempo de agitación de 40 minutos a $400^\circ C$. Luego de 300 minutos de irradiación, para esta muestra, el porcentaje de rojo congo degradado fue de 38%.

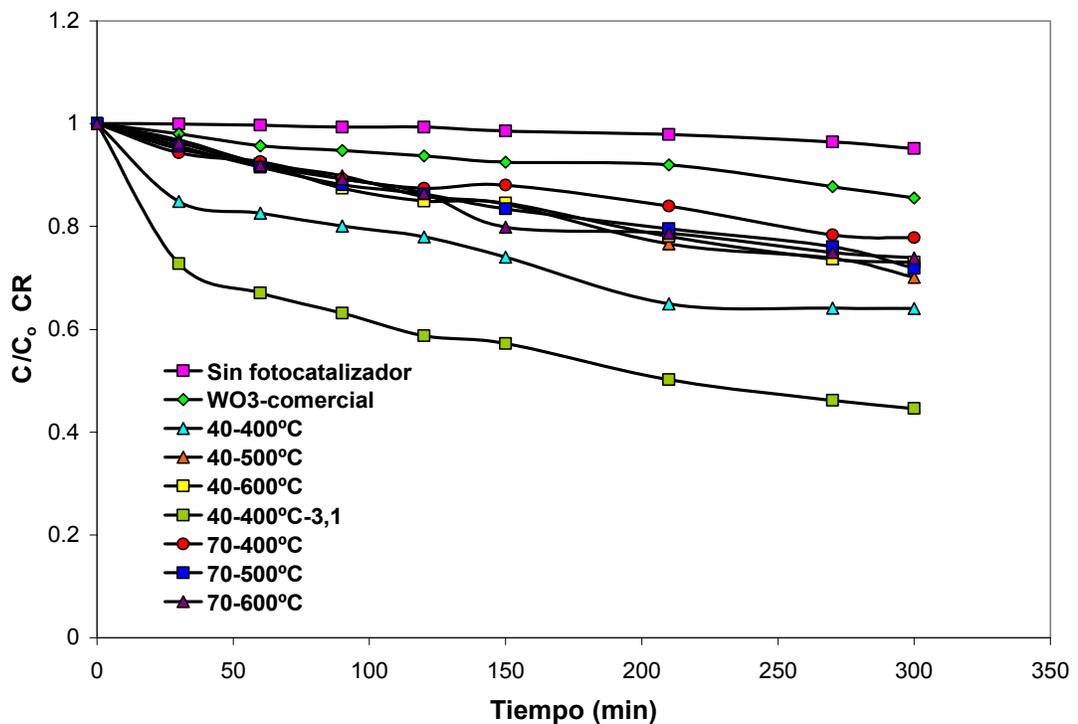


Figura 36.- Evolución de la concentración de CR (20 mg/L) durante su degradación fotocatalítica por nanopartículas de WO_3 sintetizadas por el método de precipitación; (220 mg nanopartículas WO_3 , 220 mL CR, Xe 10,000 K, $25^\circ C$).

Posteriormente, se realizó una prueba con esta muestra incrementando tres veces la cantidad de fotocatalizador (3:1, 660 mg de fotocatalizador: 220 mL de la solución de rojo congo) observándose sólo un aumento al 50% en la degradación de rojo congo.

La figura 37 muestra las pruebas fotocatalíticas de las nanopartículas de WO_3 en la degradación de naranja de metilo en disolución acuosa. Para este colorante, se eligió la muestra obtenida por agitación de la solución del precursor por 40 minutos y calcinada a $600^\circ C$, esto es, una de las muestras con mayor actividad fotocatalítica para la degradación de RhB, IC y CR. Al igual que en el rojo congo la disolución de naranja de metilo permanece sin ser totalmente decolorada después de 300 minutos de irradiación de luz visible. Luego de 300 minutos de irradiación, la concentración del naranja de metilo decreció en un 60%.

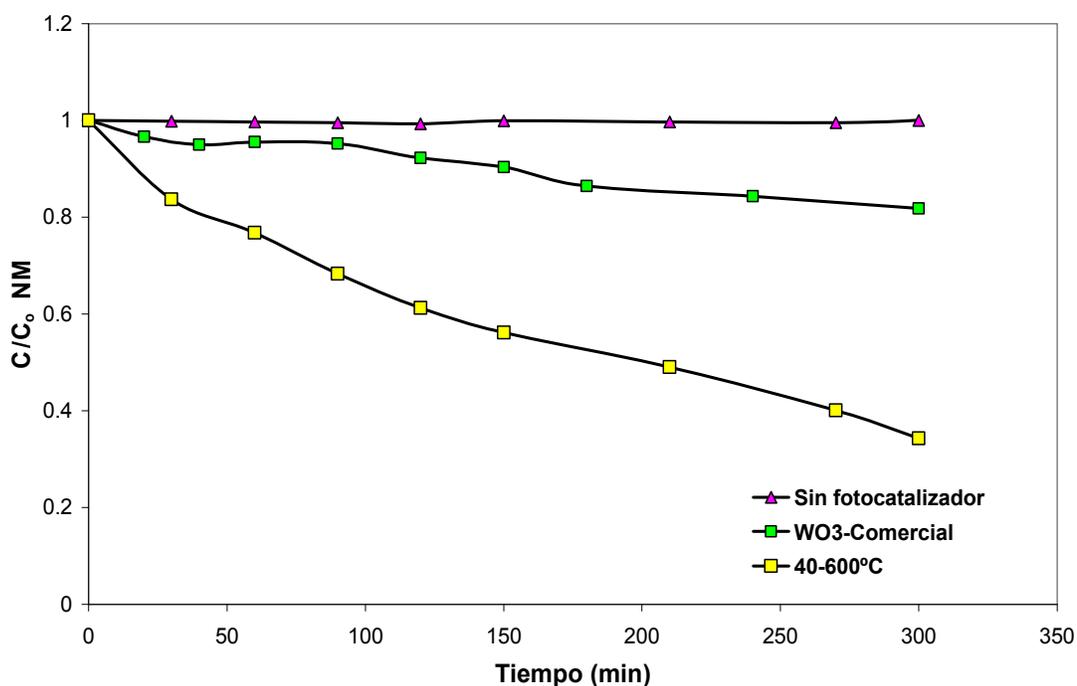


Figura 37.- Evolución de la concentración de NM (10 mg/L) durante su degradación fotocatalítica por nanopartículas de WO_3 sintetizadas por el método de precipitación; (220 mg nanopartículas WO_3 , 220 mL NM, Xe 10,000 K, $25^\circ C$).

El porcentaje de degradación es mayor en el naranja de metilo debido a que presenta una estructura menos compleja que la del rojo congo (1 y 2 grupos azo, respectivamente). En particular, la dificultad que se presenta en degradar estos colorantes con respecto a la RhB y IC, es la complicada ruptura de su doble enlace N=N, partícipe de la coloración de los compuestos azo.

En base a estos resultados se puede concluir que las nanopartículas de WO_3 sintetizadas por el método de precipitación exhibieron en la mayoría de los casos una mayor actividad fotocatalítica a la de WO_3 comercial en la degradación oxidativa de RhB, IC, CR y NM. Las nanopartículas de WO_3 presentaron la capacidad de decolorar completamente las soluciones de RhB e IC. La actividad fotocatalítica más alta de las nanopartículas de WO_3 fue principalmente favorecida por la morfología en forma de placas cuadradas y mayores áreas superficiales.

3.7.3.2.- Método de acomplejamiento con urea

La actividad fotocatalítica de las nanopartículas de WO_3 sintetizadas por el método de acomplejamiento con urea fue evaluada en la degradación de rodamina B, índigo carmín, rojo congo y naranja de metilo en disolución acuosa bajo irradiación de luz visible.

La figura 38 muestra la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de WO_3 sintetizadas por el método de acomplejamiento con urea en la degradación de rodamina B en disolución acuosa. Se puede observar que todas las muestras utilizadas como fotocatalizadores decoloraron completamente la disolución de RhB, aunque con distinta velocidad.

La muestra que presentó la mejor actividad fotocatalítica fue la obtenida a una temperatura de calcinación de 500°C, decolorando completamente la solución de RhB después de 210 minutos bajo irradiación de luz visible. Para este proceso en particular, una buena combinación de área superficial y cristalinidad del fotocatalizador desempeñan un papel importante, ya que se observó que mediante una buena combinación de estas dos propiedades resulto en el óxido con mayor actividad fotocatalítica.

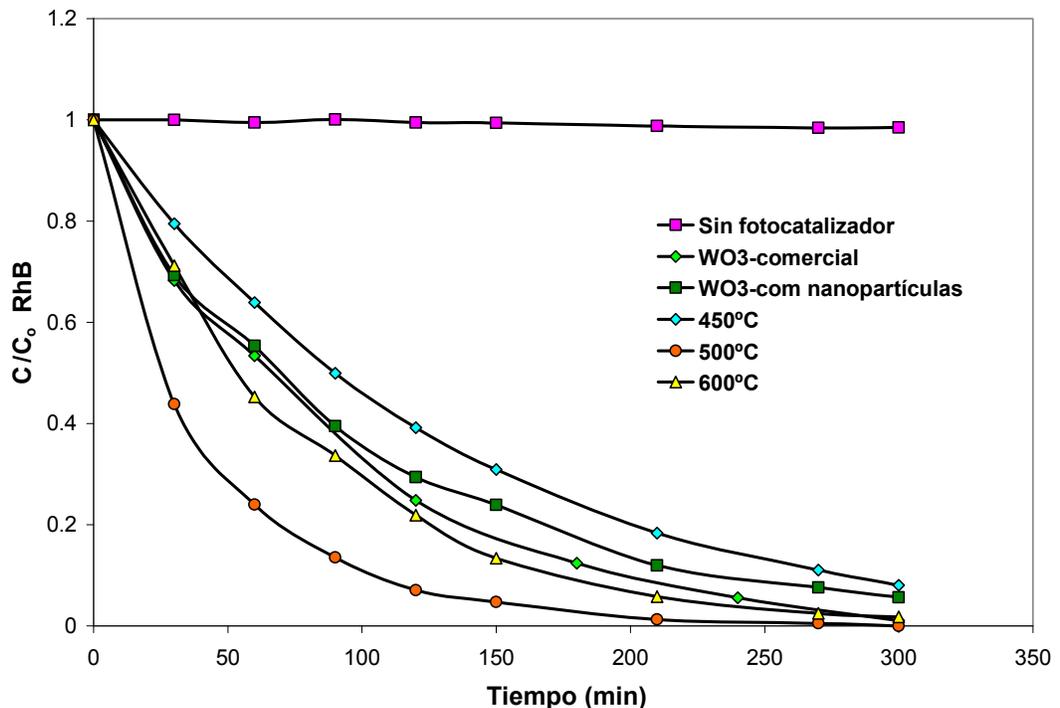


Figura 38.- Evolución de la concentración de RhB (5 mg/L) durante su degradación fotocatalítica por nanopartículas de WO_3 sintetizadas por el método de acomplejamiento con urea; (220 mg nanopartículas WO_3 , 220 mL RhB, Xe 10,000 K, 25°C).

La figura 39 muestra la variación en la concentración del colorante índigo carmín en presencia de radiación visible y del fotocatalizador preparado por el método de acomplejamiento con urea. En primera instancia, al igual que en el caso de las muestras obtenidas por precipitación se observa una mayor actividad fotocatalítica para la degradación de índigo carmín respecto a lo observado con rodamina B.

De hecho, todas las muestras probadas presentaron una mayor actividad fotocatalítica que el WO_3 comercial. Los mejores resultados fueron observados en las muestras calcinadas a 500 y 600 °C. Para ambos casos, sólo fueron necesarios 150 minutos de irradiación para producir una decoloración total de la solución de IC. Para esta serie de muestras, nuevamente se estableció una relación directa que indica que a una buena combinación de área superficial y cristalinidad, hubo mayor actividad fotocatalítica.

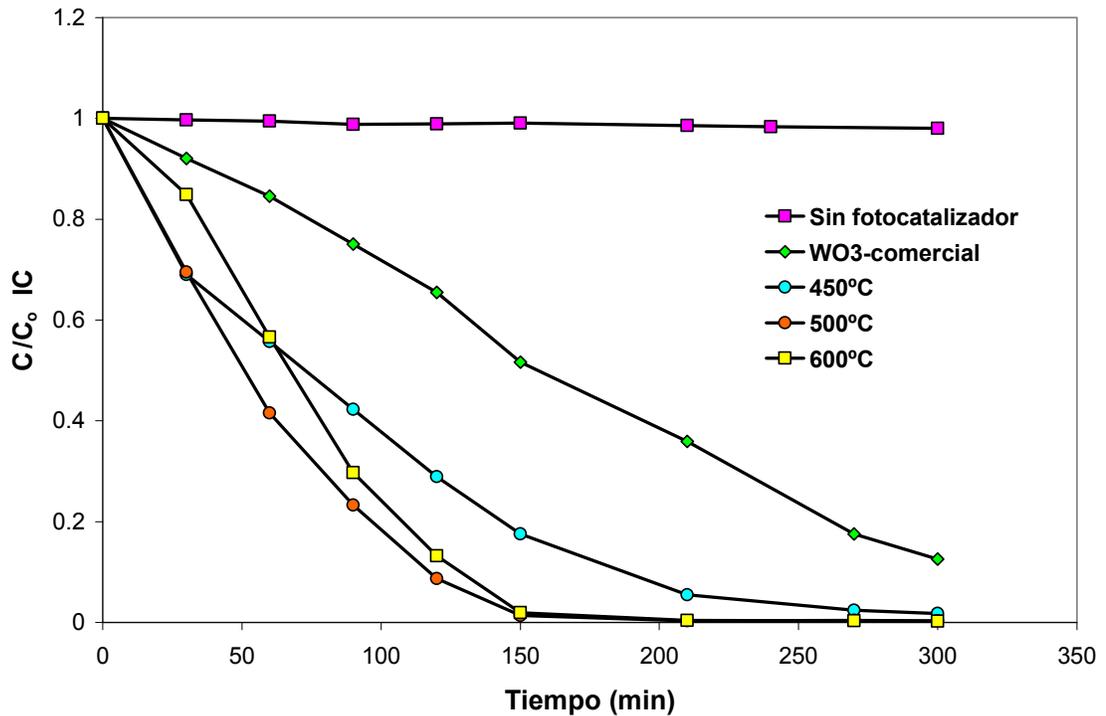


Figura 39.- Evolución de la concentración de IC (30 mg/L) durante su degradación fotocatalítica por nanopartículas de WO_3 sintetizadas por el método de acomplejamiento con urea; (220 mg nanopartículas WO_3 , 220 mL IC, Xe 10,000 K, 25°C).

La figura 40 muestra la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de WO_3 en la degradación de rojo congo en disolución acuosa. Se puede observar que para todas las muestras, después de transcurridos 300 minutos bajo irradiación de luz visible, la solución de rojo congo permanece coloreada.

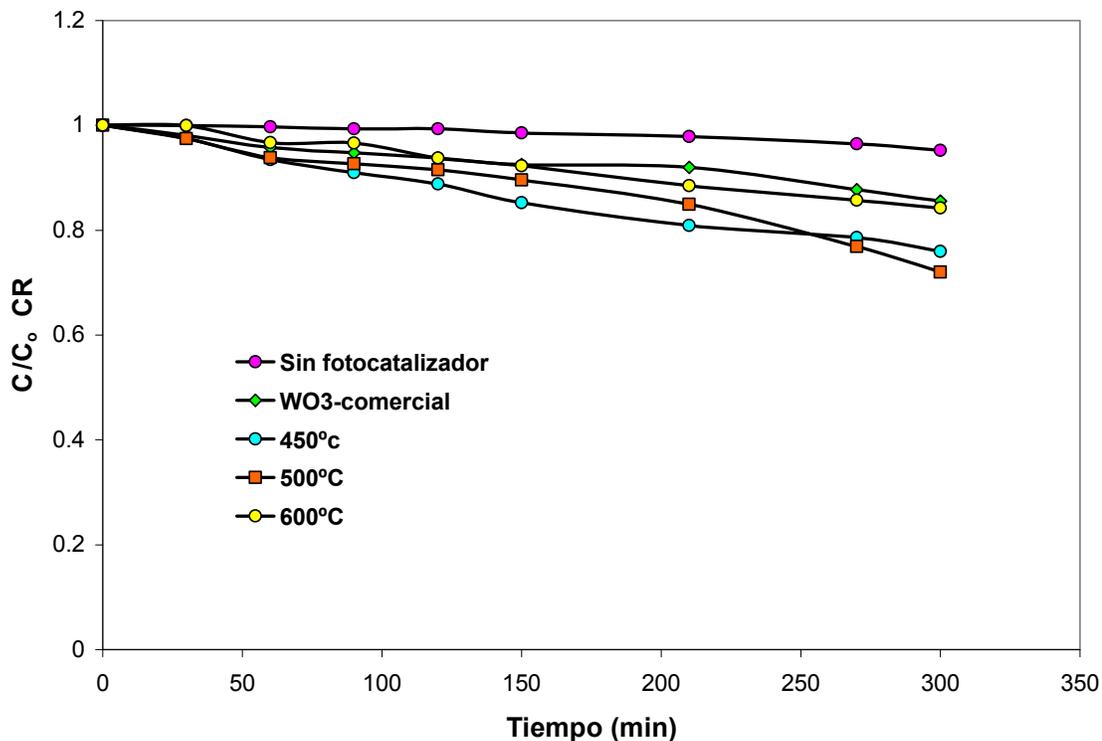


Figura 40.- Evolución de la concentración de CR (20 mg/L) durante su degradación fotocatalítica por nanopartículas de WO_3 sintetizadas por el método de acomplejamiento con urea; (220 mg nanopartículas WO_3 , 220 mL CR, Xe 10,000 K, 25°C).

La figura 41 muestra las pruebas fotocatalíticas de las nanopartículas de WO_3 en la degradación de naranja de metilo en disolución acuosa. Para este colorante se realizó una prueba con la muestra que presentó una mayor actividad fotocatalíticas para la degradación de los colorantes RhB, IC y CR. La disolución de naranja de metilo no pudo ser totalmente decolorada después de transcurridos 300 minutos de irradiación de luz visible. No obstante, en iguales condiciones experimentales, se observó un mayor grado de decoloración de NM sobre el valor previamente observado para CR.

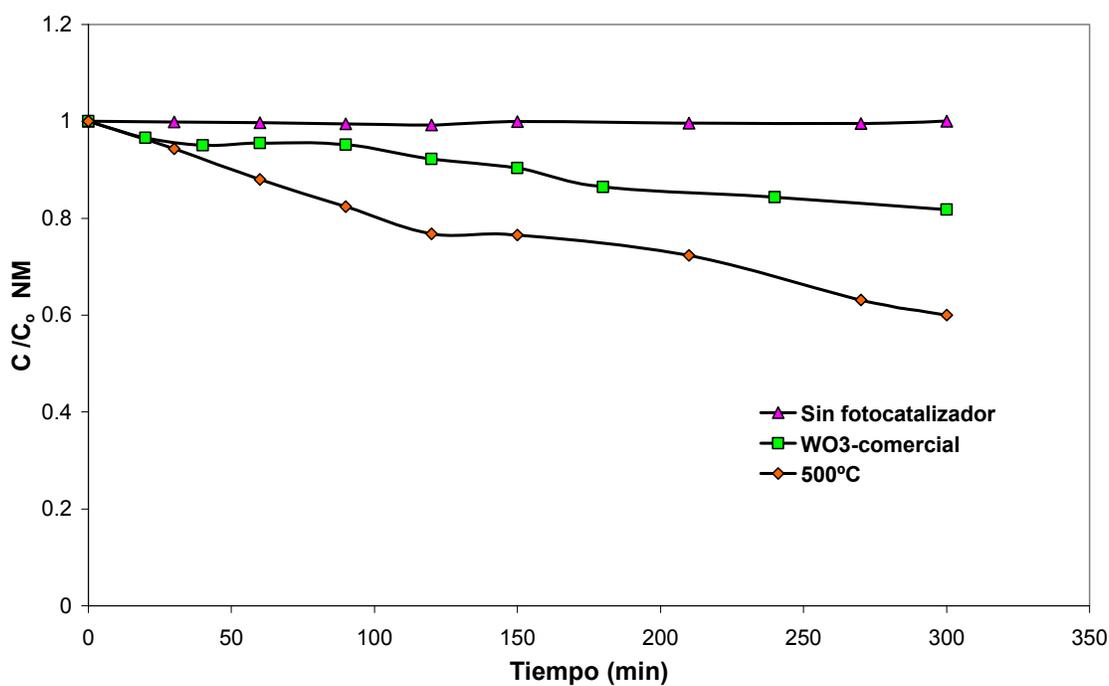


Figura 41.- Evolución de la concentración de NM (10 mg/L) durante su degradación fotocatalítica por nanopartículas de WO_3 sintetizadas por el método de acomplejamiento con urea; (220 mg nanopartículas WO_3 , 220 mL NM, Xe 10,000 K, 25°C).

Las nanopartículas de WO_3 presentaron una actividad fotocatalítica superior a la de WO_3 comercial en la degradación de estos colorantes. En particular, presentaron la capacidad para decolorar totalmente las soluciones de RhB e IC. La actividad fotocatalítica más alta fue la presentada por la muestra calcinada a 500°C, muestra que presentó la mejor combinación tanto de área superficial como de cristalinidad.

3.7.3.3.- Método del citrato

La actividad fotocatalítica de las nanopartículas de WO_3 sintetizadas por el método del citrato fue evaluada en la degradación de rodamina B, índigo carmín, rojo congo y naranja de metilo en disolución acuosa bajo irradiación de luz visible.

La figura 42 muestra la actividad fotocatalítica de diferentes muestras de nanopartículas de WO_3 sintetizadas por el método del citrato en la degradación de rodamina B en disolución acuosa. Se puede observar que todas las muestras tuvieron la capacidad de decolorar la solución de la rodamina B, mostrando entre ellas diferentes actividades fotocatalíticas. La muestra que presentó la mayor actividad fotocatalítica fue la obtenida a una temperatura de calcinación de $700^\circ C$ decolorando completamente la solución de RhB después de 210 minutos bajo irradiación de luz visible.

De estos resultados se puede concluir que los tamaños de los aglomerados observados por la técnica de SEM juega un papel importante, debido a que las muestras obtenidas a una temperatura de calcinación menor presentaron los mayores aglomerados. En base a lo anterior, bajo estas condiciones experimentales una buena dispersión del material permite una mayor área de material expuesto a la irradiación de la lámpara. Por otro lado, también la morfología de las nanopartículas de WO_3 representa otro factor importante en la degradación de RhB bajo irradiación de luz visible, en base a la diferencia observada en su actividad fotocatalítica, se puede decir que la presencia de nanopartículas ovaladas promueve una mayor actividad fotocatalítica respecto a las nanopartículas de placas rectangulares. Un tercer factor es la cristalinidad de la muestra obtenida a $700^\circ C$, es decir con menos defectos que actúen como centros de recombinación de cargas.

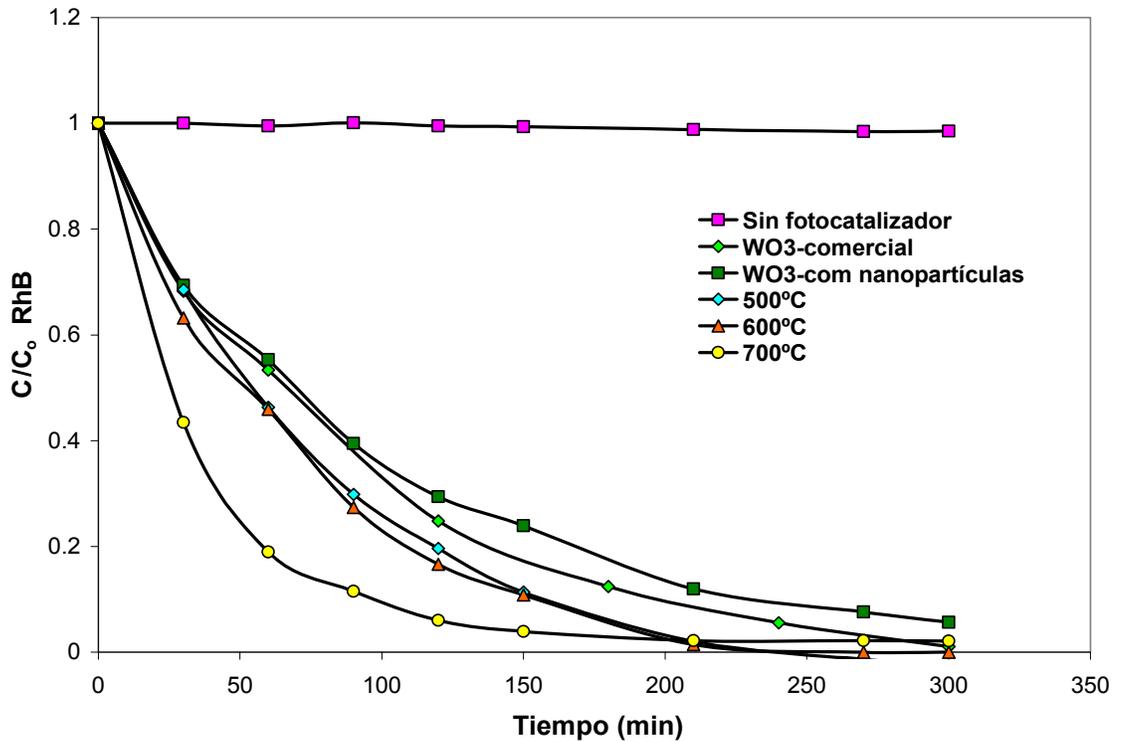


Figura 42.- Evolución de la concentración de RhB (5 mg/L) durante su degradación fotocatalítica por nanopartículas de WO₃ sintetizadas por el método del citrato; (220 mg nanopartículas WO₃, 220 mL RhB, Xe 10,000 K, 25°C).

En la figura 43 se observa que las nanopartículas de WO₃ sintetizadas por el método del citrato muestran una actividad fotocatalítica mayor en la degradación de índigo carmín en disolución acuosa que la observada en la rodamina B. Se puede observar que todas las muestras presentaron mejor actividad fotocatalítica que el WO₃ comercial. La muestra que presentó la mayor actividad fotocatalíticas fue la obtenida a una temperatura de calcinación de 700°C. Esta muestra pudo decolorar completamente la disolución de IC después de transcurridos 150 minutos de irradiación de luz visible. Por lo tanto, se puede concluir que la muestra con una morfología en forma ovalada, alta cristalinidad y con menor aglomeración de partículas presentó la mejor actividad fotocatalítica.

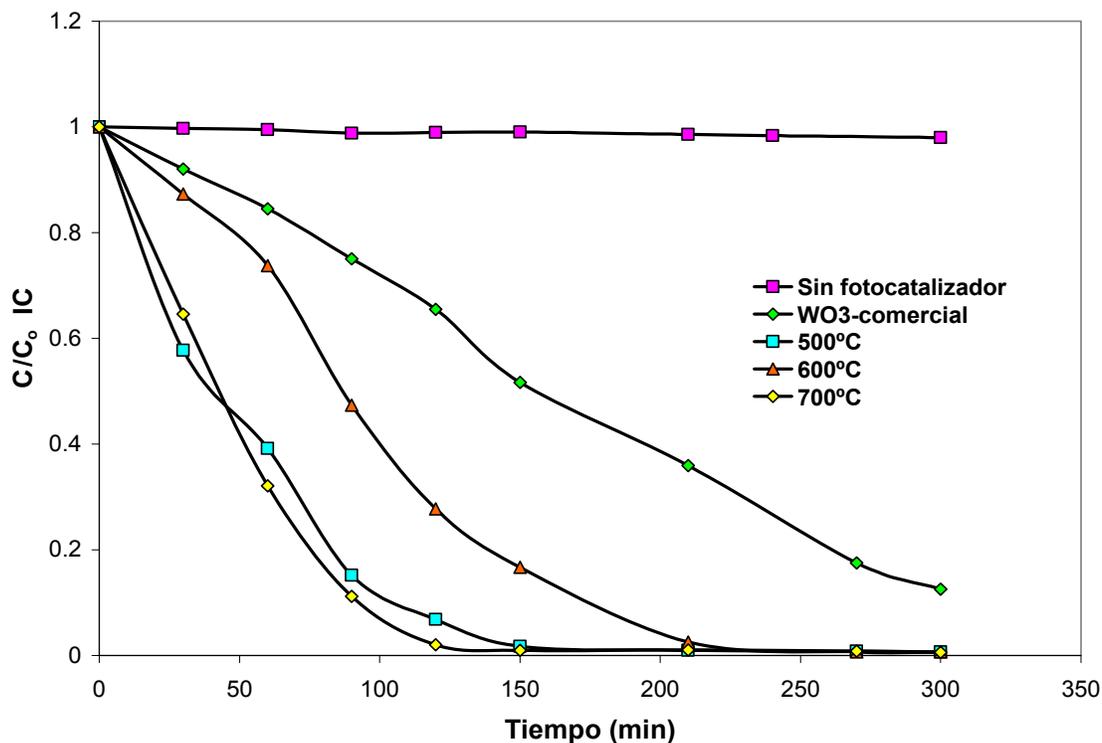


Figura 43.- Evolución de la concentración de IC (30 mg/L) durante su degradación fotocatalítica por nanopartículas de WO_3 sintetizadas por el método del citrato; (220 mg nanopartículas WO_3 , 220 mL IC, Xe 10,000 K, 25°C).

La figura 44 muestra la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de WO_3 en la degradación de rojo congo en disolución acuosa. Se puede observar que para todas las muestras, después de transcurridos 300 minutos bajo irradiación de luz visible, permanece coloreada la disolución de rojo congo. Nuevamente, la muestra calcinada a 700°C tuvo la mejor actividad al igual que en la RhB e IC.

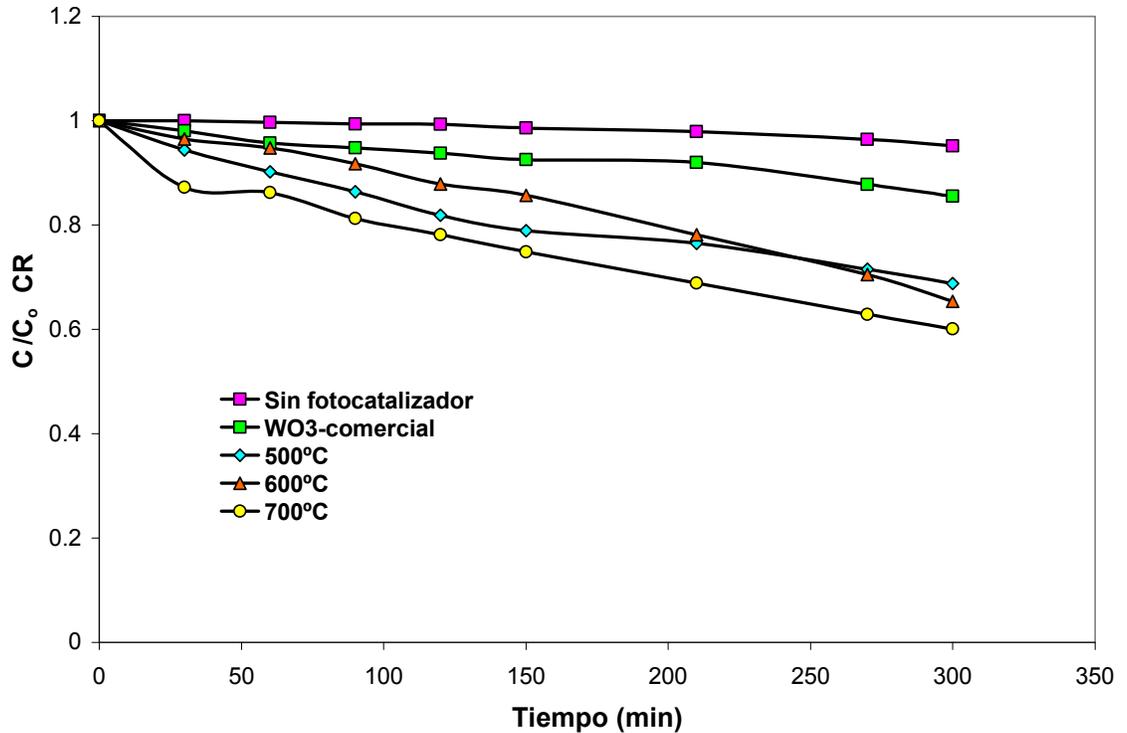


Figura 44.- Evolución de la concentración de CR (20 mg/L) durante su degradación fotocatalítica por nanopartículas de WO_3 sintetizadas por el método del citrato; (220 mg nanopartículas WO_3 , 220 mL CR, Xe 10,000 K, 25°C).

La figura 45 muestra las pruebas fotocatalíticas cuando fueron utilizadas nanopartículas de WO_3 en la degradación de naranja de metilo en disolución acuosa. Se realizó una prueba con la muestra que presentó la mayor actividad fotocatalítica en la degradación de RhB, IC y CR. Al igual que en el rojo congo, la disolución de naranja de metilo no pudo ser totalmente decolorada después de 300 minutos de irradiación de luz visible. Se observó que la muestra calcinada a 700°C presentó una decoloración de naranja de metilo de 55%, mejor actividad que la lograda con el rojo congo, debido a su estructura menos compleja.

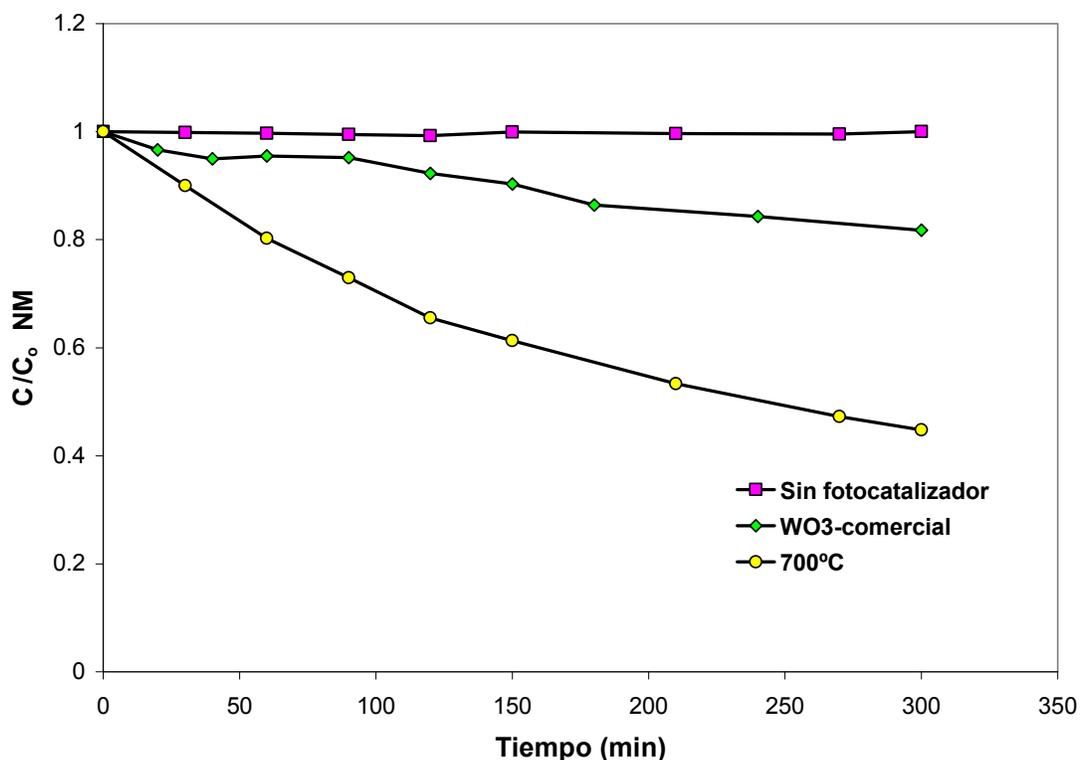


Figura 45.- Evolución de la concentración de NM (10 mg/L) durante su degradación fotocatalítica por nanopartículas de WO₃ sintetizadas por el método del citrato; (220 mg nanopartículas WO₃, 220 mL NM, Xe 10,000 K, 25°C).

De acuerdo a estos resultados se puede concluir que las nanopartículas de WO₃ sintetizadas por el método del citrato presentaron actividad fotocatalítica superior a la de WO₃ comercial en la degradación oxidativa de RhB, IC, CR y NM. Las nanopartículas de WO₃ presentaron la capacidad de decolorar totalmente las soluciones de RhB e IC. La mayor actividad fotocatalítica fue la presentada por la muestra calcinada a 700°C, muestra que presentó una morfología mayoritariamente en forma ovalada, aglomerados en menor proporción en comparación con las otras muestras y una alta cristalinidad como se observó anteriormente por DRX.

En términos generales se puede concluir que las nanopartículas de WO_3 preparadas por diferentes métodos de síntesis, presentaron mejor actividad fotocatalítica que la de WO_3 comercial en la degradación de RhB, IC, CR y NM en disolución acuosa bajo irradiación de luz visible. Las nanopartículas de WO_3 sintetizadas por el método de precipitación, acomplejamiento con urea y citrato presentaron la capacidad de decolorar totalmente las soluciones de RhB e IC.

Por otro lado, las soluciones de CR y NM sólo fueron parcialmente decoloradas, debido a la dificultad de romper el enlace tipo azo presente en ambos colorantes. La mejor actividad fotocatalítica fue presentada por las muestras con mayor área superficial BET para el caso de las nanopartículas de WO_3 preparadas por el método de la urea, y en aquellas que fueron preparadas por el método del citrato que presentaron mayor cristalinidad y morfología ovalada.

3.7.3.4.- Evolución de los espectros de absorción de las disoluciones de RhB, IC, CR y NM durante el proceso de fotodegradación bajo irradiación de luz visible con nanopartículas de WO_3

Para seguir el comportamiento de la fotodegradación de rodamina B, índigo carmín, rojo congo y naranja de metilo, se realizó un seguimiento a los espectros de absorción de las soluciones correspondientes a cada uno de los colorantes en función del tiempo de irradiación. Para fines ilustrativos de un comportamiento general observado, se presenta sólo un espectro de absorción de cada colorante. El análisis de la evolución de los espectros de absorción se realizó debido a que estos pueden aportar evidencias importantes sobre el mecanismo de degradación de los colorantes, los posibles intermediarios de reacción y poder confirmar que se esté llevando a cabo un proceso avanzado de fotodegradación del colorante.

La figura 46 muestra los cambios en los espectros de absorción durante la degradación de rodamina B, utilizando el material obtenido por precipitación como referencia. En esta figura se observó un decremento en la absorbancia de la disolución de RhB con respecto a la inicial luego de transcurridos 300 minutos bajo irradiación de luz visible. Asimismo, se observa un corrimiento a longitudes de onda menores en λ_{\max} del colorante conforme pasa el tiempo de exposición a la luz.

Por lo tanto, el valor de absorbancia del espectro de absorción fue de 1.0085 para la C_0 hasta un valor de 0.1607 luego de 300 minutos de irradiación. Por otro lado, el notorio corrimiento de la λ_{\max} fue de un valor inicial de 554 nm hasta un valor final de 533 nm.

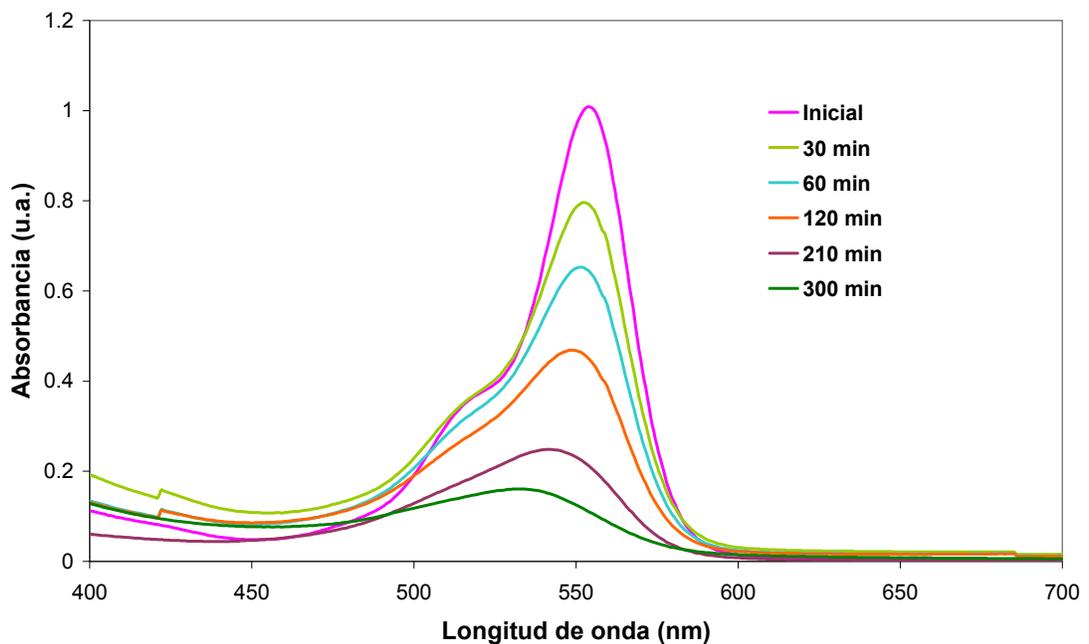


Figura 46.- Variación del espectro de absorción de una solución 5 mg/L de RhB durante su degradación utilizando nanopartículas de WO_3 sintetizadas por precipitación (40-400°C) como fotocatalizador; (220 mg nanopartículas WO_3 , 220 mL RhB, Xe 10,000 K, 25°C).

Están reportados en literatura dos procesos posibles mediante los cuales se puede llevar a cabo la fotodegradación de rodamina B:

a) Mediante una de-etilación de la molécula de RhB [88].

De acuerdo a trabajos previos [89], la fotodegradación de la rodamina B ocurre a través de una serie de pasos sucesivos que conllevan la formación de múltiples intermediarios (véase figura 47).

El primer proceso, la de-etilación que experimenta la molécula de RhB, conduce a una pérdida gradual de su color. La total de-etilación de la molécula conduce a la formación de rodamina como principal intermediario, cuya presencia se pone de manifiesto mediante el corrimiento a longitudes de onda menores en λ_{\max} .

Durante la N-de-etilación de RhB aparecen otros productos intermedios de reacción antes de llegar a la rodamina, en primera instancia aparece N, N, N'- trietil-rodamina (TER) a 539 nm, posteriormente N, N'- dietil-rodamina (DER) a 522 nm, luego el N-etil-rodamina (MER) a 510 nm y después de cierto tiempo de irradiación de luz visible se ha observado la rodamina a 498 nm.

Existen reportes de otros intermediarios que aparecen después de la rodamina, como el ciclohexano, seguido de la 1,3-diciclohexilurea y la piperidina hasta llegar a la completa degradación de RhB en ácidos minerales simples [90].

b) Rompimiento directo de los anillos aromáticos de la molécula de RhB [91].

El segundo proceso mediante el cual se puede llevar a cabo la fotodegradación de la RhB, es por medio del ataque directo a los anillos aromáticos lo cual conduce a la ruptura de la molécula y con ello la degradación del colorante, en esta ruta no existe un corrimiento a longitudes de onda menores en λ_{\max} del colorante.

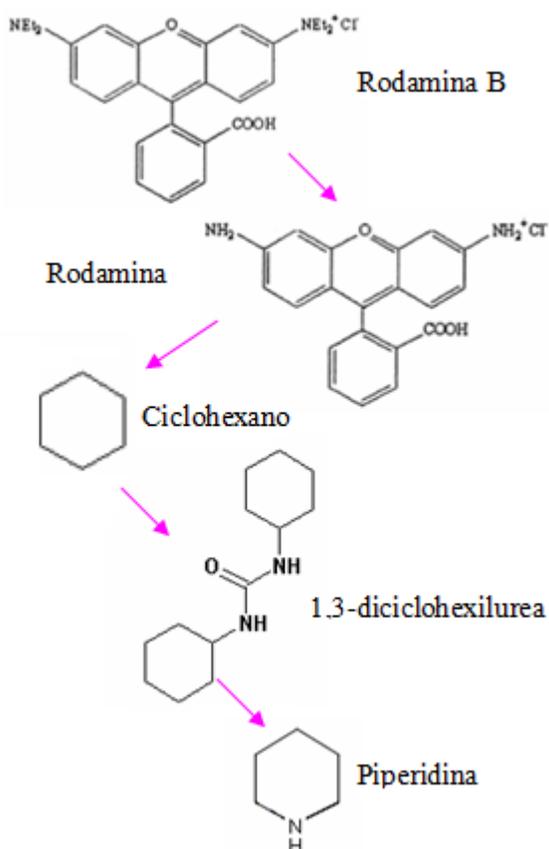


Figura 47.- Estructura molecular de RhB y de algunos productos intermedarios detectados durante su fotodegradación.

Por lo tanto, mediante los espectros de absorción obtenidos, utilizando nanopartículas de WO_3 (precipitación 40-400°C) como fotocatalizador se puede afirmar que la fotodegradación de RhB sigue el proceso de de-tilación, debido a que existe un corrimiento de los espectros a longitudes de onda menores en λ_{max} del colorante. Asimismo, el mismo comportamiento fue observado con las nanopartículas de WO_3 preparadas por los diferentes métodos de síntesis.

La figura 48 muestra los cambios en los espectros de absorción del índigo carmín utilizando el material obtenido por urea como referencia. Se observa un decremento en la absorbancia de la disolución de IC con respecto a la inicial luego de transcurridos 300 minutos bajo irradiación de luz visible. Asimismo, a diferencia de la disolución de RhB en la de IC no se observó un corrimiento a longitudes de onda menores en λ_{max} del colorante conforme pasa el tiempo, manteniéndose el valor inicial de λ_{max} del IC a 610 nm conforme disminuyó su absorbancia.

Existe algunos reportes en literatura sobre dos mecanismos posibles mediante los cuales se puede llevar a cabo la fotodegradación de índigo carmín (véase figura 49) [92]:

a) Mediante un ataque directo a la molécula del IC rompiendo su enlace C=C.

El primer proceso mediante el cual se puede llevar a cabo la fotodegradación del IC es mediante el ataque directo a su enlace central C=C, lo cual conduce a la formación del ácido isatin 5-sulfónico como el principal producto aromático. Esto conduce a la ruptura de la molécula y con ello la degradación del colorante, en esta ruta sólo se presenta un decremento en absorbancia, no existiendo un corrimiento a longitudes de onda menores en λ_{max} del colorante.

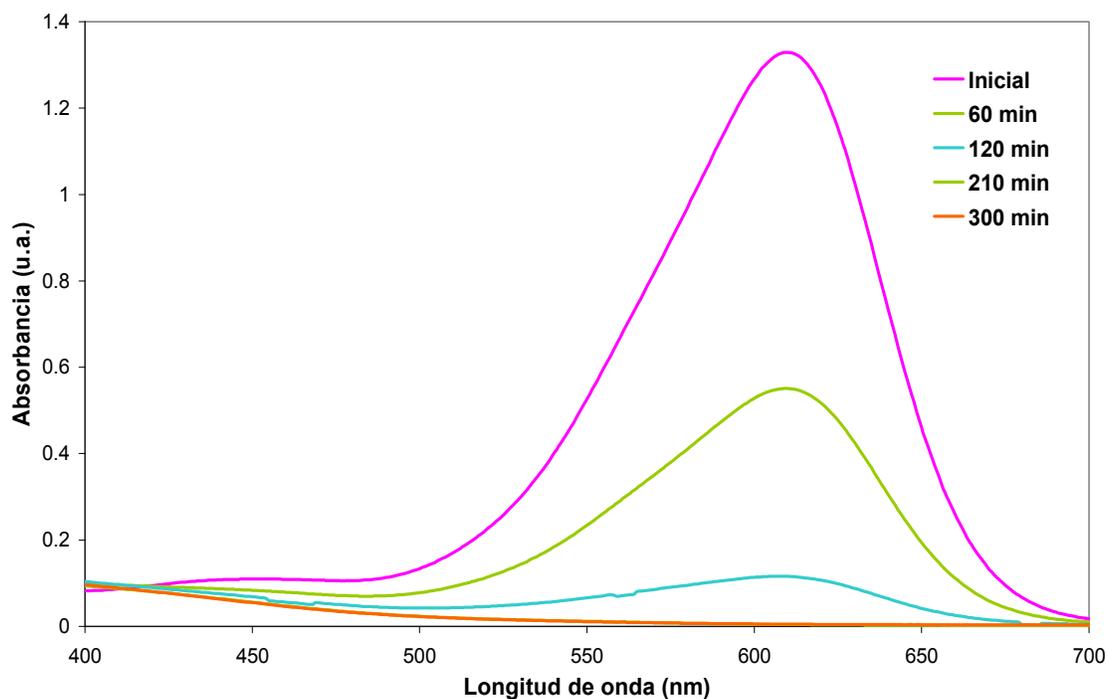


Figura 48.- Variación del espectro de absorción de una solución 30 mg/L de IC durante su degradación utilizando nanopartículas de WO_3 sintetizadas por urea (500°C) como fotocatalizador; (220 mg nanopartículas WO_3 , 220 mL RhB, Xe 10,000 K, 25°C).

b) Mediante la pérdida de los dos grupos sulfónicos (NaSO_3).

El segundo proceso, la oxidación de los dos grupos sulfónicos da como principal intermediario al índigo debido a la pérdida de los dos iones sulfato SO_4^{2-} que experimenta la molécula de IC. Esto conduce a una pérdida gradual de su color y a la degradación del colorante lo cual se puede corroborar mediante el corrimiento a longitudes de onda menores en λ_{max} del mismo.

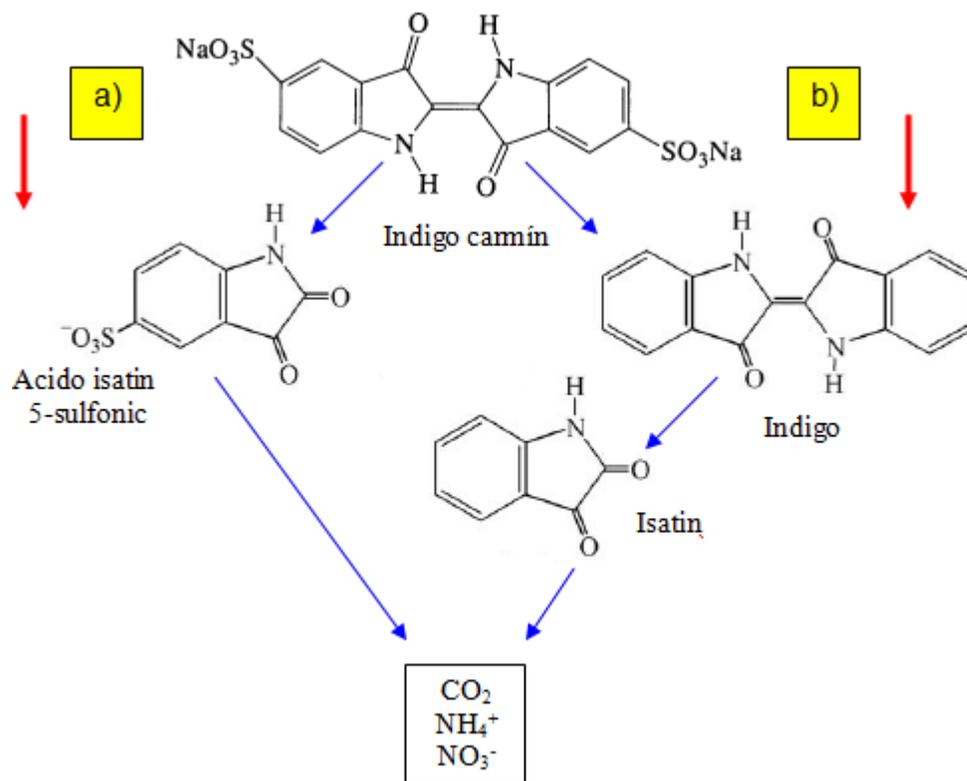


Figura 49.- Mecanismos de degradación del índigo carmín: a) ataque directo al enlace C=C y b) oxidación de los dos grupos sulfónicos (NaSO₃).

Por lo tanto, mediante los espectros de absorción contra longitud de onda (λ) obtenidos, utilizando nanopartículas de WO₃ (urea 500°C) como fotocatalizador se puede afirmar que la fotodegradación del IC sigue el primer proceso mediante un ataque directo a la molécula del colorante rompiendo su enlace central C=C. Está debido a que sólo existe un decremento en absorbancia de la disolución de IC sin desplazamiento de su máximo de absorción a valores menores de longitud de onda. Asimismo, un comportamiento similar fue observado con las nanopartículas de WO₃ preparadas por los diferentes métodos de síntesis.

La figura 50 muestra los cambios en los espectros de absorción del rojo congo, en los cuales se puede observar un decremento en la absorbancia de la disolución de CR con respecto a la inicial luego de transcurridos 300 minutos bajo irradiación de luz visible. Asimismo, se observó un ligero corrimiento a longitudes de onda menores en λ_{max} del colorante conforme pasa el tiempo, el cual es casi imperceptible.

Existen reportes en literatura de un mecanismo posible mediante el cual se puede llevar a cabo la fotodegradación del rojo congo, el cual se ve reflejado mediante un decremento en absorbancia [93]. Puede ser vía los siguientes pasos: primero mediante la ruptura de los anillos de benceno en los extremos de la molécula, seguido de la ruptura de los enlaces C-S entre los anillos aromáticos y los grupos sulfonados por ataque de los radicales OH^\bullet , posteriormente la ruptura de varios enlaces C-N y C-C de los grupos cromóforos y luego la ruptura del doble enlace N=N para finalmente llegar a producir como producto final CO_2 , NH_4 y N_2 .

Por lo tanto, mediante el decremento de los espectros de absorción contra longitud de onda (λ) obtenidos, utilizando nanopartículas de WO_3 (cíttrico 700°C) como fotocatalizador nos da un indicio de que se está llevando a cabo la fotodegradación de CR. Asimismo, un comportamiento similar fue observado con las nanopartículas de WO_3 preparadas por los diferentes métodos de síntesis.

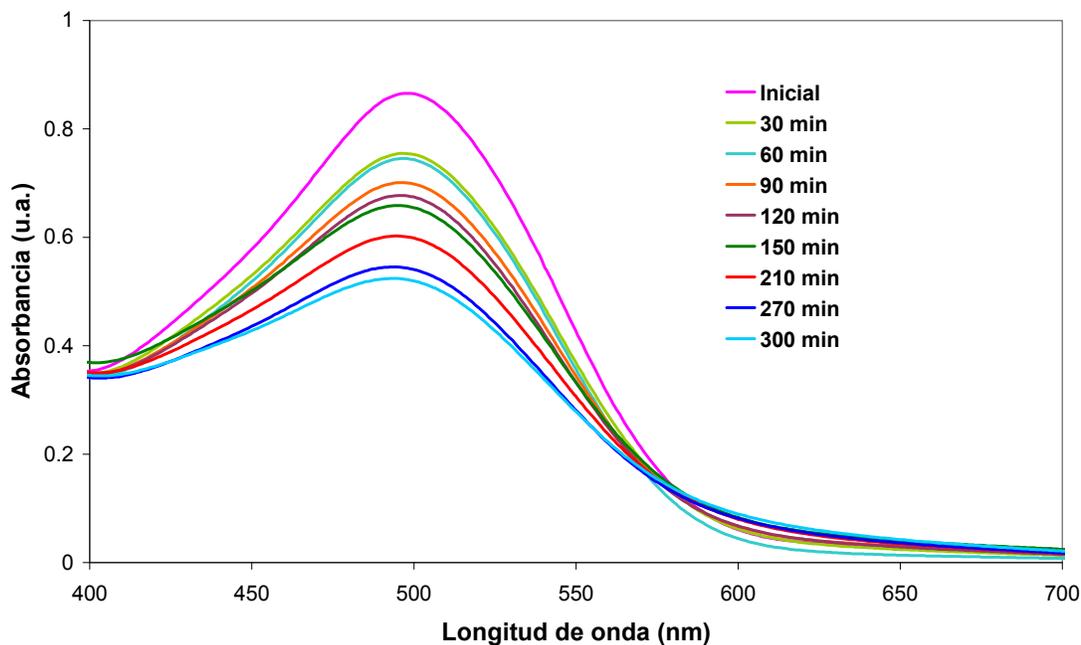


Figura 50.- Variación del espectro de absorción de una solución 20 mg/L de CR durante su degradación utilizando nanopartículas de WO_3 sintetizadas por citrato (700°C) como fotocatalizador; (220 mg nanopartículas WO_3 , 220 mL RhB, Xe 10,000 K, 25°C).

La figura 51 muestra los cambios en los espectros de absorción de naranja de metilo, en los cuales se puede observar un decremento en la absorbancia de la disolución de NM con respecto a la inicial luego de transcurridos 300 minutos bajo irradiación de luz visible.

Asimismo, al igual que la disolución de CR, en la de NM se observó un ligero corrimiento a longitudes de onda menores en λ_{max} del colorante conforme pasa el tiempo de irradiación.

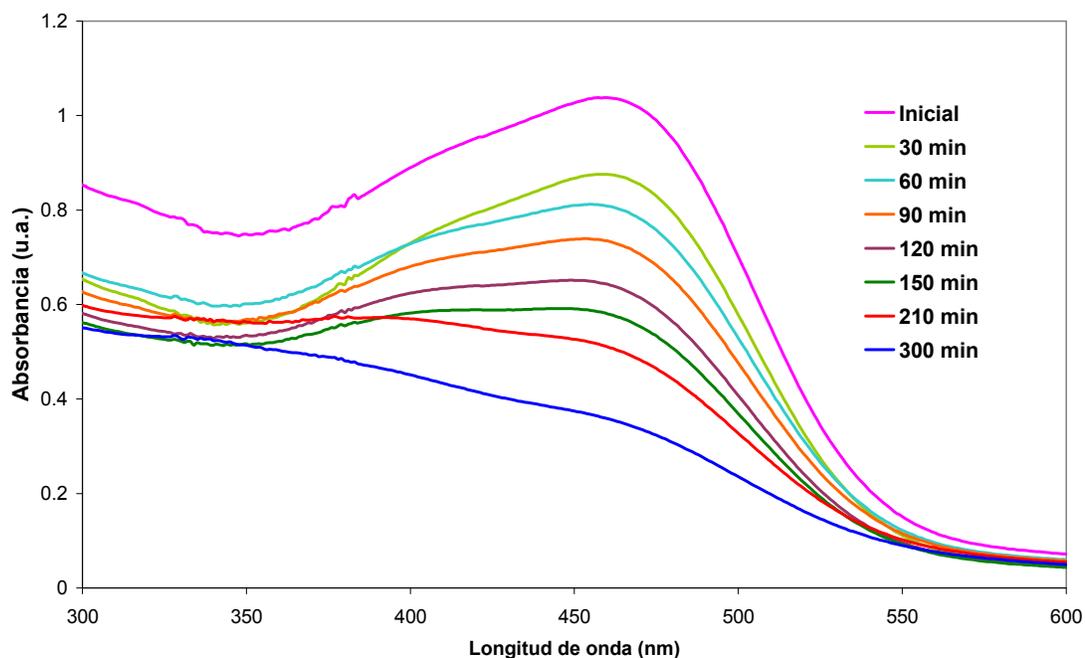


Figura 51.- Variación del espectro de absorción de una solución 10 mg/L de NM durante su degradación utilizando nanopartículas de WO_3 sintetizadas por precipitación ($40\text{-}600^\circ\text{C}$) como fotocatalizador; (220 mg nanopartículas WO_3 , 220 mL RhB, Xe 10,000 K, 25°C).

Existen algunos reportes en literatura del posible mecanismo mediante el cual se puede llevar a cabo la fotodegradación del naranja de metilo, el cual involucra dos pasos: una de-metilación y una hidroxilación [94].

Asimismo, se asume que el mecanismo es mediante el ataque directo sobre la molécula del colorante causando la destrucción de los grupos cromóforos, usualmente los enlaces del grupo azo $-\text{C}=\text{N}=\text{N}-\text{C}-$ [95].

Al igual que en el CR, el decremento en los espectros de absorción es indicativo de que se está llevando a cabo un proceso de fotodegradación del NM. Un comportamiento similar fue observado con las muestras obtenidas de los diferentes métodos de síntesis. Evidencias experimentales del grado de mineralización del colorante en cada caso serán presentadas en la sección de determinación de carbón orgánico total.

3.7.3.5.- Cálculo de la constante de velocidad y tiempo de vida media

El orden de reacción y la constante de velocidad para la degradación de RhB, IC, CR y NM en disolución acuosa en las pruebas fotocatalíticas fueron obtenidas mediante el método descrito en la sección 2.9. Asumiendo cinéticas para una reacción de primer orden se siguió la ecuación de Langmuir-Hinshelwood para una reacción de este orden [84], la cual corresponde a $-\ln(C_0/C) = k't$.

La tabla VII muestra los resultados obtenidos de las constantes de velocidad aparente (k') de las nanopartículas de WO_3 preparadas por los diferentes métodos de síntesis, así como su tiempo de vida media ($t_{1/2}$). En base a estos resultados podemos concluir que mediante el método de precipitación el tiempo de vida media menor fue de 37 minutos, obtenido de las muestras cuando la solución del precursor fue mantenida durante un tiempo de agitación de 40 minutos en la decoloración total de RhB e IC. Mientras en el método de la urea la muestra que presentó el tiempo de vida media menor fue la calcinada a 500°C para RhB de 34 minutos y para el IC de 38 minutos.

Por otro lado, en el método del citrato se obtuvo menor tiempo de vida media que los anteriores, mostrando los mejores resultados en la degradación de RhB y IC, los cuales fueron 30 y 31 minutos, respectivamente.

Tabla VII.- Constantes de velocidad aparente (k') y tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de experimentos de degradación fotocatalítica de colorantes empleando nanopartículas de WO_3 como fotocatalizador.

Método	Muestra	RhB		IC		CR		NM	
		k' (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)						
WO_3	Comercial	0.0118	59	0.0043	161	0.0005	1386	0.0011	630
	Nanopartículas	0.0097	71	-	-	-	-	-	-
Precipitación	40-400°C	0.0073	95	0.0189	37	0.0021	330	-	-
	40-500°C	0.0062	112	0.018	38	0.0012	578	-	-
	40-600°C	0.0188	37	0.0156	44	0.001	693	0.0036	192
	70-400°C	0.0067	103	0.0047	147	0.0009	770	-	-
	70-500°C	0.013	53	0.0086	80	0.0011	630	-	-
	70-600°C	0.0154	45	0.0059	117	0.0011	630	-	-
Urea	450°C	0.0082	85	0.0101	69	0.001	693	-	-
	500°C	0.0201	34	0.0181	38	0.0006	1155	0.0017	408
	600°C	0.0134	52	0.0145	48	0.0005	1386	-	-
Citrato	500°C	0.0139	50	0.0209	33	0.0016	433	-	-
	600°C	0.0147	47	0.0103	67	0.001	693	-	-
	700°C	0.0231	30	0.0221	31	0.0018	385	0.0029	239

3.7.4.- Determinación del grado de mineralización

3.7.4.1.- Análisis de carbón orgánico total (TOC)

Mediante el análisis de carbón orgánico total (TOC) se determinó el grado de mineralización de los colorantes empleados en las pruebas fotocatalíticas con el WO_3 bajo irradiación de luz visible. Se realizó una modificación de la concentración inicial de RhB para el análisis de TOC a una concentración de 15 mg/L con el objetivo de poder observar más a detalle las mediciones experimentales. Similares experimentos fueron realizados con el Degussa P-25 para comparar los resultados obtenidos con el WO_3 (véase tabla VIII). Para evitar interferencias en las mediciones de TOC, debido a la presencia de impurezas provenientes de reactivos, los experimentos con WO_3 fueron realizados utilizando el óxido comercial.

Los resultados muestran que no fue factible la completa mineralización de la RhB con el WO_3 bajo irradiación de luz visible. Esto puede ser debido a que sólo se están eliminando los grupos cromóforos (responsables de la coloración de los colorantes) de la molécula del colorante lo cual trae consigo sólo una decoloración de la RhB. Por lo tanto, el WO_3 conduce a la decoloración de la solución de RhB pero no necesariamente a su mineralización.

Tabla VIII.- Grado de mineralización de colorantes orgánicos utilizando WO_3 como fotocatalizador.

Colorante orgánico	Tiempo (h)	Grado de mineralización WO_3	Grado de mineralización Degussa P-25
RhB	50	16	84
	100	29	-
IC	50	30	-
	75	93	-
	96	-	87
CR	50	5	99

En el caso del IC un grado de mineralización del 93% fue alcanzado durante un periodo de tiempo de 75 horas bajo irradiación de luz visible. Esto confirma la alta actividad fotocatalítica de WO_3 en la degradación de IC, la cual es más alta que la observada por el Degussa P-25. Finalmente, el grado de mineralización para el CR con el WO_3 fue insignificante, debido principalmente a su enlace del tipo azo ($-N=N-$), el cual es muy complicado de romper ya que se requiere de una alta energía para conseguirlo.

3.7.5.- Pruebas fotocatalíticas en reactor de flujo continuo bajo irradiación de luz visible

3.7.5.1.- WO₃ en suspensión

Las pruebas para la evaluación de la actividad fotocatalítica de WO₃ en un reactor de flujo continuo se realizaron conforme lo descrito en la sección 2.8.3.1. El óxido empleado fue sintetizado a partir de una solución acuosa de paratungstato de amonio, preparada en las condiciones descritas en la sección 2.2.

Para este material se obtuvo el diagrama de difracción de rayos-X corroborando la formación del polimorfo de WO₃ en su forma monoclinica de acuerdo a la base de datos del JCPDS (No. Referencia 01-083-0950) como se observa en la figura 52. Como caracterización adicional del óxido su valor de banda de energía prohibida fue de $E_g = 2.60$ eV y el valor de área superficial BET fue de 4.67 m²/g.

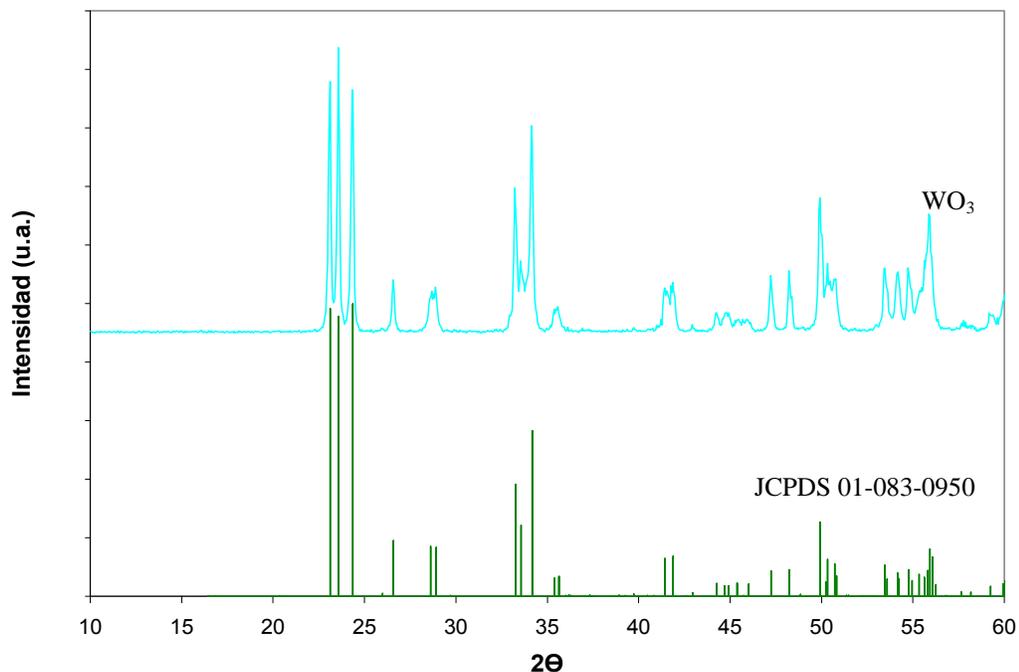


Figura 52.- Diagrama de difracción de rayos-X en polvo de WO₃ sintetizado a partir del paratungstato de amonio hidratado.

La figura 53 muestra la actividad fotocatalítica de WO_3 sintetizado a partir del paratungstato de amonio hidratado en la degradación de rodamina B en disolución acuosa. Se puede observar que después de 240 minutos bajo irradiación de luz visible, la solución acuosa de rodamina B permanece coloreada lo que es indicativo de la dificultad de degradación del colorante bajo estas condiciones experimentales.

Bajo estas condiciones, el fotocatalizador de WO_3 pudo decolorar la solución de RhB hasta en un 40%. Se observó menos capacidad del fotocatalizador empleando el reactor de flujo continuo que el reactor tipo Batch en la degradación de RhB, debido a la poca exposición del material a la irradiación de la lámpara, así como a las condiciones experimentales a las cuales se preparó este material con respecto a los anteriores. Esta prueba se realizó con el material en suspensión para poder comparar en el mismo reactor de flujo continuo y bajo las mismas condiciones la actividad fotocatalítica del WO_3 inmovilizado.

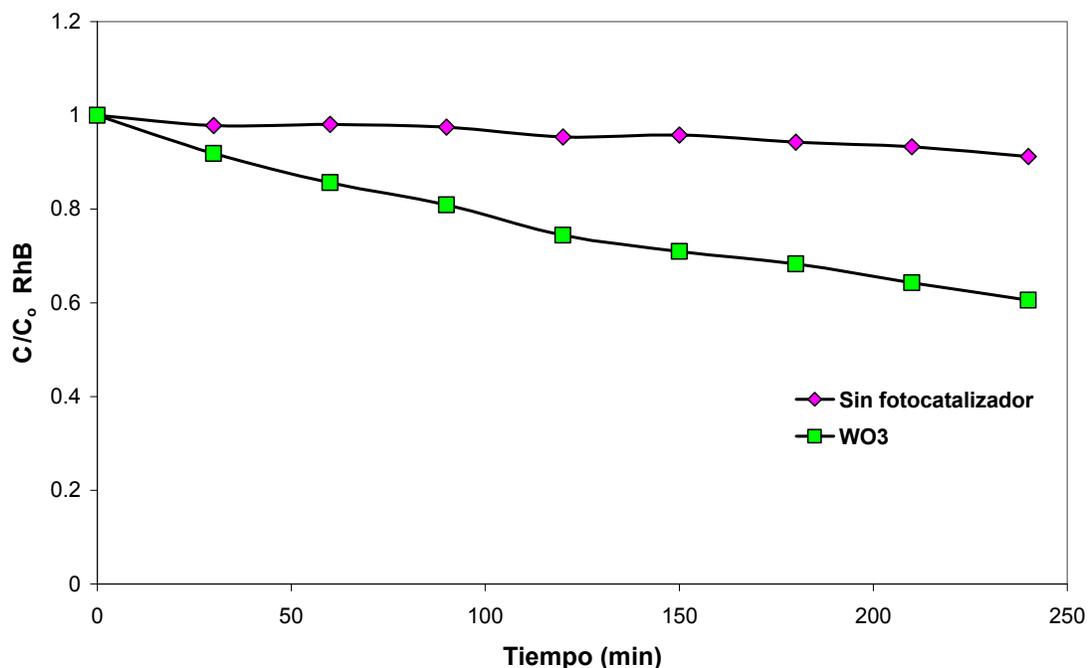


Figura 53.- Evolución de la concentración de RhB (5 mg/L) durante su degradación fotocatalítica en presencia de WO_3 sintetizado a partir de paratungstato de amonio hidratado; (1000 mg WO_3 , 1000 mL RhB, Xe 6,000 K, 25°C).

3.7.5.2.- WO₃ inmovilizado en las paredes del reactor

La figura 54 muestra la actividad fotocatalítica de WO₃ inmovilizado en las paredes del reactor para la degradación de rodamina B en disolución acuosa. Se puede observar que después de 240 minutos bajo irradiación de luz visible todavía permanece la disolución de rodamina B coloreada y sin ser decolorada en cantidades significativamente apreciables. La muestra con el WO₃ inmovilizado presentó una decoloración de RhB de un 15%, menor que la observada con la muestra en suspensión.

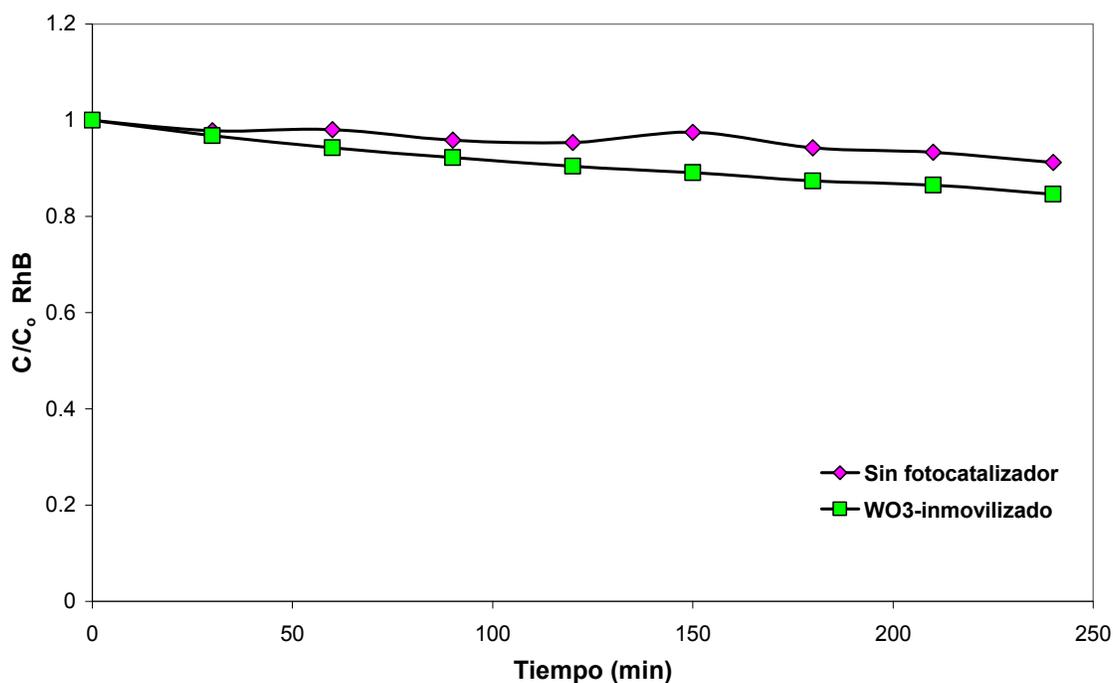


Figura 54.- Evolución de la concentración de RhB (5 mg/L) durante su degradación fotocatalítica en presencia de WO₃ inmovilizado en las paredes del reactor; (1000 mL RhB, Xe 6,000 K, 25°C).

Por lo tanto, se puede concluir de estos resultados que bajo las mismas condiciones y utilizando un reactor de flujo continuo se observó una mejor actividad fotocatalítica en la degradación de rodamina B en disolución acuosa cuando el WO_3 fue utilizado en suspensión, esto debido a que existe una mayor interacción (área de contacto) del material con la disolución de RhB. En segunda instancia la poca actividad que presenta el WO_3 inmovilizado en las paredes del reactor puede ser debido al espesor del recubrimiento.

3.7.5.3.- Cálculo de la constante de velocidad y tiempo de vida media

El orden de reacción y la constante de velocidad para la degradación de RhB en disolución acuosa en las pruebas fotocatalíticas realizadas en un reactor de flujo continuo, utilizando como fotocatalizador el WO_3 en suspensión e inmovilizado en las paredes del reactor, fueron obtenidas mediante el método descrito en la sección 2.9.

La tabla IX muestra los resultados obtenidos de las constantes de velocidad aparente (k') de WO_3 en suspensión e inmovilizado en las paredes del reactor, así como su tiempo de vida media ($t_{1/2}$). En base a estos resultados podemos concluir que el tiempo de vida media es menor con el WO_3 en suspensión que inmovilizado, debido a lo que anteriormente se mencionó.

Tabla IX.- Constantes de velocidad aparente (k') y tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de experimentos de degradación fotocatalítica de colorantes empleando WO_3 como fotocatalizador en reactor de flujo continuo.

Método	Muestra	RhB	
		K' (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
WO_3	Suspension	0.0061	114
	Inmovilizado	0.0007	990

3.7.6.- Pruebas fotocatalíticas utilizando como fotocatalizador WO_3 comercial en suspensión en reactor tipo batch bajo irradiación de luz UV

Se realizaron pruebas fotocatalíticas de la degradación de rodamina B e índigo carmín en disolución acuosa con el WO_3 comercial en suspensión bajo irradiación de luz UV (véase figuras 55 y 56, respectivamente). Las pruebas fueron realizadas para conocer más a fondo el proceso de activación de WO_3 por la radiación empleada. En principio, la presencia de un colorante con enlaces π conjugados es susceptible de fotosensitizarse e iniciar así su proceso de degradación. Esta situación no ocurre cuando se emplea radiación ultravioleta, de ahí la importancia de realizar los experimentos y determinar si está ocurriendo el proceso de fotosensitización por luz visible.

3.7.6.1.- Degradación de rodamina B

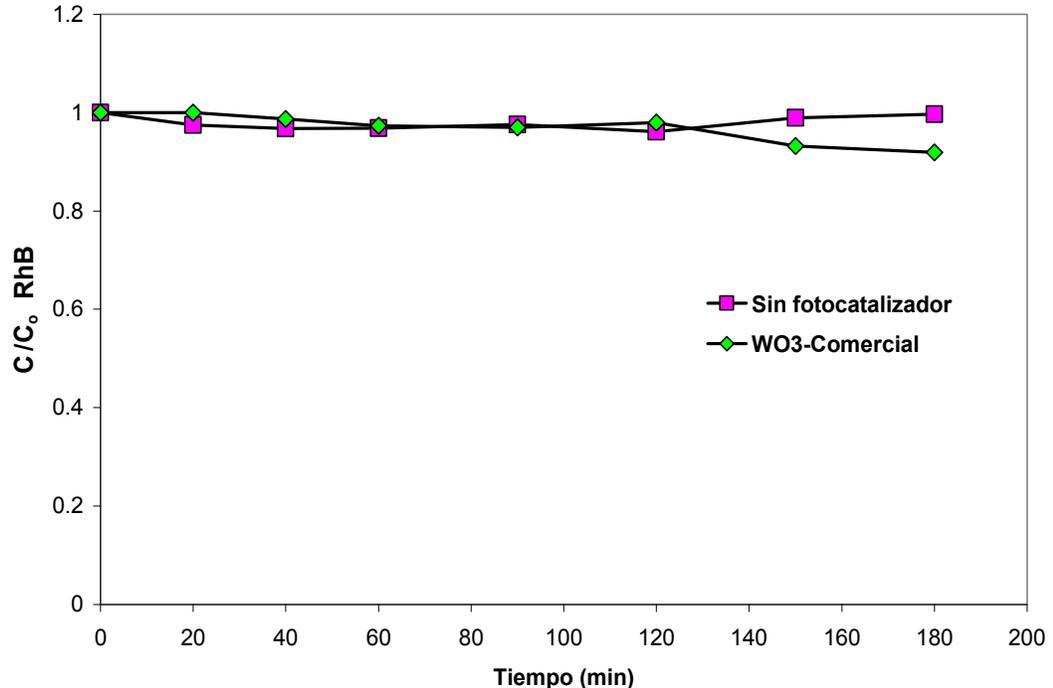


Figura 55.- Evolución de la concentración de RhB (5 mg/L) durante su degradación fotocatalítica en presencia de WO_3 comercial; (200 mg WO_3 , 200 mL RhB, UV-365 nm, 25°C).

La figura 55 muestra la actividad fotocatalítica de WO_3 comercial en la degradación de rodamina B en disolución acuosa. Se puede observar que el WO_3 presenta una nula actividad fotocatalítica en la degradación de RhB bajo irradiación de luz UV, con respecto a lo observado por acción de luz visible.

3.7.6.1.- Degradación de índigo carmín

La figura 56 muestra la actividad fotocatalítica de WO_3 comercial en la degradación de índigo carmín en disolución acuosa, la cual fue mejor que la observada con la RhB. A diferencia de con la RhB, el WO_3 presenta actividad fotocatalítica en la degradación de IC bajo luz UV pero sin llegar a ser mejor que la observada con luz visible. En la degradación de CR y NM un caso similar a la RhB fue observado.

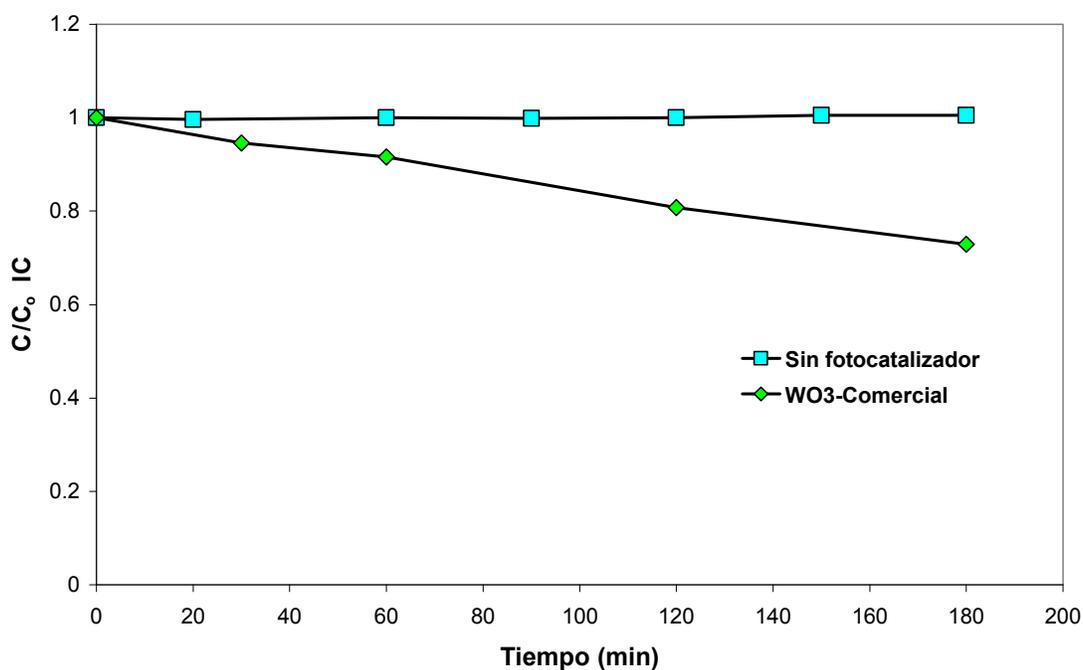


Figura 56.- Evolución de la concentración de IC (30 mg/L) durante su degradación fotocatalítica en presencia de WO_3 comercial; (200 mg WO_3 , 200 mL IC, UV-365 nm, 25°C).

Los resultados obtenidos con rodamina B e índigo carmín, muestran que la degradación del primero es debido a un proceso de fotosensitización del colorante; mientras que en el caso del índigo carmín los procesos de fotosensitización y fotocátalisis operan simultáneamente, aunque éste último con una menor contribución. En particular, el proceso de fotosensitización es el que contribuye mayoritariamente en la degradación de los colorantes, ya que estos pueden absorber luz visible en el rango de los 460 a 700 nm y favorecer este proceso.

3.8.- Mecanismos posibles durante la degradación de colorantes en disolución acuosa

El proceso mediante el cual un material fotocatalizador puede ser activado mediante la irradiación de luz UV y visible para degradar contaminantes orgánicos puede ocurrir mediante dos mecanismos posibles: mediante un proceso de fotocátalisis y de fotosensitización.

3.8.1.- Mecanismo por fotocátalisis para la degradación de colorantes en disolución acuosa utilizando como fotocatalizador WO_3

El proceso de fotocátalisis (véase figura 57) se basa en la excitación de un sólido fotocatalizador (normalmente semiconductor de banda ancha) por acción de radiación electromagnética de una longitud de onda apropiada.

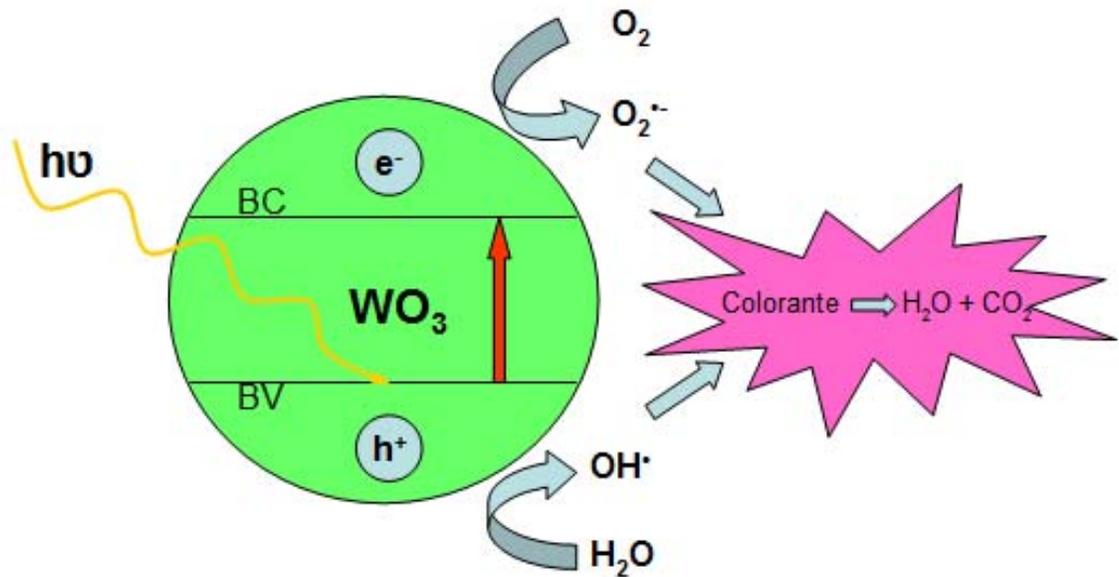
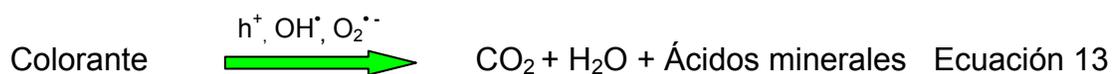


Figura 57.- Mecanismo de degradación por fotocatalisis de colorantes en disolución acuosa utilizando como fotocatalizador WO_3 .

Enseguida son numeradas las reacciones mediante las cuales este proceso contribuye a la degradación de los colorantes:



Mediante la absorción de longitud de onda (λ) apropiada por parte del fotocatalizador, se crean pares hueco-electrón ($h^+ - e^-$) (ecuación 10), algunos de los cuales se recombinan mientras que otros son capaces de migrar a la superficie del fotocatalizador donde pueden participar en reacciones de óxido-reducción.

Los huecos fotogenerados en la banda de valencia del semiconductor pueden oxidar al contaminante por contacto directo de éste con la superficie del fotocatalizador, o pueden reaccionar primero con especies como el agua y el ion OH^- dando lugar a la formación del radical OH^\bullet (ecuación 11), que posteriormente oxidará al contaminante. Por otro lado los electrones generados en la banda de conducción reaccionan con algún agente oxidante, generalmente el oxígeno dado que el proceso fotocatalítico se lleva normalmente a cabo en ambientes aerobios, dando con ello la formación del radical $\text{O}_2^{\bullet -}$ (ecuación 12). Finalmente los huecos (h^+), junto con el radical hidroxilo (OH^\bullet) y el radical superóxido $\text{O}_2^{\bullet -}$ generados conducen a la degradación del colorante para formar como producto final dióxido de carbono (CO_2), agua (H_2O) y algunos ácidos minerales simples (ecuación 13) [90][96]-[97].

3.8.2.- Mecanismo de fotosensitización para la degradación de colorantes en disolución acuosa utilizando como fotocatalizador WO_3

En el proceso de fotosensitización (véase figura 58), normalmente un donador de electrones (colorantes orgánicos) absorbe el flujo de fotones incidente, provocando que sus electrones del orbital π sean transferidos a un estado excitado del propio colorante π^* (ecuación 14). Posteriormente, los electrones que pasaron al estado excitado π^* son inyectados a la banda de conducción del fotocatalizador (ecuación 15).

Posteriormente, esos electrones en la banda de conducción reaccionan con el O_2 conduciendo a la formación del radical superóxido $\text{O}_2^{\bullet -}$ (ecuación 16), para finalmente llevar a la degradación del colorante a sus productos finales (ecuación 17) [90][96][97].

A continuación se describen las reacciones mediante las cuales este proceso contribuye a la degradación del colorantes:

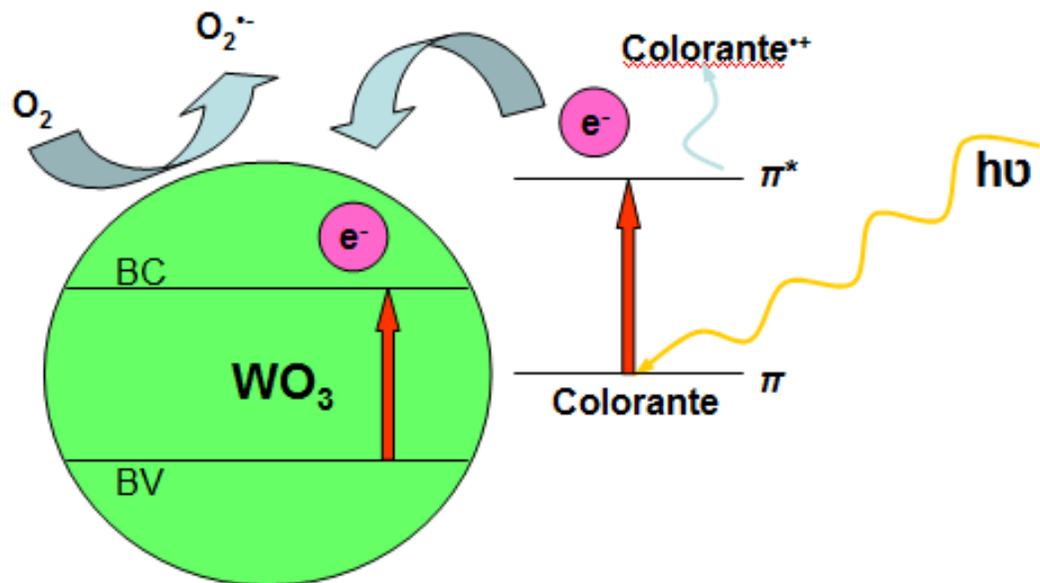
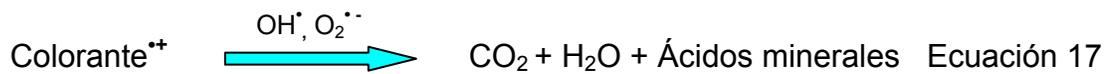
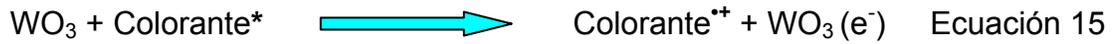
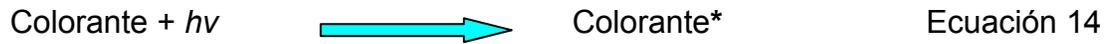


Figura 58.- Mecanismo de degradación por fotosensibilización de colorantes en disolución acuosa utilizando como fotocatalizador WO_3 .

En base a lo que se mencionó anteriormente y a las pruebas fotocatalíticas por acción de luz visible y UV, se puede concluir que la degradación de colorantes orgánicos mediante la irradiación de luz visible puede ser llevada a cabo mediante ambos procesos, fotocatalítico y fotosensitización, debido a la longitud de onda que emite la lámpara, en la cual su máxima intensidad se encuentra por encima de los 400 nm, ya que anteriormente se ha reportado que ambos procesos pueden participar juntos cuando se trabaja a longitudes de onda por encima de los 420 nm [96]. En términos generales, se puede concluir de acuerdo a lo observado al grado de mineralización que presentó la RhB e IC, que sólo este último pudo ser totalmente mineralizado. Esto se encuentra asociado a que sólo en el caso del índigo carmín opera el proceso de fotocatálisis. Así, una vez decolorada la solución, la ausencia de color no impide la continua degradación del colorante mediante un proceso de fotocatálisis, hasta eventualmente llegar a CO₂ y H₂O. Mientras que para la RhB, CR y NM opera principalmente el proceso de fotosensitización, por lo que al ser decolorada la solución, la reacción de degradación se ve frenada por la ausencia del colorante que active el proceso de fotosensitización.

3.9.- Actinometría

3.9.1.- Curva de calibración para actinometría

La curva de calibración para la actinometría se realizó para determinar la cantidad de energía emitida por la lámpara de Xenón de 6,000 K y 10,000 K, la cual se llevó a cabo en base al procedimiento descrito en el apartado 2.10.1. (Tabla III). Ésta se obtuvo a una longitud de onda (λ) de 510 nm, graficando la concentración de Fe^{II} (estándares de concentración conocidos) en el eje de las abscisas (x) y la absorbancia en el eje de las ordenadas (y).

Por lo tanto, obtenida la curva de calibración para la actinometría, se calculó el coeficiente de correlación lineal (r) para determinar si los puntos experimentales de los estándares de concentración de Fe^{II} contra absorbancia se ajustaban a una línea recta.

Se observó un excelente coeficiente de correlación lineal en el intervalo de concentraciones de 0-0.1 mM de Fe^{II} (véase figura 59). Por último se obtuvo la recta de regresión lineal de los datos obtenidos en la curva de calibración para la actinometría y así determinar la ecuación de la recta (pendiente y ordenada de la recta). La ecuación de la recta obtenida se utilizó para obtener los valores de concentración de Fe^{II} durante la realización de la actinometría con la lámpara de 6,000 K y 10,000 K.

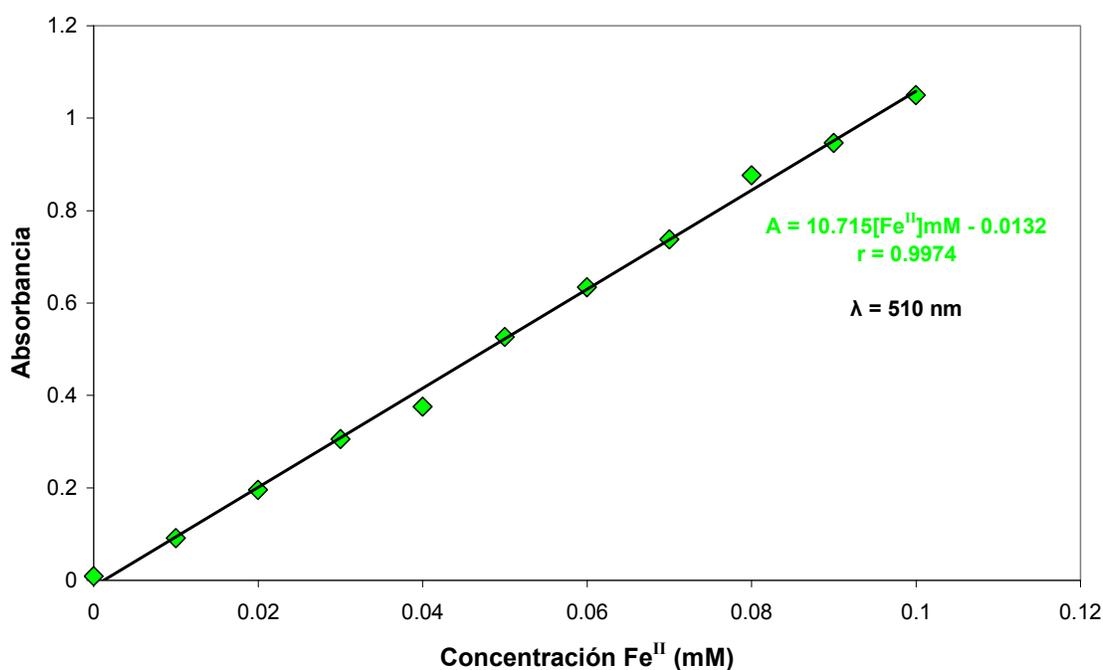


Figura 59.- Curva de calibración para la actinometría con lámpara de Xenón de 6,000 K y 10,000 K.

3.9.2.- Determinación de la energía y cálculo del rendimiento cuántico

La energía emitida por la lámpara de Xe de 6,000 K y 10,000 K, así como el rendimiento cuántico de WO_3 , fueron obtenidos mediante el procedimiento descrito en la sección 2.10.2. La energía emitida por la lámpara de Xenón de 6,000 K y 10,000 K fue de 1.158×10^{-5} E/s y de 3.387×10^{-5} E/s, respectivamente. Utilizando este dato y aplicando la ecuación 9 descrita en el apartado 2.10.2., se obtuvo el rendimiento cuántico (n) de WO_3 en las diferentes condiciones experimentales empleadas (véase tabla X).

Tabla X.- Cálculo del rendimiento cuántico de experimentos de degradación fotocatalítica de colorantes empleando WO_3 como fotocatalizador en forma de nanopartículas e inmovilizado.

Reactor tipo Batch, lámpara de Xenón 10,000 K									
Método	Muestra	RhB	RhB	IC	IC	CR	CR	NM	NM
		n (mol/E)	n_r						
WO_3	Comercial	6.060E-05	1	1.044E-04	1	7.062E-06	1	1.653E-05	1
	Nanopartículas	4.981E-05	0.82	-	-	-	-	-	-
Precipitación	40-400°C	3.749E-05	0.62	5.981E-04	5.73	2.966E-05	4.20	-	-
	40-500°C	3.184E-05	0.53	5.697E-04	5.46	1.695E-05	2.40	-	-
	40-600°C	9.654E-05	1.59	4.937E-04	4.73	1.412E-05	2	5.411E-05	3.27
	70-400°C	3.441E-05	0.57	1.487E-04	1.42	1.271E-05	1.80	-	-
	70-500°C	6.676E-05	1.10	2.722E-04	2.61	1.554E-05	2.20	-	-
	70-600°C	7.908E-05	1.30	1.867E-04	1.79	1.554E-05	2.20	-	-
Urea	450°C	4.211E-05	0.69	3.196E-04	3.06	1.412E-05	2	-	-
	500°C	1.032E-04	1.70	5.728E-04	5.49	8.474E-06	1.20	2.555E-05	1.55
	600°C	6.881E-05	1.14	4.589E-04	4.40	7.062E-06	1	-	-
Citrato	500°C	7.138E-05	1.18	6.614E-04	6.34	2.260E-05	3.20	-	-
	600°C	7.549E-05	1.25	3.260E-04	3.12	1.412E-05	2	-	-
	700°C	1.186E-04	1.96	6.994E-04	6.70	2.542E-05	3.60	4.359E-05	2.64
Reactor de flujo continuo, lámpara de Xenón 6,000 K									
Método	Muestra	RhB	RhB						
		n (mol/E)	n_r						
WO_3	Suspension	9.164E-05	1						
	Inmovilizado	1.052E-05	0.11						

De estos resultados podemos concluir que la muestra preparada por el método de citrato a una temperatura de calcinación de 700°C presentó el rendimiento cuántico mayor, tanto en la degradación de rodamina B como en el índigo carmín en el reactor tipo Batch empleando una lámpara de Xenón de 10,000 K. Por otro lado, cuando el WO_3 se inmovilizó en las paredes del reactor de flujo continuo utilizando una lámpara de Xenón de 6,000 K presentó un rendimiento cuántico menor que en suspensión en la degradación de RhB.

CAPITULO 4.- CONCLUSIONES

- Se obtuvieron satisfactoriamente nanopartículas de WO_3 por 3 diferentes métodos de síntesis (precipitación, acomplejamiento con urea y citrato). Asimismo, se realizó la inmovilización de WO_3 en las paredes del reactor.
- No fue posible obtener una morfología homogénea de las nanopartículas de WO_3 . En general se obtuvieron morfologías heterogéneas con partículas de forma rectangular, cuadrada y ovalada. Por lo que el método de síntesis condiciona la morfología de las partículas.
- Diferente actividad fotocatalítica de WO_3 fue observada con los distintos colorantes orgánicos empleados. Las nanopartículas de WO_3 sólo fueron capaces de decolorar completamente las soluciones de RhB e IC. Incluso este último pudo ser totalmente mineralizado. Diferente caso fue observado con el CR y NM, presentando una mayor resistencia a su degradación, debido a la dificultad de romper su enlace tipo azo.
- El IC pudo ser totalmente mineralizado y no así la RhB, debido a que sólo en este opera el proceso de fotocatálisis, lo que permite el avance de la reacción en ausencia de color. Por otro lado, en la RhB, CR y NM opera el proceso de fotosensitización, lo que frena la reacción de fotosensitización en ausencia de color.
- La actividad fotocatalítica de WO_3 fue mejor en cuanto al grado de mineralización del IC que el observado con el Degussa P-25 bajo las mismas condiciones experimentales.

- Uno de los factores que contribuyen con la actividad fotocatalítica de WO_3 es su E_g y su estructura cristalina formada por octaedros (WO_6). Otro importante aspecto de WO_3 es su capacidad de absorber la luz en el espectro visible, lo cual lo hace ventajoso sobre materiales activos con luz UV.
- Las nanopartículas de WO_3 preparadas por el método de citrato presentaron la mayor actividad fotocatalítica y por ende el rendimiento cuántico en la degradación de RhB e IC, en particular la muestra calcinada a 700°C por su morfología en forma ovalada y alta cristalinidad.
- La poca actividad fotocatalítica observada por el WO_3 inmovilizado en las paredes del reactor es debido a la poca interacción con el colorante y al espesor del recubrimiento.
- El mecanismo de degradación de colorantes orgánicos en disolución acuosa con WO_3 fue mediante dos procesos competitivos, fotocatalítico y fotosensitización.

REFERENCIAS

- [1] S. Malato, *Photocatalysis and Advanced Oxidation Technologies Applied to Water Treatment, In Workshop on "Catalytic process for clean chemistry and water and air pollution", Hammamet – Tunisia, (2000).*
- [2] S. P. Parra Cardona, *Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects (Tesis Doctoral), Universidad del Valle, Cali, Colombia, (2001).*
- [3] T. Oppenlander, *Photochemical Purification of Water and Air, Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts, Ed. WILEY-VCH, (2003).*
- [4] C. P. Huang, C. Dong, Z. Tang, *Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment, Waste Management, 13, (1993), 361-377.*
- [5] W. H. Glaze, *Drinking-water treatment with ozone. Environmental Science and Technology, 21, (1987), 224-230.*
- [6] W. H. Glaze, J. W. Kang, D. H. Chapin, *The Chemistry of Water Treatment and Processes Involving Ozone, Hidrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, Ozone Science & Technology, 9, (1987), 335-352.*
- [7] J. M. Wu, T. W. Zhang, *Photodegradation of rhodamine B in water assisted by titania films prepared through a novel procedure, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 162, (2004), 171–177.*

- [8] M. Asilturk, F. Sayilkan, S. Erdemoglu, M. Akarsu, H. Sayilkan, M. Erdemoglu, E. Arpac, *Characterization of the hydrothermally synthesized nano-TiO₂ crystallite and the photocatalytic degradation of Rhodamine B*, *Journal of Hazardous Materials*, 129, (2006), 164–170.
- [9] Y. Zhao, C. Li, X. Liu, F. Gu, H.L. Du, L. Shi, *Zn-doped TiO₂ nanoparticles with high photocatalytic activity synthesized by hydrogen–oxygen diffusion flame*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 79, (2008), 208–215.
- [10] A. Ozdemir, C. S. Keskin, *Removal of a binary dye mixture of congo red and malachite, green from aqueous solutions using a bentonite adsorbent*, *Clays and Clay Minerals*, 57, 6, (2009), 695–705.
- [11] J. Pignatello, E. Oliveros, A. Mackay, *Advanced Oxidation Processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry*, *Environmental Science and Technology*, 35, (2006), 1-84.
- [12] V. Sarria, C. Pulgarín, *Desarrollo de procesos fotoquímicos y biológicos acoplados como una alternativa natural para el tratamiento de aguas. Seminario Internacional de Métodos Naturales para el Tratamiento de Aguas Residuales*, (2004), 108-115.
- [13] I. A. Alaton, G. Tureli, T. O. Hanci, *Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology*, *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 202, (2009), 142-153.

- [14] J. Tang, Z. Zou, J. Yin, J. Ye, *Photocatalytic degradation of methylene blue on CaIn_2O_4 under visible light irradiation*, *Chemical physics letters*, 382, (2003), 175-179.
- [15] T. Zhang, T. Oyama, S. Horikoshi, H. Hidaka, J. Zhao, N. Serpone, *Photocatalyzed N-demethylation and degradation of methylene blue in titania dispersions exposed to concentrated sunlight*, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 73 (2002), 287–303.
- [16] H. Zollinger (Ed.), *Color Chemistry, Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 2nd Edition, VCH, Weinheim, (1991).
- [17] D. S. Kima, Y. S. Park, *Photocatalytic decolorization of rhodamine B by immobilized TiO_2 onto silicone sealant*, *Chemical Engineering Journal*, 116, (2006), 133–137.
- [18] C. Flox, S. Ammar, C. Arias, E. Brillas, A. V. Vargas Zavala, R. Abdelhedi, *Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 67, (2006), 93–104.
- [19] I. D. Mall, V. C. Srivastava, N. K. Agarwal, I. M. Mishra, *Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses*, *Chemosphere*, 61, 4, (2005), 492–501.

- [20] N. Bao, X. Feng, Z. Yang, L. Shen, X. Lu, *Highly Efficient Liquid-Phase Photooxidation of an Azo Dye Methyl Orange over Novel Nanostructured Porous Titanate-Based Fiber of Self-Supported Radially Aligned $H_2Ti_8O_{17} \cdot 1.5H_2O$ Nanorods*, *Environmental Science and Technology*, 38, (2004), 2729-2736.
- [21] P. Wilhelm, D. Stephan, *Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via $SiO_2@TiO_2$ nano-spheres*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 185, (2007), 19–25.
- [22] I. Othman, R. M. Mohamed, F. M. Ibrahim, *Study of photocatalytic oxidation of indigo carmine dye on Mn-supported TiO_2* , *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 189, (2007), 80–85.
- [23] J. M. Herrmann, *Heterogeneous Photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase system*, *Catalysis Today*, 24, (1995), 147-164.
- [24] S. Malato, *Solar photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water*, ed. E. CIEMAT, Madrid, (1999).
- [25] J. Blanco, S. Malato, *Solar detoxification*, ed. N.S. UNESCO, *World Solar Programme 1996-2005*, (2001).
- [26] R. C. Parag, B. P. Aniruddha, *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions*, *Advances in Environmental Research*, 8, (2004), 501-555.

- [27] M. Ana Muñoz Peiro, *Nuevas Aportaciones al Desarrollo de Metodologías en Química Verde: Eliminación Fotocatalítica de Contaminantes Fenólicos – Preparación de Fotocatalizadores Mediante Procesos Químicos Suaves (Tesis Doctoral)*, Universidad Autónoma de Barcelona, (2003).
- [28] X. Domenech, W. F. Jardim, M. I. Litter, *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED)*, (2001), 3–26.
- [29] *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Documento disponible en: <http://www.cnea.gov.ar/cyted/default.html>. Cyted, Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, Corporación Iberoamericana, (2003).*
- [30] J. Garcia Montaña, *Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for commercial reactive azo dyes removal (Tesis Doctoral)*, J. Garcia Montaña, Departamento de Química, Universidad Autónoma de Barcelona, (2007).
- [31] E. Neyens, J. Baeyens, *A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, Journal of Hazardous Materials*, 98, (2003), 33-50.
- [32] D. Bahnemann, *Photocatalytic water treatment: solar energy applications, Solar Energy*, 77, (2004), 445-459.
- [33] T. Aarthi, G. Madras, *Photocatalytic Degradation of Rhodamine Dyes with Nano-TiO₂, Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, (2007), 7-14.

- [34] J. M. Wu, T. W. Zhang, *Photodegradation of rhodamine B in water assisted by titania films prepared through a novel procedure*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162, (2004), 171-177.
- [35] M. Rodriguez, V. Sarria, S. Esplugas, C. Pulgarin, *Photo-fenton treatment of biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution*, *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 151, (2002), 129-135.
- [36] H. F. Fogler, *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*, Ed. 3^{era} Prentice hall, (2001), 582-583.
- [37] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis fundamentals and applications*, Ed. By Kudanminami, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan, (1999).
- [38] J. Tang, Z. Zou, and J. Ye, *Efficient Photocatalytic Decomposition of Organic Contaminants over CaBi₂O₄ under Visible-Light Irradiation*, *Angewandte Chemie, International Edition*, 43, (2004), 4463–4466.
- [39] J. Yua, J. Xiong, B. Cheng, Y. Yub, J. Wang, *Hydrothermal preparation and visible-light photocatalytic activity of Bi₂WO₆ powders*, *Journal of Solid State Chemistry*, 178, (2005), 1968–1972.
- [40] P. A. Deshpande, G. Madras, *Photocatalytic degradation of phenol by base metal-substituted orthovanadates*, *Chemical Engineering Journal*, 161, (2010), 136-145.

- [41] Z. Zhang, W. Wang, M. Shang, W. Yin, *Photocatalytic degradation of rhodamine B and phenol by solution combustion synthesized BiVO₄ photocatalyst*, *Catalysis Communications*, 11, (2010), 982-986.
- [42] D. Fabbri, A. B. Prevot, E. Pramauro, *Effect of surfactant microstructures on photocatalytic degradation of phenol and chlorophenols*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 62, (2006), 21-27.
- [43] M. J. Watts, A. T. Cooper, *Photocatalysis of 4-chlorophenol mediated by TiO₂ fixed to concrete surfaces*, *Solar Energy*, 82, (2008), 206-211.
- [44] V. Augugliaro, A. Bianco Prevot, J. Cáceres Vázquez, E. García-López, A. Irico, V. Loddo, S. Malato Rodríguez, G. Marcí, L. Palmisano, E. Pramauro, *Photocatalytic oxidation of acetonitrile in aqueous suspension of titanium dioxide irradiated by sunlight*, *Advances in Environmental Research*, 8, (2004), 329-335.
- [45] F. Abramovic Biljana, B. Anderluh Vesna, S. Topalov Anđelka, F. Gaál Ferenc, *Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of 3-amino-2-chloropyridine*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 48, (2004), 213-221.
- [46] T. Zhang, T. Oyama, S. Horikoshi, J. Zhao, N. Serpone, H. Hidaka, *Photocatalytic decomposition of the sodium dodecylbenzene sulfonate surfactant in aqueous titania suspensions exposed to highly concentrated solar radiation and effects of additives*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 42, (2003), 13-24.
- [47] S. Gelover, T. Leal, E. R. Bandala, A. Román, A. Jimene, C. Estrada, *Catalytic photodegradation of alkyl surfactants*, *Water Science & Technology*, 42, (2000), 101-106.

- [48] S. Devipriya, S. Yesodharan, *Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 86, (2005), 309-348.
- [49] J. Araña, C. Garriga i Cabo, C. Fernández Rodríguez, J. A. Herrera Melián, J. A. Ortega Méndez, J. M. Doña Rodríguez, J. Pérez Peña, *Combining TiO₂ photocatalysis and wetland reactors for the efficient treatment of pesticides*, *Chemosphere*, 71, (2008), 788-794.
- [50] K. Osathaphan, B. Chucherdwatanasak, P. Rachdawong, V. K. Sharma, *Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous titanium dioxide suspensions: Effect of ethylenediaminetetraacetate*, *Solar Energy*, 82, (2008), 1031-1036.
- [51] K. Chiang, R. Amal, T. Tran, *Photocatalytic degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide*, *Advances in Environmental Research*, 6, (2002), Pages 471-485.
- [52] A. Martínez de la Cruz, S. Obregon Alfaro, *Synthesis and characterization of nanoparticles of α -Bi₂Mo₃O₁₂ prepared by co-precipitation method: Langmuir adsorption parameters and photocatalytic properties with rhodamine B*, *Solid State Sciences*, 11, (2009), 829-835.
- [53] A. Martínez-de la Cruz, D. Sánchez Martínez, E. López Cuéllar, *Synthesis and characterization of WO₃ nanoparticles prepared by the precipitation method: Evaluation of photocatalytic activity under vis-irradiation*, *Solid State Sciences*, 12, (2010), 88–94.

- [54] L. L. Costa, A. G. S. Prado, *TiO₂ nanotubes as recyclable catalyst for efficient photocatalytic degradation of indigo carmine dye*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 201, (2009), 45-49.
- [55] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J. M. Herrmann, *Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, (2002), 75-90.
- [56] R. L. Ziolli, W. F. Jardim, *Photochemical transformations of water-soluble fraction (WSF) of crude oil in marine waters: A comparison between photolysis and accelerated degradation with TiO₂ using GC-MS and UVF*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 155, (2003), 243-252.
- [57] M. D'Auria, L. Emanuele, R. Racioppi, V. Velluzzi, *Photochemical degradation of crude oil: Comparison between direct irradiation, photocatalysis and photocatalysis on zeolite*, *Journal of Hazardous Materials*, 164, (2009), 32-38.
- [58] S. Parra, E. Hemmer, P. Péringer, C. Pulgarín, *Effect of the nature of substituents in aromatic rings on the biodegradability and toxicity of photodegraded solutions*, *International Symposium on Solar Chemistry: Baden, Switzerland*, (1997).
- [59] G. R. Bamwenda, H. Arakawa, *The visible light induced photocatalytic activity of tungsten trioxide powders*, *Applied Catalysis A: General*, 210, (2001), 181-191.

- [60] X. F. Cheng, W. H. Leng, D. P. Liu, J. Q. Zhang, C. N. Cao, *Enhanced photoelectrocatalytic performance of Zn-doped WO₃ photocatalysts for nitrite ions degradation under visible light*, *Chemosphere*, 68, (2007), 1976–1984.
- [61] S. J. Hong, H. Jun, P. H. Borse, J. S. Lee, *Size effects of WO₃ nanocrystals for photooxidation of water in particulate suspension and photoelectrochemical film systems*, *international journal of hydrogen energy*, 34, (2009), 3234-3242.
- [62] T. Todorovski, M. Najdoski, *The solution growth route and characterization of electrochromic tungsten oxide thin films*, *Materials Research Bulletin*, 42, (2007), 2025-2031.
- [63] D. Y. Lu, J. Chen, H. J. Chen, L. Gong, S. Z. Deng, N. S. Xu, *Raman study of thermochromic phase transition in tungsten trioxide nanowires*, *Applied Physics Letters*, 90, (2007), 041919.
- [64] B. P. Jelle, G. Hagen, *Performance of an electrochromic window based on polyaniline, prussian blue and tungsten oxide*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 58, (1999), 277–286.
- [65] J. D. Guo, Y. J. J. Li, M. S. Whittingham, *Hydrothermal synthesis of electrode materials Pyrochlore tungsten trioxide film*, *Journal of Power Sources*, 54, (1995), 461–4.
- [66] A. A. Tomchenko, V. V. Khatko, I. Emelianov, *WO₃ thick-film gas sensor*, *Sensors and Actuators B*, 46, (1998), 8–14.

- [67] D. S. Lee, S. D. Han, J. S. Hun, D. D. Lee, Nitrogen oxide-sensing characteristic of WO_3 -based nanocrystalline thick film gas sensor, *Sensors and Actuators B*, 60, (1999), 57–63.
- [68] N. Asim, S. Radiman, M. A. bin Yarmo, Synthesis of WO_3 in nanoscale with the usage of sucrose ester microemulsion and CTAB micelle solution, *Materials Letters*, 61, (2007), 2652–2657.
- [69] T. Kim, A. Burrows, C. J. Kiely, I. E. Wachs, Molecular/electronic structure–surface acidity relationships of model-supported tungsten oxide catalysts, *Journal of Catalysis*, 246, (2007), 370–381.
- [70] A. Enesca, A. Duta, J. Schoonman, Study of photoactivity of tungsten trioxide (WO_3) for water splitting, *Thin Solid Films*, 515, (2007), 6371–6374.
- [71] K. Nishio, T. Tsuchiya, Electrochromic thin films prepared by sol-gel process, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 68, (2001), 270–293.
- [72] E. O. Zayima, P. Liub, S. H. Leeb, C. E. Tracy, J. A. Turner, J. R. Pitts, S. K. Deb, Mesoporous sol-gel WO_3 thin films via poly(styrene-co-allyl-alcohol) copolymer templates, *Solid State Ionics*, 165, (2003), 65–72.
- [73] W. Wang, Y. Pang, S. N. B. Hodgson, XRD studies of thermally stable mesoporous tungsten oxide synthesized by a templated sol-gel process from tungstic acid precursor, *Microporous and Mesoporous Materials*, 121, (2009), 121–128.

- [74] S. Supothina, P. Seeharaj, S. Yoriya, M. Sriyudthsak, *Synthesis of tungsten oxide nanoparticles by acid precipitation method*, *Ceramics International*, 33, (2007), 931–936.
- [75] R. Huirache Acuña, F. Paraguay Delgado, M. A. Albiterd, J. Lara Romero, R. Martínez Sánchez, *Synthesis and characterization of WO₃ nanostructures prepared by an aged-hydrothermal method*, *Materials Characterization*, 60, (2009), 932-937.
- [76] J. H. Ha, P. Muralidharan, D. K. Kim, *Hydrothermal synthesis and characterization of self-assembled h-WO₃ nanowires/nanorods using EDTA salts*, *Journal of Alloys and Compounds*, 475, (2009), 446–451.
- [77] X. Lu, X. Liu, W. Zhang, C. Wang, Y. Wei, *Large-scale synthesis of tungsten oxide nanofibers by electrospinning*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 298, (2006), 996–999.
- [78] Lassner, Erik and Wolf Dieter Schubert, *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys and Chemical Compounds*, New York: Kluwer Academic, (1999).
- [79] K. Vinodgopal, I. Bedja, S. Hotchandani, P. V. Kamat, *A Photocatalytic Approach for the Reductive Decolorization of Textile Azo Dyes in Colloidal Semiconductor Suspensions*, *Langmuir*, 10, (1994), 1767-1771.
- [80] H. Wang, P. Xub, T. Wang, *The preparation and properties study of photocatalytic nanocrystalline/nanoporous WO₃ thin films*, *Materials and Design*, 23, (2002), 331-336.

- [81] H. Liu, T. Peng, D. Ke, Z. Peng, C. Yan, *Preparation and photocatalytic activity of dysprosium doped tungsten trioxide nanoparticles*, *Materials Chemistry and Physics*, 104, (2007), 377–383.
- [82] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley & Sons Inc., Nueva York, 2^a edición, (1974), 687-690.
- [83] Y. P. Luck, *Oxidation Reactors for Water and Wastewater Treatment*. *Wat. Sci. Tech.*, 35, (1997), 192-196.
- [84] L. M. Torres-Martínez, L. L. Garza-Tovar and E. M. López, *6th Pacific Rim Conference on Ceramic & Glass Technology, PACRIM6-139.R1*, 13, (2005), 1-15.
- [85] C. S. Zalazar, M. D. Labas, C. A. Martín, R. J. Brandi, O. M. Alfano, A. E. Cassano, *The extended use of actinometry in the interpretation of photochemical reaction engineering data*, *Chemical Engineering Journal*, 109, (2005), 67-81.
- [86] A. M. Braun, M. T. Maurette, E. Oliveros, *Photochemical Technology*, Wiley, Chichester, UK, (1991).
- [87] C. Shifu, C. Lei, G. Shen, C. Gengyu, *The preparation of coupled WO₃/TiO₂ photocatalyst by ball milling*, *Powder Technology*, 160, (2005), 198 – 202.
- [88] Z. He, C. Sun, S. Yang, Y. Ding, H. He, Z. Wang, *Photocatalytic degradation of rhodamine B by Bi₂WO₆ with electron accepting agent under microwave irradiation: Mechanism and pathway*, *Journal of Hazardous Materials*, 162, (2009), 1477-1486.

- [89] T. Wu, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, *Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. V. Self-Photosensitized Oxidative Transformation of Rhodamine B under Visible Light Irradiation in Aqueous TiO₂ Dispersions*, *Journal of Physical Chemistry B*, 102, (1998), 5845-5851.
- [90] J. M. Wu, T. W. Zhang, *Photodegradation of rhodamine B in water assisted by titania films prepared through a novel procedure*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162, (2004), 171-177.
- [91] M. A. Behnajady, N. Modirshahla, S. B. Tabrizi, S. Molanee, *Ultrasonic degradation of Rhodamine B in aqueous solution: Influence of operational parameters*, *Journal of Hazardous Materials*, 152, (2008), 381-386.
- [92] C. Flox, S. Ammar, C. Arias a, E. Brillas, A. V. Vargas-Zavala, R. Abdelhedi, *Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 67, (2006), 93–104.
- [93] S. Erdemoglua, S. K. Aksu, F. Sayilkan, B. Izgi, M. Asilturk, H. Sayilkan, F. Frimmel, S. Gucer, *Photocatalytic degradation of Congo Red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO₂ and identification of degradation products by LC-MS*, *Journal of Hazardous Materials*, 155, (2008), 469-476.
- [94] K. Dai, H. Chen, T. Peng, D. Ke, H. Yi, *Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous suspension of mesoporous titania nanoparticles*, *Chemosphere*, 69, (2007), 1361-1367.

- [95] J. Marugán, M. J. López-Muñoz, R. van Grieken, J. Aguado, *Photocatalytic Decolorization and Mineralization of Dyes with Nanocrystalline TiO₂/SiO₂ Materials*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, (2007), 7605–7610.
- [96] H. Fu, C. Pan, W. Yao, Y. Zhu, *Visible-Light-Induced Degradation of Rhodamine B by Nanosized Bi₂WO₆*, *Journal of Physical Chemistry B*, 109, (2005), 22432-22439.
- [97] J. Wang, R. Li, Z. Zhang, W. Sun, R. Xu, Y. Xie, Z. Xing, X. Zhang, *Efficient photocatalytic degradation of organic dyes over titanium dioxide coating upconversion luminescence agent under visible and sunlight irradiation*, *Applied Catalysis A: General*, 334, (2008), 227–233.

ANEXO I.- PROPIEDADES FÍSICAS DE NANOPARTÍCULAS DE WO₃

Propiedades físicas de nanopartículas de WO ₃ en la degradación de RhB, IC, CR y NM bajo irradiación de luz visible														
Método	Muestra	Tamaño de cristal (nm)	TEM Morfología	SEM Aglomerados	Eg (eV)	BET (m ² /g)	RhB		IC		CR		NM	
							t _{1/2} (min)	n _r						
WO ₃	Comercial	33	Ovalada	1-5 µm	2.62	3.32	59	1	161	1	1386	1	630	1
	Nanopartículas	-	Ovalada	10-500 nm	2.65	7.89	71	0.82	-	-	-	-	-	-
Precipitación	40-400°C	18	Cuadradas	100 µm	2.59	74.96	95	0.62	37	5.73	330	4.20	-	-
	40-500°C	19	Cuadradas, Rectangulares	< 100 µm	2.60	9.98	112	0.53	38	5.46	578	2.40	-	-
	40-600°C	16	Cuadradas, Rectangulares	10 µm	2.63	8.63	37	1.59	44	4.73	693	2	192	3
Urea	70-400°C	15	Cuadradas, Rectangulares	~50 µm	2.59	16.45	103	0.57	147	1.42	770	1.80	-	-
	70-500°C	20	Rectangulares	~ 10 µm	2.61	11.90	53	1.10	80	2.61	630	2.20	-	-
	70-600°C	17	Rectangulares	< 10 µm	2.62	6.93	45	1.30	117	1.79	630	2.20	-	-
	400°C	18	Rectangulares, Ovaladas	< 500 nm	2.68	10.43	85	0.69	69	3.06	693	2	-	-
Citrato	500°C	18	Ovaladas	~ 200 nm	2.67	6.10	34	1.70	38	5.49	1155	1.20	408	1.55
	600°C	17	Ovaladas	< 200 nm	2.65	3.15	52	1.14	48	4.40	1386	1	-	-
	500°C	16	Rectangulares	< 500 nm	2.69	11.24	50	1.18	33	6.34	433	3.20	-	-
Citrato	600°C	19	Rectangulares, Ovaladas	< 500 nm	2.70	6.80	47	1.25	67	3.12	693	2	-	-
	700°C	15	Ovaladas	~ 200 nm	2.70	1.93	30	1.96	31	6.70	385	3.60	239	2.64

ANEXO II.- ARTÍCULO DERIVADO DEL PRESENTE TRABAJO

(Nota: Es el primer artículo del trabajo, el cual se encuentra en el Top 25 de los más descargados en el periodo de enero-marzo 2010 en la revista que fue publicado)



Synthesis and characterization of WO₃ nanoparticles prepared by the precipitation method: Evaluation of photocatalytic activity under vis-irradiation

A. Martínez-de la Cruz*, D. Sánchez Martínez, E. López Cuéllar

Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, Ciudad Universitaria, C.P. 66451, San Nicolás de los Garza, N.L., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 July 2009

Received in revised form

1 October 2009

Accepted 14 October 2009

Available online 29 October 2009

Keywords:

WO₃

Heterogeneous photocatalysis

Photosensitization

Organic dyes

ABSTRACT

WO₃ nanoparticles were synthesized by the precipitation method varying the time employed in the formation of their precursor in aqueous media and the calcination temperature. The WO₃ crystallization process and morphology of the synthesized samples were followed by the XRD, TEM and SEM techniques. The effects of the calcination temperature on the surface area and optical properties of the WO₃ nanoparticles were also investigated. Nanoparticles with morphologies such as square and rectangular plates and ovoid forms were observed for the different experimental conditions. WO₃ nanoparticles with different morphologies were tested for the photocatalytic degradation of organic dyes. In general, the photocatalysts showed a capacity to bleach the dye solution in the following sequence: indigo carmine (IC) > rhodamine B (rhB) > congo red (CR). The extent of mineralization was determined by means of total organic carbon (TOC) measurements, which showed a satisfactory TOC reduction (93%, within 75 h) only for IC. This value was even better than the one concerning the P-25 Degussa reference.

© 2009 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

1. Introduction

Since the discovery of heterogeneous photocatalysis [1], numerous efforts have been carried out to understand how it works and elicit the main variables that affect its efficiency. Several authors have associated the efficiency of a semiconductor photocatalyst with electronic, structural and morphological properties of the material such as the band gap energy, crystalline structure, surface area and particle size. The possibility of controlling these variables is very interesting from a technological point of view because the development of materials with high photocatalytic activity allows their application to environmental fields such as wastewater treatment [2].

So far, the anatase TiO₂ polymorph has been the most studied semiconductor photocatalyst due to its high activity under UV-irradiation, high stability against the photocorrosion process and low cost [3]. Nevertheless, from the whole solar energy spectrum that radiates the earth, the UV-irradiation only represents the 4%. For this reason, different alternatives have been proposed to gather the solar energy and then develop large-scale technological applications. Among these applications, the photosensitization of a semiconductor photocatalyst by the action of an organic dye allows to take advantage of the free visible-solar energy [4].

The use of organic-dye/semiconductor-material systems in the process of wastewater treatment via a photosensitization mechanism is a promising field to solve environmental problems. Nowadays, the industry of synthetic dyes has reached an important place in the development of the society because it supplies its products to a great variety of industries. Usually, these compounds are formed by complex organic molecules with one or more aromatic rings. Unfortunately, about 1–20% of the total world production of dyes is lost during the dyeing process and is released into the textile effluents [5]. Dyehouse wastewater usually contains about 10–50 mg L⁻¹ of dyes in solution [6]. Such concentrations are high enough to induce a remarkable colouring of the receiving water bodies where they are discharged.

Besides the classical TiO₂, some binary oxides like WO₃ and ZnO have shown to be efficient as photocatalysts in different processes. The WO₃ oxide has been tested as photocatalyst in the degradation of the azo dyes Acid Orange 7 and Direct Blue 1 [7]. Recently, composite nanoparticles of WO₃/TiO₂ were employed as photocatalyst for the degradation of methylene blue [8]. Although WO₃ can act as photocatalyst in the degradation of the organic dyes cited above, this tungsten oxide has received little attention in the field of the purification of water contaminated with organic dyes.

Due to the interesting physical properties of WO₃ and its wide range of applications as electrochromic [9], photochromic [10] and gas sensor [11] many experimental methods have been developed to produce WO₃ with different morphologies. In this sense, WO₃ nanoparticles have been previously synthesized by

* Corresponding author. Tel.: +52 81 83 29 40 20; fax: +52 81 83 32 09 04.
E-mail address: azael70@yahoo.com.mx (A. Martínez-de la Cruz).

the precipitation method [12], sol-precipitation [13], sol-gel [14], surfactant pyrolysis [15] and ion-exchange method [16]. In this work, WO_3 nanoparticles have been synthesized by the precipitation method starting from a tungsten salt soluble in water. Synthesis variables such as the time employed in the formation of the WO_3 precursor in aqueous media and calcination temperature have been modified in order to get a material with different textural properties. The photocatalytic activity of the synthesized WO_3 nanoparticles has been tested in the degradation of the following organic dyes: rhodamine B (rhB, C.I. number 45,170), indigo carmine (IC, C.I. number 73,015) and congo red (CR, C.I. number 22,120). As it is shown in Fig. 1, all of them have a complex molecular structure based on aromatic rings. Beyond the differences between organic families by their functional group, the selection of dyes included cationic and anionic dyes. The photocatalytic activity of WO_3 for the degradation of these ionic dyes could be related with the surface charge of the oxide in solution.

2. Experimental

2.1. Material synthesis

WO_3 nanoparticles were synthesized by the precipitation method that was previously described by S. Supothina et al. [12]. In this procedure, 0.00107 mol of ammonium tungstate hydrate ($\text{H}_{42}\text{N}_{10}\text{O}_{42}\text{W}_{12-x}\text{H}_2\text{O}$) were dissolved under continuous stirring in 67 mL of distilled water at 80 °C. After total dissolution, 45 mL of concentrated nitric acid (HNO_3) were added dropwise to the tungstate solution. With a controlled continuous stirring (800 rpm), the mixed solution was kept at 80 °C for 40 and 70 min, respectively, in order to check the effect of the time employed in the formation of the WO_3 precursor. After this time, the precipitates were allowed to settle for 1 day at room temperature. The aqueous solution was decanted and distilled water was added with continuous stirring, and then, the sedimentation process of the precipitates was repeated. The precipitates were dried at 80 °C in an electric furnace. The obtained precursors were decomposed by thermal treatments at 400, 500 and 600 °C (heating rate = 10 °C min^{-1}) by different time periods in order to follow the formation of WO_3 .

2.2. Sample characterization

The structure characterization was carried out by powder X-ray diffraction using a Bruker D8 Advanced diffractometer with $\text{CuK}\alpha$

radiation equipped with a Vantec high speed detector. The X-ray diffraction data of the samples were collected in the 2θ range of 10–70° with a scan rate of 0.05° s^{-1} . To estimate the crystallite size behaviour of the samples in function of the calcination temperature, the half-width of the strongest line of WO_3 was followed. Taking these data the crystallite size of the particles was calculated through Scherrer method.

The morphology and particle size of the samples were observed by transmission electron microscopy (TEM). For this purpose, a JEOL 2010 microscope with an accelerating voltage of 200 kV was used. The morphology of the samples was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) by using a JSM JEOL 6490 LV microscope with an accelerating voltage of 30 kV.

The surface area of the prepared samples was determined by N_2 adsorption-desorption measurements by means of a Micromeritics Tristar 3000 surface area & pore size analyzer. The adsorption-desorption isotherms were evaluated at –196 °C after the sample pretreatment at 100 °C for 2 h. UV-diffuse reflectance spectra of the samples were measured by using a UV-vis spectrophotometer equipped with an integrating sphere (Perkin Elmer Lambda 35). The energy band gap (E_g) values were calculated using the equation $\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^m/2$, where α is the absorption coefficient, $h\nu$ is the photon energy, A is a constant and $m = 2$ represents a direct transition between valence band and conduction band. For the estimation of E_g from the UV-vis spectra, a straight line was extrapolated from the absorption curve to the abscissa axis. When α has a value of 0, then $E_g = h\nu$.

2.3. Photocatalytic reactions

The photochemical reactor employed in this work consisted of a glass borosilicate beaker surrounded by a water jacket to maintain the reaction temperature at 25 °C \pm 1 °C. A Xe lamp of 10,000 K with a luminous flux of 2100 lm was used as visible light source. The emission spectrum of the Xe lamp was measured by means of a UV-vis spectrophotometer. A negligible contribution of UV radiation was observed ($\lambda < 390$ nm), but this was filtered by the borosilicate container. The WO_3 photocatalytic activity was evaluated in the degradation reaction of three organic dyes (rhB, IC and CR) in water. By taking into account the molar extinction coefficient of each dye, the initial concentrations were: 5 mg L^{-1} for rhB, 30 mg L^{-1} for IC and 20 mg L^{-1} for CR. In order to be sure that the adsorption-desorption equilibrium of the dye on the catalyst surface had been reached, the solution was kept in the dark for 1 h. After this time, the light source was turned on. Samples with

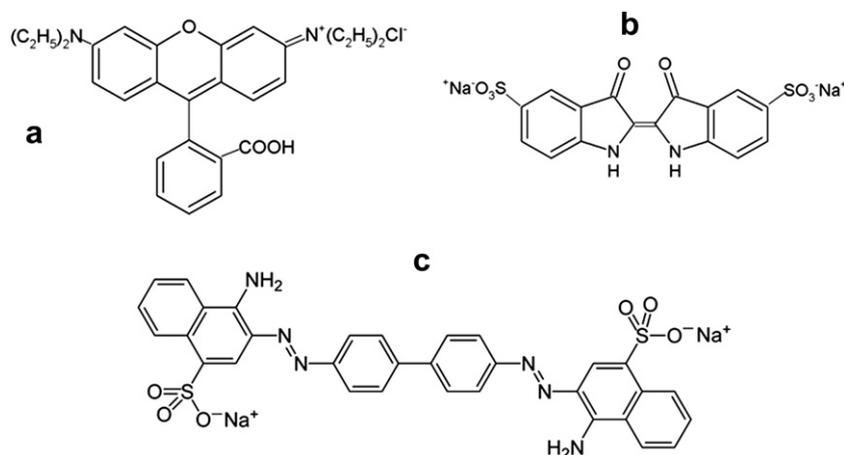


Fig. 1. Molecular structure of: a) rhodamine B, b) indigo carmine and c) congo red.

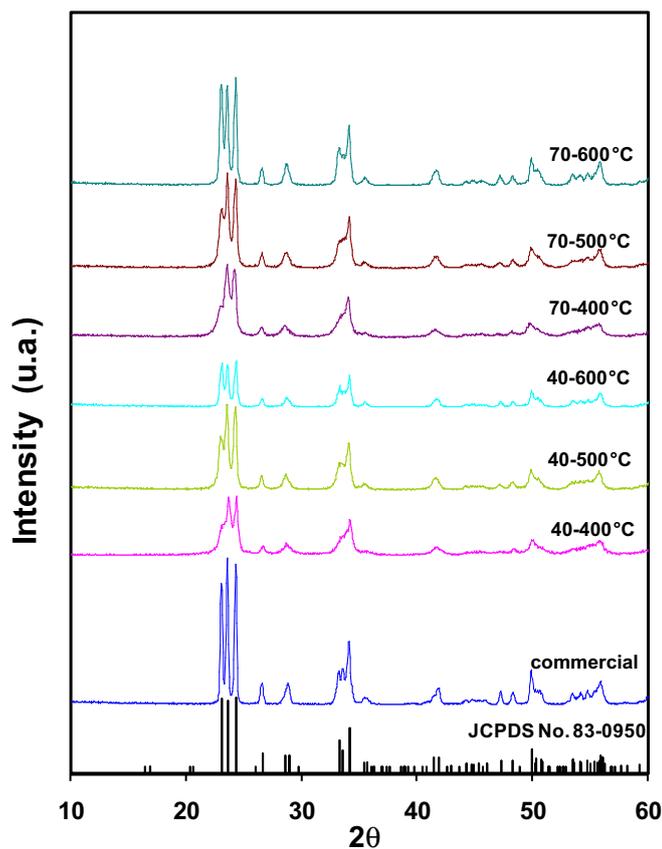


Fig. 2. XRD patterns of powders obtained at different temperatures starting from two precursor materials.

different times of light irradiation were taken from the reactor and analyzed as it was described in a previous work [17]. The mineralization degree of the dye was monitored by the analysis of total organic carbon (TOC) of the solutions with different irradiation times. The TOC analysis was performed by adding acidified potassium persulfate reagent to the samples for their oxidation, followed by a digestion process at 105 °C for 2 h. The evolved CO₂ was analyzed by a colorimetric method in an HACH DR/890 colorimeter according to the procedure supplied by the HACH Company [18]. In a typical experiment, 220 mL of the corresponding dye solution (15 mg L⁻¹ for rhB, 30 mg L⁻¹ for IC and 20 mg L⁻¹ for CR) containing 660 mg of photocatalyst were employed. Under the same experimental conditions, some experiments using the P-25 Degussa were also run for comparative purposes.

3. Results and discussions

3.1. Sample characterization

The obtained precursors (40–70 min) were calcined at different temperatures by using different periods of time in order to find a material with the best photocatalytic properties. In all the thermal treatments, the samples were removed from the furnace until their weight was constant. The decomposition process was accompanied by the evolved gases NH₃ and H₂O. The formation of the WO₃ crystalline structure was followed by powder X-ray diffraction. Fig. 2 shows the X-ray diffraction patterns of the samples calcined at different temperatures starting from two precursor materials obtained from solutions that were stirred at 40 and 70 min, respectively. In both cases, the formation of the WO₃ crystalline structure was observed at 400 °C. Below this temperature the

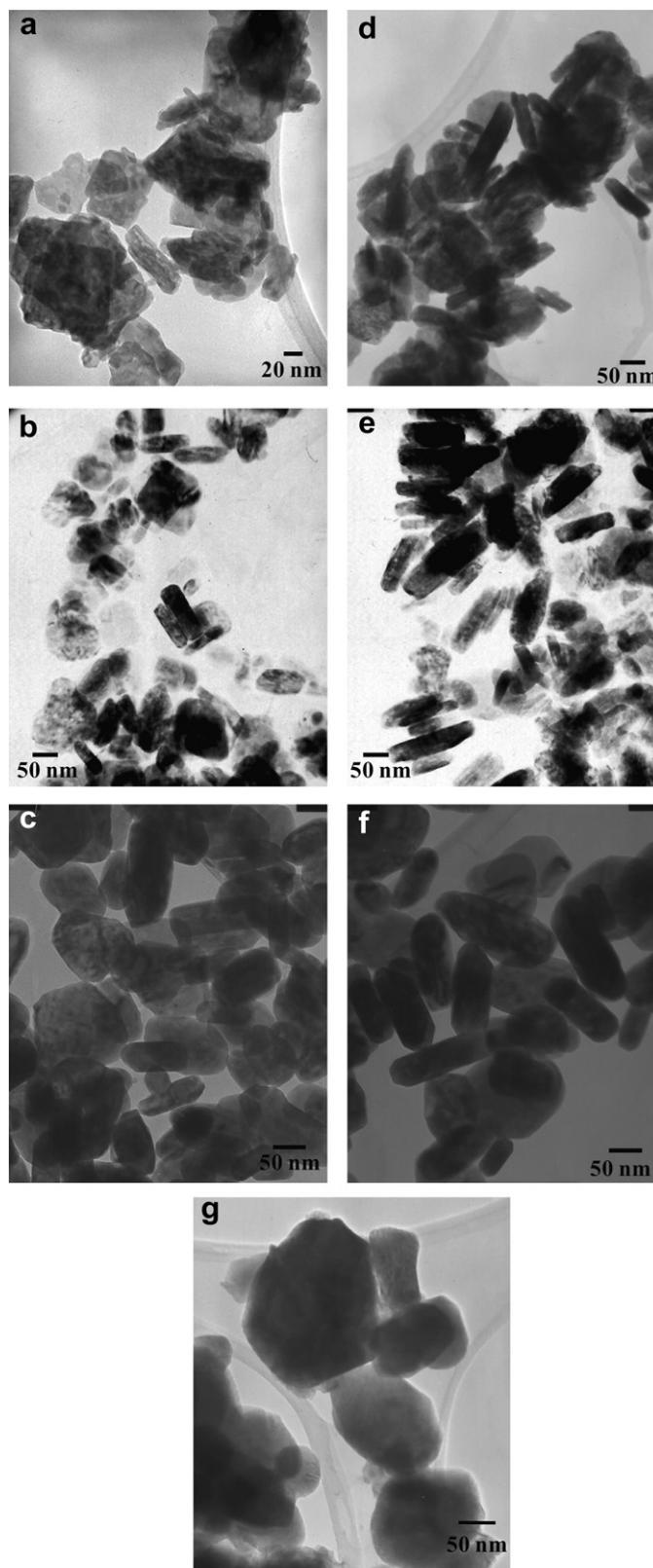


Fig. 3. TEM analysis of the morphology of the WO₃ nanoparticles synthesized at: a) 400 °C, b) 500 °C, c) 600 °C (40 min of stirring the precursor solution), d) 400 °C, e) 500 °C, f) 600 °C (70 min of stirring the precursor solution) and g) commercial WO₃.

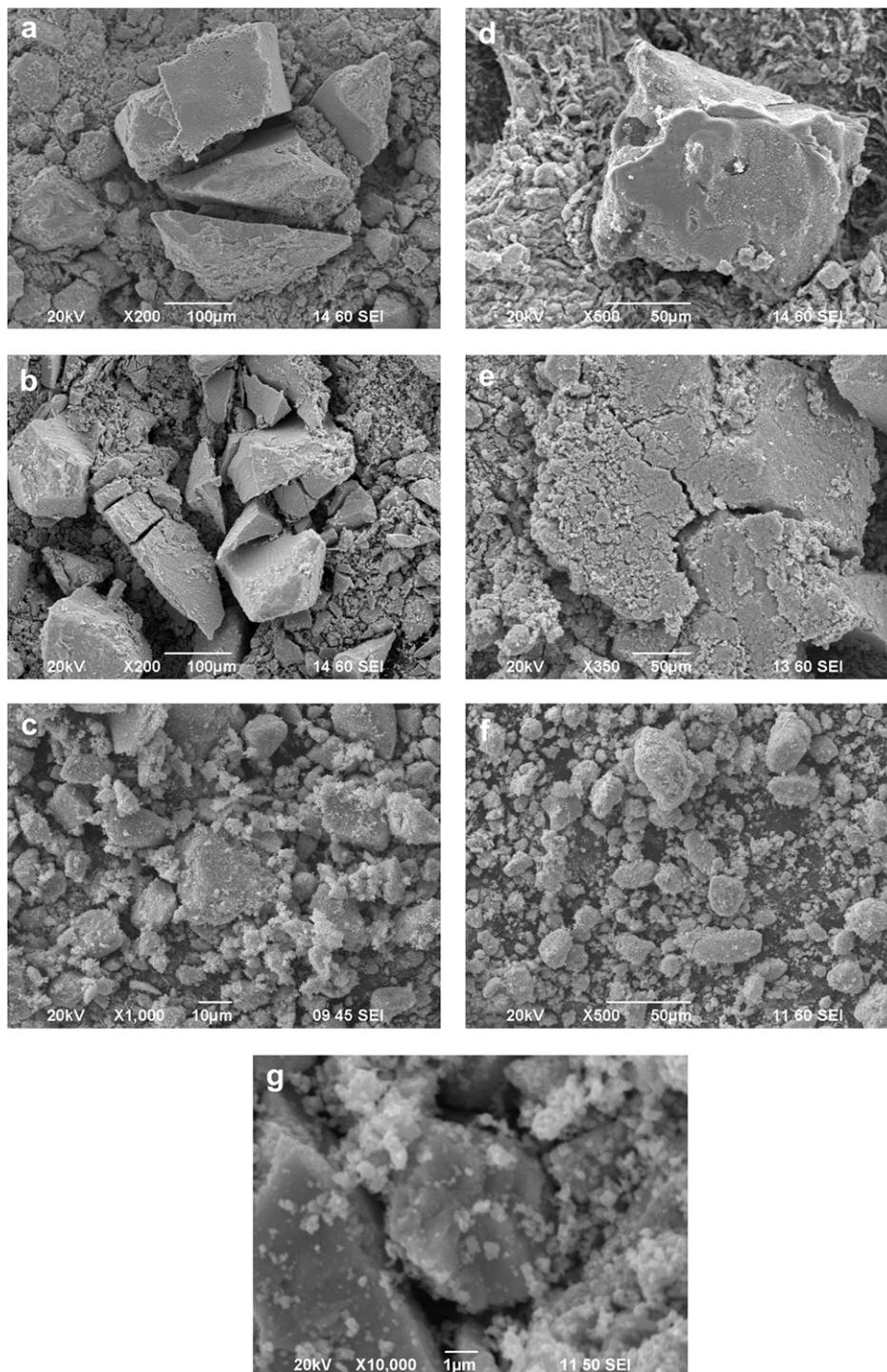


Fig. 4. SEM analysis of the morphology of the WO_3 samples synthesized at: a) 400 °C, b) 500 °C, c) 600 °C (40 min of stirring the precursor solution), d) 400 °C, e) 500 °C, f) 600 °C (70 min of stirring the precursor solution) and g) commercial WO_3 .

materials were amorphous. Subsequent thermal treatments at temperatures above 400 °C, i.e. 500 and 600 °C, again showed the formation of the WO_3 monoclinic polymorph (JCPDS Card No. 01-083-0950). Nevertheless, some differences were observed in the diffraction patterns as the calcination temperatures were increased. In particular, the diffraction line located at $2\theta = 23.1^\circ$ (d_{002}), which is missing in the samples obtained at 400 °C, begins to appear at 500 °C and is well formed in the samples treated at 600 °C. This situation can be associated with the presence of amorphous

material at lower temperatures, which produces broad diffraction lines and the overlap of them due to their proximity (d_{002} in 23.1° and d_{020} at 23.6°). As the calcination temperature was increased, the material became crystalline and the overlapped diffraction lines were resolved. A similar situation was observed in the group of lines located at around $2\theta = 33.3\text{--}34.2^\circ$ (d_{022} , d_{-202} , and d_{202} diffraction planes). For this characterization technique, relevant structural features were not observed for the different periods of time employed in stirring the precursor solution (40 or 70 min).

Table 1
Physical properties of the WO₃ samples synthesized under different experimental conditions.

Time of precursor solution stirring (min)	Temperature of calcination (°C)	Surface area BET (m ² g ⁻¹)	Crystallite size (nm)	Band gap Eg (eV)
40	400	74.96	18	2.46
40	500	9.98	19	2.52
40	600	8.64	16	2.53
70	400	16.45	15	2.51
70	500	11.91	20	2.52
70	600	6.94	17	2.55

The morphology of the WO₃ nanoparticles was followed by the TEM analysis. Fig. 3 shows some selected TEM micrographs of the samples synthesized using different calcination temperatures and by stirring the precursor solution at different periods of time. In general, three different morphologies were observed. For the sample calcined at 400 °C, whose precursor solution was stirred for 40 min, the common feature was the presence of irregular square plates with sizes ranging from 40 to 50 nm, see Fig. 3a. In the same way, in a minor proportion, some rectangular plates were also formed. Similar morphologies were detected in the sample calcined at 500 °C, although a higher heterogeneity degree in the shape and size of the nanoparticles was observed, see Fig. 3b. This situation can indicate a morphology transition from square to rectangular plates. In order to complete the series of samples stirred for 40 min, the Fig. 3c shows a representative micrograph of a sample obtained at 600 °C. In this way, it is possible to observe a great variety of morphologies including square, rectangular and ovoid forms.

The formation of WO₃ nanoparticles starting from a precursor solution that was stirred for 70 min revealed interesting aspects of their morphology. Firstly, the sample calcined at 400 °C showed an important heterogeneity in the shape of their particles; although rectangular plates predominated, see Fig. 3d. As the calcination temperature was increased, i.e. 500 and 600 °C, the WO₃ nanoparticles adopted in a major proportion the shape of rectangular plates, see Fig. 3e–f. From these results, it is possible to conclude that the formation of WO₃ rectangular plates was favored by the long times used for stirring the precursor solution and the high calcination temperatures. Fig. 3g shows the morphology of the commercial WO₃ supplied by the Aldrich Company. Note that the formed particles present an ovoid morphology in a higher proportion with particle diameters above 100 nm.

Fig. 4 shows the morphology of WO₃ samples analyzed by SEM. The observed big bulks are due to the agglomeration of the primary particles observed by the TEM technique. This situation was confirmed by the crystallite size of the samples that was calculated by the Scherrer equation, see Table 1. The formation of big bulks was favored by the short times employed in the stirring of the

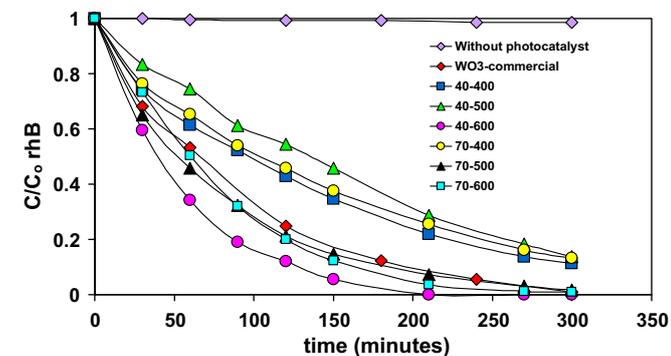


Fig. 5. Evolution of the rhB concentration during its photocatalytic degradation (5 mg L⁻¹) by WO₃ nanoparticles.

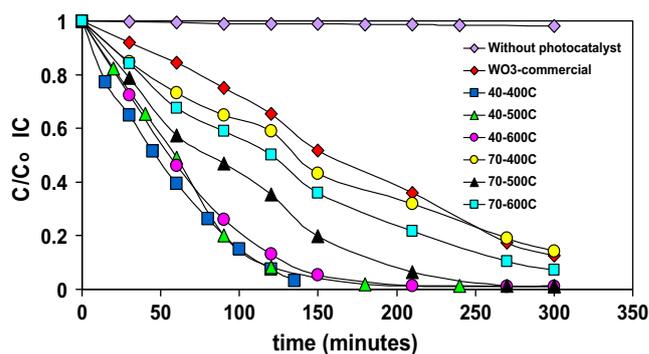


Fig. 6. Evolution of the IC concentration during its photocatalytic degradation (30 mg L⁻¹) by WO₃ nanoparticles.

precursor solution (40 min) and the low calcination temperatures see Fig. 4a–c. In this sense, agglomerates with dimensions up to 100 μm were observed for the sample obtained at 400 °C (40 min), see Fig. 4a. In general, the samples obtained from a precursor solution stirred for 70 min showed a minor tendency to form big agglomerates, see Fig. 4d–f. Finally, the commercial WO₃ exhibited the formation of agglomerates whose size varied in the range from 5 to 10 μm, see Fig. 4g.

The BET surface area was measured for the synthesized WO₃ samples. The values concerning the BET surface area obtained at different thermal treatments are shown in Table 1. In general, high surface areas were observed at low calcination temperatures. In particular, the sample obtained at 400 °C starting from a precursor solution stirred for 40 min showed the highest surface area. The BET surface area of the commercial WO₃ was 3.32 m² g⁻¹.

Diffuse reflectance of the synthesized samples was analyzed by UV-vis spectroscopy. An average value of 2.52 eV was calculated for the six prepared samples, see Table 1. This value is in agreement with the typical values reported for WO₃ [19]. The differences in the Eg values observed for the synthesized WO₃ can be associated with the presence of different amounts of amorphous material on the samples [20]. In this work, the Eg calculated for the commercial oxide was 2.53 eV.

3.2. Photocatalytic activity

The photocatalytic activity of the WO₃ nanoparticles was evaluated in the degradation of three organic dyes of different families: rhodamine B (xanthene), indigo carmine (indigoid) and congo red (azo) in aqueous solution under visible light irradiation. Fig. 5 shows the data of the temporal degradation of rhB when different

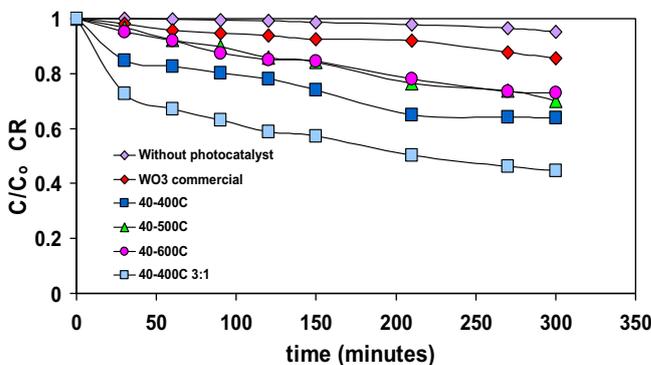


Fig. 7. Evolution of the CR concentration during its photocatalytic degradation (20 mg L⁻¹) by WO₃ nanoparticles.

Table 2
Mineralization degree of the organic dyes (rhodamine B, indigo carmine and congo red) by using the WO₃ photocatalyst.

Organic dye	Time (h)	WO ₃ mineralization degree (%)	P-25 Degussa mineralization degree (%)
rhB	50	16	84
	100	29	–
IC	50	30	–
	75	93	–
	96	–	87
CR	50	5	99

synthesized WO₃ samples were used as photocatalysts. Although all samples could bleach the dye solution, different photocatalytic activities were observed among them. The best observed results were obtained for the two samples obtained at the highest calcination temperature, i.e. 600 °C. In particular, the obtained sample starting from a precursor solution stirred for 40 min bleached the rhB solution (5 mg L⁻¹) after 210 min of light irradiation. By taking into account the BET surface area of the samples, the highest photocatalytic activity observed at 600 °C revealed that another parameter apart from the surface area is ruling the photocatalytic degradation of rhB. In this sense, a possible parameter is the size of the agglomerates observed by the SEM analysis. As it was discussed before, the lowest calcination temperatures promote the formation of big agglomerates of well synthesized material. Under our experimental conditions, a good material dispersion in aqueous solution allows a major area of material exposed to the irradiation lamp. Nevertheless, complementary studies of particle size in solution should be carried out to confirm this assumption.

The WO₃ nanoparticles showed a photocatalytic activity for the degradation of IC that was higher than that observed for rhB. First, the activity of all the synthesized samples was higher than that of the commercial material, see Fig. 6. The three samples synthesized from a precursor solution that was stirred for 40 min and calcined at 400, 500 and 600 °C could bleach the IC solution (30 mg L⁻¹) before 150 min. These data reveal again that a factor different from the surface area rules the process. Due to the clear difference observed in the photocatalytic activity of the two sets of prepared samples (40–70 min), the nanoparticle morphology seems to be an important variable for the IC degradation reaction. According to this idea, the presence of square plates in the samples prepared with low precursor preparation time (40 min) could improve the photocatalytic process with respect to the nanoparticles with rectangular plates (70 min) that were used as photocatalysts.

Fig. 7 shows the data of the temporal degradation of CR when some selected WO₃ samples were used as photocatalysts (only the best results are shown). After 300 min of light irradiation, for all the studied samples, the CR solution (20 mg L⁻¹) remains colored. The best photocatalytic activity was observed in the sample with the highest surface area, i.e. 40 min–400 °C, which reached a 38% of bleaching. An additional experiment was performed by increasing three times the amount of photocatalyst (3:1, 660 mg of photocatalyst: 220 mL of dye solution), but the bleaching of the solution was only increased until 50%.

To determine the mineralization degree of the analyzed dyes by WO₃, TOC analyses were performed on dispersions with different irradiation times. In order to have more accuracy in the measurements concerning the experiment with rhB, the initial concentration was modified to 15 mg L⁻¹. Similar experiments were also performed with P-25 Degussa for comparative purposes, see Table 2. These data showed that the complete mineralization of rhB by the WO₃ photocatalyst is not feasible. The bleaching of the dye solution is just associated with the inactivation of the

chromophore groups in the molecular structure. This is an important point due to the fact that the complete de-ethylation of rhB leads to the solution bleaching, but not necessarily to the mineralization of the dye. A different situation was observed in the degradation of IC where after 75 h of light irradiation a mineralization degree of 93% was reached. These data confirm the high photocatalytic activity of WO₃ for the degradation of IC, which is even higher than the one observed for Degussa P-25. By taking into account the results obtained from the IC-TOC experiments and the IC relatively easy mineralization, an efficient removal of the dye from industrial wastewater can be predicted. Finally, as it was expected, the mineralization of the CR was insignificant. The difficulty to degrade CR is associated with the presence of the two azo (–N=N–) groups in its molecular structure, see Fig. 1. It is well known that the recalcitrant nature of the azo dyes is due to the high energy necessary to break the azo bond. A detailed study of the mechanism of degradation of IC and rhB should be carried out in order to know the origin of the differences observed in the mineralization degree.

On the basis of these ideas, the WO₃ nanoparticles with square shape can be considered as efficient photocatalysts to perform the total mineralization of IC in wastewater treatment. Experiments with the purpose of having a better control of the shape of the nanoparticles are now in progress.

4. Conclusions

WO₃ nanoparticles were synthesized by the precipitation method varying the time employed in the formation of the precursor and the calcination temperature. The resulting samples consisted of nanoparticles with different morphologies and physical properties such as band gap energy and surface area. The obtained materials were used as photocatalysts for the degradation of organic dyes: rhB, IC and CR. In general, WO₃ nanoparticles were able to bleach the rhB and IC solutions, but the total mineralization of the dye was only reached for IC. The photocatalytic activity of WO₃ in the IC mineralization was better than the one observed for P-25 Degussa. In particular, the samples with square-plate morphologies and higher surface areas showed the highest photocatalytic activity in the degradation of IC. A recalcitrant behaviour of the CR dye was observed during the bleaching process due to the difficulty to break the azo bond.

Acknowledgements

We wish to thank Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) for the support provided through the PAICYT-2008 project and CONACYT for supporting the 81546 project. We also want to thank the Departamento de Ecomateriales y Energía of the Facultad de Ingeniería Civil (UANL) for the assistance with the materials characterization.

References

- [1] K. Honda, A. Fujishima, *Nature* 238 (1972) 37.
- [2] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9 (2008) 1.
- [3] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 (2007) 401.
- [4] J.A. Rengifo-Herrera, J. Sanabria, F. Machuca, C.F. Dierolf, C. Pulgarin, G. Orellana, *Journal of Solar Energy Engineering* 129 (2007) 135.
- [5] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2004) 1.
- [6] A. Alinsafi, F. Evenou, E.M. Abdulkarim, M.N. Pons, O. Zahraa, A. Benhammou, A. Yaacoubi, A. Nejmeddine, *Dyes and Pigments* 74 (2007) 439.
- [7] K. Vinodgopal, I. Bedja, S. Hotchandani, P.V. Kamat, *Langmuir* 10 (1994) 1767.
- [8] K. K. Akurati, A. Vital, J.P. Dellemann, K. Michalow, T. Graule, D. Ferri, A. Baiker, *Applied Catalysis B: Environmental* 79 (2008) 53.
- [9] C.G. Granqvist, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 60 (2000) 201.

- [10] C.O. Avellaneda, L.O.S. Bulhoes, *Solid State Ionics* 165 (2003) 117.
- [11] T. Siciliano, A. Tepore, G. Micocci, A. Serra, D. Manno, E. Filippo, *Sensors and Actuators B: Chemical* 133 (2008) 321.
- [12] S. Supothina, P. Seeharaj, S. Yoriya, M. Sriyudthsak, *Ceramics International* 33 (2007) 931.
- [13] H.W. Ryu, K.H. Park, I.C. Kim, K.J. Hong, W.S. Lee, J.S. Park, *Journal of the Korean Physical Society* 42 (2003) L727.
- [14] K. Nishio, T. Tsuchiya, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 68 (2001) 279.
- [15] J. Rajeswari, B. Viswanathan, T.K. Varadarajan, *Materials Chemistry and Physics* 106 (2007) 168.
- [16] Y.G. Choi, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Miura, N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B* 87 (2002) 63.
- [17] A. Martínez-de la Cruz, S. Obregón Alfaro, *Solid State Sciences* 11 (2009) 4.
- [18] <http://www.hach.com>, Patent pending.
- [19] M.A. Butler, *Journal of Applied Physics* 48 (1977) 1914.
- [20] B. Ohtani, *Chemistry Letters* 37 (2008) 217.