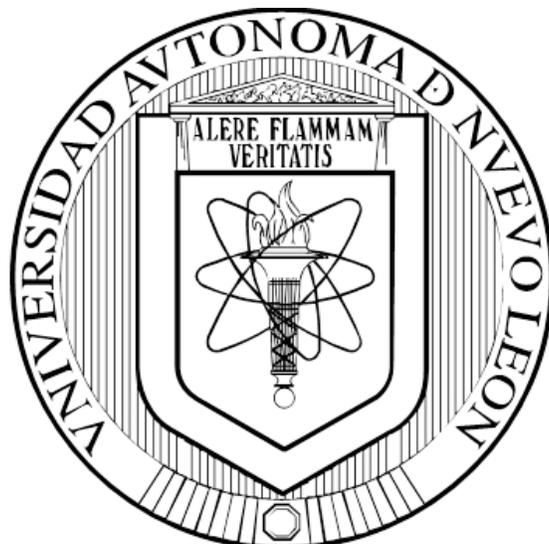


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**ELIMINACIÓN FOTOCATALÍTICA DE TRICLOROETILENO
EMPLEANDO COMO CATALIZADOR
TiO₂ DOPADO CON CU (II)**

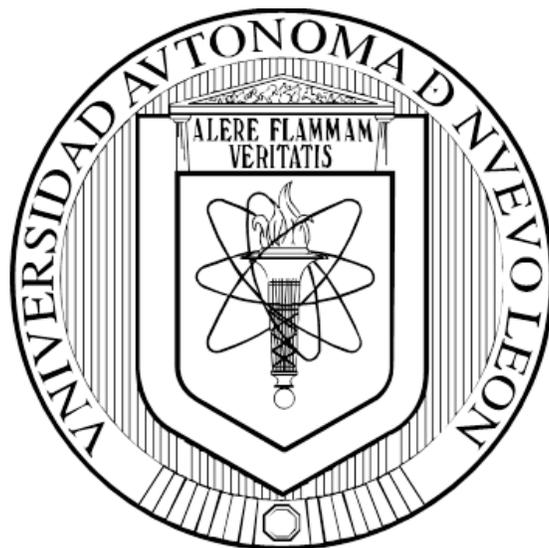
POR

DANIELA XULÚ MARTÍNEZ VARGAS

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER
EL GRADO DE MAestrÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
PROCESOS SUSTENTABLES**

JUNIO, 2013

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**ELIMINACIÓN FOTOCATALÍTICA DE TRICLOROETILENO
EMPLEANDO COMO CATALIZADOR
TiO₂ DOPADO CON CU (II)**

POR

DANIELA XULÚ MARTÍNEZ VARGAS

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER
EL GRADO DE MAestrÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
PROCESOS SUSTENTABLES**

JUNIO, 2013

**ELIMINACIÓN FOTOCATALÍTICA DE TRICLOROETILENO
EMPLEANDO COMO CATALIZADOR
TiO₂ DOPADO CON CU (II)**

Aprobación de la tesis:



**Dr. Javier Rivera de la Rosa
Presidente**



**Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez
Secretaria**



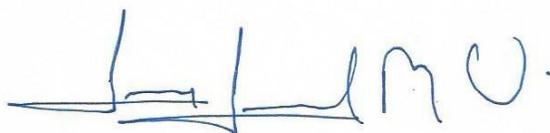
**Dr. Jorge Ibarra Rodríguez
Vocal**



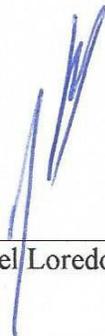
**Dra. Ma. Teresa Garza González
Sub-Directora de Estudios de Posgrado**

**ELIMINACIÓN FOTOCATALÍTICA DE TRICLOROETILENO
EMPLEANDO COMO CATALIZADOR
TiO₂ DOPADO CON CU (II)**

Revisión:



Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés



Dr. José Ángel Loredo Medrano

RESUMEN

Daniela Xulú Martínez Vargas Fecha de Graduación: Junio, 2013

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: ELIMINACIÓN FOTOCATALÍTICA DE
TRICLOROETILENO EMPLEANDO COMO CATALIZADOR TiO_2
DOPADO CON CU (II).

Número de páginas: 124

Candidato para el grado de Maestría en
Ciencias con orientación en Procesos
Sustentables.

Área de Estudio: Eliminación de contaminantes en fase gaseosa por medio de
fotocatálisis heterogénea.

Propósito y Método del Estudio: El propósito de este trabajo es estudiar la cinética de la oxidación fotocatalítica de tricloroetileno con fotocatalizadores TiO_2 dopados con Cu II; las interacciones que el dopante tiene con el TiO_2 y cómo afecta su desempeño fotocatalítico. Los catalizadores se sintetizaron por el método sol-gel y se depositaron por la técnica dip coating en sustratos de cuarzo. La reacción se llevó a cabo en flujo continuo en fase gaseosa.

Contribuciones y Conclusiones: Estudio cinético de la reacción de tricloroetileno en fase gaseosa con películas de TiO_2/CuO como fotocatalizador así como su caracterización por diferentes técnicas analíticas que permiten relacionar sus propiedades con la actividad.

FIRMA DEL ASESOR



:

DEDICATORIA

A mi familia...pequeña pero grande que me ha enseñado a salir adelante y que ha estado conmigo en todo momento.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la vida y a Dios por permitirme llegar hasta donde estoy ahora.

A mi familia por estar siempre a mi lado; por sus consejos, apoyo, comprensión y cariño.

A mi novio por su especial motivación y por el apoyo que siempre me ha brindado.

A mis amigos ajenos al posgrado por su ánimo y por entender que muchas veces no estoy disponible.

Agradezco al Dr. Javier Rivera por su confianza en el desarrollo de este proyecto, por el apoyo que he recibido para llevarlo a cabo, por sus enseñanzas y consejos en mi camino por la U.A.N.L. A todos en el Laboratorio de Ingeniería Química I por su convivencia y apoyo. En especial a mis compañeros de grupo Caro, Celia, Gloria, Carlos y ahora Ladislao, por su amistad y disposición. A Edmundo, Ashely y Arturo por su colaboración en la instalación del sistema para este proyecto.

A la Dra. Aracely Hernández por su ánimo, consejos, observaciones y por abrirme las puertas de su laboratorio. Agradezco a todos los chicos del Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental por su amistad y por hacerme sentir parte del laboratorio.

A mi comité tutorial, la Dra. Aracely Hernández, Dra. Rosy Miranda, Dr. César Sosa, Dr. Jorge Ibarra, Dr. Jacobo Ruiz y Dr. José Ángel Loredó por sus observaciones y preguntas que han enriquecido mi trabajo. En especial al área de Procesos Sustentables que con las clases y seminarios me ha hecho crecer profesionalmente.

Al Dr. Carlos García y su grupo, por recibirme en mi estancia académica en Department of Chemistry, The University of Texas at San Antonio.

Mi agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para el desarrollo de mi maestría; así como a la Universidad Autónoma de Nuevo León, la Facultad de Ciencias Químicas y al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT).

A mis compañeros y amigos del área de ciencias en distintos laboratorios, por las pláticas académicas y personales.

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|---|-----|
| DEDICATORIA | v |
| AGRADECIMIENTOS | vi |
| TABLA DE CONTENIDO | vii |
| LISTA DE TABLAS | ix |
| LISTA DE FIGURAS | x |
| CAPÍTULO 1 | 11 |
| INTRODUCCIÓN | |
| 1.1..Compuestos orgánicos volátiles como contaminantes en el medio ambiente | 12 |
| 1.1.1.Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's) | 12 |
| 1.1.2.Fuentes de COV's. | 13 |
| 1.1.3. Efectos que tienen los COV's en la salud y el medio ambiente. | 13 |
| 1.1.4. Tricloroetileno como molécula modelo | 14 |
| 1.2..Tecnologías para el control de COVs | 14 |
| 1.3..Fotocatálisis heterogénea | 19 |
| 1.4..Fotocatalizadores | 20 |
| 1.4.1.Estabilidad de los semiconductores | 20 |
| 1.4.2.Semiconductor TiO ₂ como fotocatalizador | 22 |
| 1.4.3.Dopar el TiO ₂ | 22 |
| 1.5..Síntesis sol-gel | 23 |
| 1.6..Justificación | 24 |
| 1.7..Hipótesis | 27 |
| 1.8..Objetivo | 28 |
| 1.8.1.Objetivos específicos | 28 |
| CAPÍTULO 2 | 29 |
| Materiales y métodos | |
| 2.1..Síntesis de polvos | 29 |
| 2.2..Síntesis pelíclass | 31 |
| 2.3..Deposición del fotocatalizador | 31 |
| 2.4..Sistema fotocatalítico | 32 |
| 2.5..Caracterización de fotocatalizadores | 36 |
| 2.5.1. Análisis termogravimétricos (DTA/TGA) | 36 |
| 2.5.2.Espectroscopía Infrarroja (FTIR) | 37 |
| 2.5.3.Difracción de rayos X (DRX) | 38 |
| 2.5.4.Espectroscopía UV-Visible | 38 |
| 2.5.5.Microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) y análisis elemental (EDAX) | 39 |
| 2.5.6. Fisisorción de Nitrógeno | 40 |
| 2.5.7.Elipsometría espectroscopía | 40 |

| | |
|---|------------|
| 2.6..Degradación fotocatalítica deTCE | 42 |
| 2.6.1.Condiciones de operación de las pruebas de actividad fotocatalítica | 42 |
| 2.6.2. Obtención de parámetros cinéticos y ajuste de modelos cinéticos a partir de los datos experimentales | 42 |
| CAPÍTULO 3 | 45 |
| Resultados y discusión | |
| 3.1..Síntesis | 45 |
| 3.1.1. Síntesis para la formación de películas | 45 |
| 3.1.2. Síntesis de fotocatalizador en polvo | 47 |
| 3.2..Depositación de películas por dip coating | 48 |
| 3.3..Caracterización de los fotocatalizadores | 49 |
| 3.3.1.Análisis termogravimétrico por DTA/TGA | 50 |
| 3.3.2.Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) | 58 |
| 3.3.3.Difracción de rayos X (DRX) | 60 |
| 3.3.4.Espectroscopía UV-Vis | 64 |
| 3.3.5.Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de dispersión de rayos X (EDAX) de los catalizadores en polvo | 68 |
| 3.3.6.SEM y EDAX de los catalizadores en película soportada sobre tubos de cuarzo | 73 |
| 3.3.7.Análisis Textural por Fisisorción de nitrógeno | 79 |
| 3.3.7.1 Isotermas de adsorción y tipos de histéresis | 81 |
| 3.3.7.2 Área superficial específica, volumen y tamaño de Poro | 83 |
| 3.3.7.3 Distribución de tamaño de poro | 85 |
| 3.3.8. Elipsometría espectroscopía | 86 |
| 3.4..Pruebas de actividad fotocatalítica | 97 |
| CONCLUSIONES | 115 |
| BIBLIOGRAFÍA | 118 |

LISTA DE TABLAS

| Tabla | Página |
|---|--------|
| Tabla 1. Procesos avanzados de oxidación [12, 13]. | 17 |
| Tabla 2. Potenciales rédox de algunos agentes oxidantes [12, 13]. | 18 |
| Tabla 3. Constantes de velocidad ($k [=] \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos [12, 13] | 18 |
| Tabla 4 Ancho de banda prohibida y energía de Gibbs de formación para algunos semiconductores. | 21 |
| Tabla 5. Modelos cinéticos probados en los datos experimentales [36] | 45 |
| Tabla 6. Relaciones molares probadas en la síntesis del sol | 47 |
| Tabla 7. Tamaño de cristalito | 65 |
| Tabla 8. Valor de la banda prohibida | 68 |
| Tabla 9. Propiedades texturales. | 84 |
| Tabla 10. Comparativo de rapidez de reacción | 107 |
| Tabla 11. Parámetros cinéticos. | 110 |
| Tabla 12. Propiedades termodinámicas | 112 |

LISTA DE FIGURAS

| Figura | Página |
|--|--------|
| Figura 1. Esquema del proceso fotocatalítico [12]. | 19 |
| Figura 2. Estructura cristalina tetragonal de (a) anatasa y (b) rutilo y estructura ortorrómbica de la (c) brookita [13]. | 22 |
| Figura 3. Sistema para síntesis por sol-gel. | 31 |
| Figura 4. Diagrama de síntesis de películas. | 32 |
| Figura 5. Soporte de cuarzo una vez depositado el catalizador. | 33 |
| Figura 6. Diagrama sistema fotocatalítico. | 34 |
| Figura 7. Sistema fotocatalítico empleado para la degradación de TCE en fase gas. | 36 |
| Figura 8. En esta imagen se puede apreciar de izquierda a derecha un sol transparente y un sol blanquecino, estas fotografías corresponden al sol del $\text{TiO}_2/1\%$ por lo que se observa un color verde azulado. | 48 |
| Figura 9. Gel (A), xerogel (B) y fotocatalizador (C). | 49 |
| Figura 10. DTA/TGA de TiO_2 | 52 |
| Figura 11. DTA/TGA de $\text{TiO}_2/0.1\%$. | 53 |
| Figura 12. DTA/TGA de $\text{TiO}_2/0.5\%$. | 54 |
| Figura 13. DTA/TGA de $\text{TiO}_2/1\%$. | 55 |
| Figura 14. Espectros de IR para los diferentes fotocatalizadores, dónde las líneas punteadas corresponden a los xerogeles y la continua a los óxidos calcinados. | 60 |
| Figura 15. Patrones de difracción de los distintos catalizadores | 63 |
| Figura 16. Espectros de UV-Vis de los catalizadores sintetizados. | 67 |
| Figura 17. Diagrama de bandas TiO_2 - CuO. Posición de las bandas en eV y contra el electrodo normal de hidrógeno. | 69 |
| Figura 18. Micrografías de los catalizadores en polvo (A) TiO_2 , (B) $\text{TiO}_2/0.1\%$, (C) $\text{TiO}_2/0.5\%$ y (D) $\text{TiO}_2/1\%$. | 70 |
| Figura 19. Micrografía escala $10\mu\text{m}$ del $\text{TiO}_2/0.5\%$. | 72 |
| Figura 20. Análisis elemental EDX de (A) TiO_2 , (B) $\text{TiO}_2/0.1\%$, (C) $\text{TiO}_2/0.5\%$ y (D) $\text{TiO}_2/1\%$. | 73 |
| Figura 21. Análisis elemental de (A) la película de TiO_2 sobre cuarzo, (B) cuarzo. | 76 |
| Figura 22. Micrografías a escala de $20\mu\text{m}$ (A) TiO_2 , (B) $\text{TiO}_2/0.5\%$ y escala $5\mu\text{m}$ (C) TiO_2 , (D) $\text{TiO}_2/0.5\%$. | 78 |
| Figura 23. Micrografías a escala de $1\mu\text{m}$ (A) TiO_2 , (B) $\text{TiO}_2/0.5\%$ y escala 400nm (C) TiO_2 y 500nm (D) $\text{TiO}_2/0.5\%$. | 79 |
| Figura 24. Clasificación adoptada por la IUPAC (A) 6 principales tipos de isothermas de adsorción y (B) los 4 tipos de histéresis. | 81 |
| Figura 25. Isothermas de adsorción y desorción de N_2 en las muestras en polvo (a) TiO_2 , (b) $\text{TiO}_2/0.1\%$, (c) $\text{TiO}_2/0.5\%$ y (d) $\text{TiO}_2/1\%$ | 82 |
| Figura 26. Distribución de poros de (a) TiO_2 , (b) $\text{TiO}_2/0.1\%$, (c) $\text{TiO}_2/0.5\%$ y (d) $\text{TiO}_2/1\%$. | 86 |
| Figura 27. Reflexión y transmisión para 2 interfaces (aire-película y película-sustrato)[82]. | 87 |
| Figura 28. Modelo que describe a la muestra aire-película TiO_2 -sustrato SiO_2 . | 90 |
| Figura 29. Gráfico ángulo ψ para 1 capa y $\phi_1 = 65^\circ$. | 91 |
| Figura 30. Gráfico ángulo Δ para 1 capa y $\phi_1 = 65^\circ$. | 92 |
| Figura 31. Gráfico ángulo ψ para 2 capas y $\phi_1 = 65^\circ$. | 93 |

| | |
|---|-----|
| Figura 32. Gráfico ángulo Δ para 2 capas y $\phi_1= 65^\circ$ | 94 |
| Figura 33. Gráfico ángulo ψ para 3 capas y $\phi_1= 65^\circ$ | 95 |
| Figura 34. Gráfico ángulo Δ para 3 capas y $\phi_1= 65^\circ$ | 96 |
| Figura 35. Modelo que describe a las muestra con 3 interfases. | 97 |
| Figura 36. Modelo que describe a la muestra con 4 interfases..... | 98 |
| Figura 37. Gráfico de conversión a 70°C | 100 |
| Figura 38. Gráfico de conversión a 80°C | 101 |
| Figura 39. Gráfico de conversión a 90°C | 102 |
| Figura 40. Gráfico de rapidez de reacción para TiO_2 | 103 |
| Figura 41. Gráfico de rapidez de reacción para $\text{TiO}_2/0.1\%$ | 104 |
| Figura 42. Gráfico de rapidez de reacción para $\text{TiO}_2/0.5\%$ | 105 |
| Figura 43. Gráfico de rapidez de reacción para $\text{TiO}_2/1\%$ | 106 |
| Figura 44. Gráfico de ajuste de modelos para TiO_2 a 70, 80 y 90°C | 108 |
| Figura 45. Gráfico de ajuste de modelos para $\text{TiO}_2/0.1\%$ a 70, 80 y 90°C | 108 |
| Figura 46. Gráfico de ajuste de modelos para $\text{TiO}_2/0.5\%$ a 70, 80 y 90°C | 109 |
| Figura 47. Gráfico de ajuste de modelos para $\text{TiO}_2/1\%$ a 70, 80 y 90°C | 109 |

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el planeta Tierra tiene que manejar una cantidad impresionante de problemas en materia ambiental, puesto que la velocidad de generación de contaminantes es mayor que la velocidad con la que se destruyen. Debido a esto hay mucho trabajo por hacer para tratar de encontrar un equilibrio.

Numerosas investigaciones han sido desarrolladas en relación con química avanzada, métodos fisicoquímicos y bioquímicos; para eliminación de compuestos químicos peligrosos. Los cuales pueden encontrarse en el agua, el aire y suelo a causa de las actividades desarrolladas por el hombre y la gran cantidad de productos que se consumen.

Entre los contaminantes más estudiados por ser responsables del efecto invernadero encontramos SO_2 , NO_x , CO_2 y los COVs (compuestos orgánicos volátiles). Al emitir dichos contaminantes a la atmósfera, se desencadenan reacciones entre ellos y al estar expuestos a la luz del sol producen el smog fotoquímico y el ozono troposférico. Además, una vez dentro del los ciclos de la naturaleza, pueden terminar en las aguas subterráneas; de donde es muy difícil su tratamiento y donde pueden perdurar una gran cantidad de años.

Esto resulta perjudicial para el medio ambiente y para el hombre mismo. De ahí la importancia de controlar las descargas y emisiones.

1. Compuestos orgánicos volátiles como contaminantes en el medio ambiente.

1.1.1. Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's).

De acuerdo al glosario ambiental de la SEMARNAT (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, México), los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son las sustancias químicas constituidas principalmente por hidrocarburos volátiles; que participan en reacciones fotoquímicas en la atmósfera y contribuyen a la formación de ozono (NOM-075-ECOL-1995). Tienen la propiedad de ser volátiles, liposolubles, inflamables y tóxicos, sin embargo, son muy buenos disolventes y desengrasantes. Por lo que son ampliamente usados en la industria.

Los COVs se caracterizan por su persistencia y movilidad. Debido a que es muy difícil degradarlos biológicamente, éstos pueden estar viajando por los cuerpos de agua y aire por muchos años o quedarse atrapados en las aguas subterráneas.

1.1.2. Fuentes de COV's

Los COVs se pueden generar por fuentes naturales y artificiales. Las fuentes artificiales se clasifican en fijas y móviles. Las fuentes fijas son las industrias y las móviles los vehículos.

La fuente natural más común es el metano generado por la descomposición de la materia orgánica, por la quema de biomasa o por animales rumiantes como las vacas. Otros COVs de origen natural son los aceites esenciales constituidos por terpenos.

Las fuentes artificiales de compuestos orgánicos volátiles tienen su origen principalmente en industrias de pintura, calzado, siderurgia, lavado en seco; así como en la evaporación de disolventes orgánicos y emisiones de automóviles.

Aunque una de las fuentes principales son los vehículos, es en conjunto el uso de solventes en la industria y la obtención de algunos productos, las actividades que generan una mayor cantidad de COVs. Debido a que las emisiones atmosféricas que genera la industria se encuentran reguladas por las respectivas agencias ambientales, es la industria quien tiene mayor interés en implementar tecnologías para disminuir las concentraciones de dichos contaminantes y contar con el reconocimiento o certificado de industria limpia.

1.1.3. Efectos que tienen los COV's en la salud y el medio ambiente.

El tricloroetileno (TCE) forma parte de la lista de contaminantes peligrosos de la EPA (Environmental Protection Agency, por sus siglas en inglés). La contaminación de las

aguas subterráneas, superficiales y aguas de consumo humano con compuestos orgánicos clorados representan un problema de salud pública; ya que éstos se caracterizan por ser posibles carcinógenos.

1.1.4. Tricloroetileno como molécula modelo

Entre los compuestos denominados como COVs se encuentra el tricloroetileno (C_2HCl_3), que ha sido usado como solvente en un amplio rango de aplicaciones industriales como limpiador y desengrasante de máquinas. Y como materia prima en la industria de los recubrimientos (barnices, pinturas, adhesivos etc.). La descarga y emisión de dicho contaminante la mayoría de las veces ocurre por un manejo inadecuado. Este solvente es utilizado como molécula modelo para el estudio de tecnologías para el tratamiento de COVs en aire [1-7].

1.2 Tecnologías para el control de COVs

A pesar de que la combustión térmica (incineración), la combustión catalítica, adsorción, pervaporación y biofiltración son técnicas rentables para la disminución de COVs como TCE; todavía se requiere de tecnologías para resolver las regulaciones cada vez más rigurosas por todo el mundo en materia de emisiones a la atmósfera [8].

Como técnicas destructivas están la incineración, combustión catalítica y fotocátalisis heterogénea. Aunque ésta última ha sido utilizada principalmente para fase acuosa, el tratamiento de gases por este método se considera una alternativa con potencial.

La combustión catalítica es una tecnología de control para la disminución de COVs y otros compuestos tóxicos en el aire (Freidel *et al.*, 1993; Hermia *et al.*, 1993). Para contaminantes clorados, la ventaja de la combustión catalítica contra la incineración es un consumo más bajo de energía (lo que se traduce en costos de operación más bajos) así como disminución en las emisiones de NOx, CO y productos generados por la combustión incompleta [9].

La incineración tiene una eficiencia bastante aceptable, pero los costos son elevados debido a que se necesita alcanzar temperaturas de 700°C-1000°C. Además, genera productos altamente tóxicos (Yim *et al.* 2000; Takashima *et al.*, 2004). La combustión catalítica puede realizarse a temperaturas por debajo de los 600°C y la concentración de contaminantes se disminuye considerablemente comparado con la incineración [10].

La fotocatalisis heterogénea ha sido considerada como un método prometedor para el tratamiento de compuestos orgánicos; se considera muy atractiva por no ser selectiva y porque puede llevarse a cabo a temperatura ambiente (Fox y Duley ,1993; Hoffmann *et al.*, 1995) [11]. Esta técnica requiere del uso de un catalizador semiconductor que es irradiado con energía.

1.3 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis forma parte de lo que se denominan procesos avanzados de oxidación abreviado como PAOs (Tabla 1). También llamadas tecnologías avanzadas de oxidación (AOTs por sus siglas en inglés), que se basan en la generación de condiciones

suaves por medios fotoquímicos u otras formas de energía de especies transitorias de gran poder oxidante [12]. Entre estas especies destaca el radical hidroxilo($\bullet\text{OH}$), que es altamente oxidante y tiene un potencial de oxidación frente al electrodo normal de hidrógeno (E_0 , 25°C) de 2.80V, que está sólo por debajo del flúor (3.03V) y por encima de oxidantes como el ozono, oxígeno atómico y peróxido de hidrógeno (Tabla 2). De todos los PAOs, únicamente la fotocatalisis heterogénea puede ser empleada para la eliminación de contaminantes en fase gaseosa.

La eficiencia de estas técnicas se debe a la factibilidad termodinámica y a la velocidad de reacción que se ve incrementada por la presencia de radicales hidroxilo $\bullet\text{OH}$. Esta especie tiene la propiedad adecuada para atacar los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que algún otro agente oxidante como el ozono (Tabla 3) [12, 13].

Tabla 1. Procesos avanzados de oxidación [12, 13].

| Procesos no fotoquímicos | Procesos fotoquímicos |
|--|--|
| Oxidación electroquímica | UV/H ₂ O ₂ |
| Ozonización (O ₃ /H ₂ O ₂ , O ₃ /OH ⁻) | UV/O ₃ , UV/O ₃ /H ₂ O ₂ |
| Procesos Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) | Procesos Foto-Fenton (UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) |
| Radiólisis γ y tratamiento con haces de e ⁻ | Procesos de ultravioleta de vacío (UVV) |
| Plasma no térmico | Fotólisis |
| Oxidación en agua sub- y supercrítica | Fotocatalisis heterogénea (UV/TiO ₂) |
| Cavitación ultrasónica e hidrodinámica | |

Tabla 2. Potenciales rédox de algunos agentes oxidantes [12, 13].

| <i>Especie</i> | <i>E₀ (V, 25 °C)</i> |
|-----------------------|---------------------------------|
| Flúor | 3.03 |
| Radical hidroxilo | 2.80 |
| Oxígeno atómico | 2.42 |
| Ozono | 2.07 |
| Peróxido de hidrógeno | 1.78 |
| Radical perhidroxilo | 1.70 |
| Permanganato | 1.68 |
| Dióxido de cloro | 1.57 |
| Ácido hipocloroso | 1.49 |
| Cloro | 1.36 |
| Bromo | 1.09 |
| Yodo | 0.54 |

Tabla 3. Constantes de velocidad (k [=] L mol⁻¹ s⁻¹) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos [12, 13].

| <i>Compuesto</i> | •OH | O₃ |
|-------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Alquenos clorados | 10 ⁹ -10 ¹¹ | 10 ⁻¹ -10 ³ |
| Fenoles | 10 ⁹ -10 ¹⁰ | 10 ³ |
| Aromáticos | 10 ⁸ -10 ¹⁰ | 1-10 ² |
| Cetonas | 10 ⁹ -10 ¹⁰ | 1 |
| Alcoholes | 10 ⁸ -10 ⁹ | 10 ⁻²⁻¹ |
| Alcanos | 10 ⁶ -10 ⁹ | 10 ⁻² |

La fotocatalisis heterogénea es un proceso catalítico donde se hace irradiar un semiconductor, que tiene la característica de tener una banda de valencia llena de electrones y una banda de conducción vacía; a la diferencia de energía entre éstas se le denomina banda de energía prohibida (E_g). El semiconductor se activa al hacerle irradiar luz con una energía de longitud de onda adecuada, que tiene que ser mayor o igual que su E_g (característica para cada semiconductor), capaz de excitar los electrones que se encuentran en la banda de valencia. Los electrones son promovidos a la banda de conducción dejando huecos cargados positivamente en la banda de valencia. La formación de estos pares de electrón-hueco ($e^- - h^+$) son responsables de las reacciones redox. En la Figura 1 se muestra un diagrama del proceso fotocatalítico.

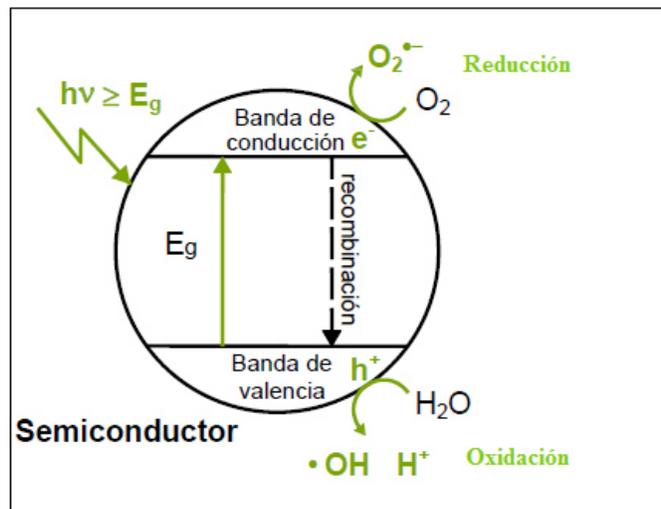


Figura 1. Esquema del proceso fotocatalítico [12].

Los huecos oxidan a las moléculas adsorbidas en el catalizador directamente o a través de los $\bullet\text{OH}$ que se forman por la oxidación del agua presente mediante los h^+ ; los electrones pueden ser atrapados por algún agente oxidante que puede ser el O_2 (al haber presencia de aire u oxígeno puro). Cuando los electrones no encuentran a quién reducir ocurre la recombinación, que es un efecto indeseable en la fotocatalisis.

1.4 Fotocatalizadores

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos o calcogenuros), donde los átomos constituyen una red tridimensional. El solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que se representan por bandas de estados electrónicos permitidos: la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía [13].

Los semiconductores se clasifican en tipo p, donde los portadores de carga son mayoritariamente huecos; y tipo n, donde los portadores de carga son mayoritariamente electrones.

1.4.1. Estabilidad de los semiconductores

Los semiconductores más importantes para la utilización en fotocátalisis se presentan en la Tabla 4. Los semiconductores que no están incluidos en esta tabla son ampliamente usados en electrónica, tienen valores muy pequeños de banda prohibida y son poco estables al contacto con el agua [13].

Tabla 4 Ancho de banda prohibida y energía de Gibbs de formación para algunos semiconductores.

| Semiconductor | TiO₂ (rutilo) | TiO₂ (anatasa) | ZnO | α-Fe₂O₃ | α-ZnS | CdS | ZnSe | CuO |
|--|-------------------------------------|--------------------------------------|------------|--|--------------------------------|------------|-------------|------------|
| E_g [=]eV | 3.03 | 3.20 | 3.35 | 2.2 | 3.68 | 2.43 | 2.58 | 1.2 |
| $-\Delta G_f$ [=] kJmol⁻¹ | 889.406 | 883.266 | 320.5 | 743.523 | 201.3 | 156.5 | 163.0 | - |

Desde un punto de vista químico, la estabilidad de los compuestos de la Tabla 4 es mayor para los semiconductores que tienen valores de la energía Gibbs de formación más grandes. Es por eso que el TiO₂ es el semiconductor más ampliamente usado en fotocátalisis [13].

1.4.2. Semiconductor TiO₂ como fotocatalizador

El TiO₂ se caracteriza por su estabilidad física y química, su bajo costo, por ser no tóxico, no corrosivo, etc. Se puede presentar en tres fases cristalinas: anatasa, la fase más activa en fotocátalisis; rutilo, que a pesar de no ser una fase muy activa se ha demostrado que mejora el desempeño fotocatalítico al estar en pequeños porcentajes con

la anatasa (es por eso que la titania comercial regularmente tiene entre el 30% y 20% de esta fase) y la brookita, que es la menos utilizada. En la Figura 2 se observan las fases cristalinas anatasa y rutilo que tienen una estructura cristalina tetragonal y la fase brookita que tiene una estructura cristalina ortorrómbica.

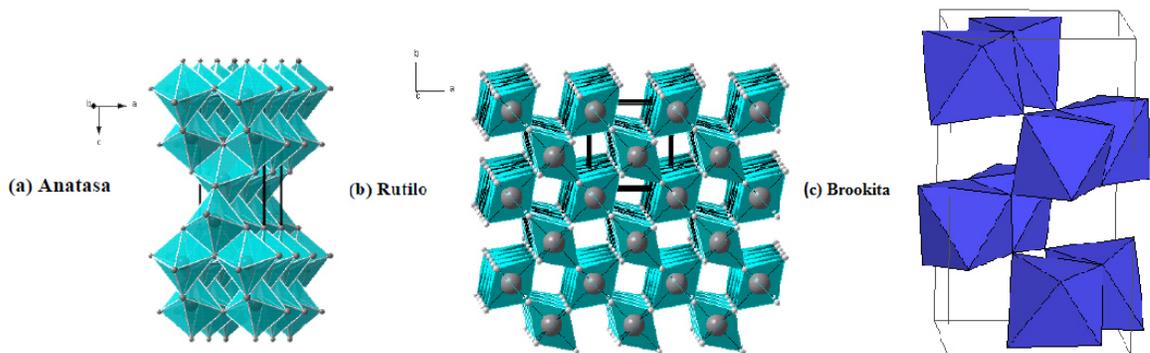


Figura 2. Estructura cristalina tetragonal de (a) anatasa y (b) rutilo y estructura ortorrómbica de la (c) brookita [13].

Para las 3 estructuras cristalinas, los 6 oxígenos que rodean al Ti forman una red octaédrica. Un mejor desempeño fotocatalítico con la mezcla de anatasa y rutilo se debe a un efecto sinérgico. La fuerte fotoabsorción de la fase rutilo en el rango de 350-450nm aumenta la probabilidad de que los electrones sean promovidos de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), lo cual favorecerá la producción de los pares electrón-hueco y a su vez, la formación de los radicales hidroxilo y el ion superóxido. Lo anterior es considerado un efecto antena del rutilo. La transferencia de electrones de la BV del rutilo a la BV de la anatasa disminuye la recombinación de las cargas fotogeneradas [14].

1.4.3. Dopar el TiO₂

Con la finalidad de mejorar la actividad fotocatalítica, muchos estudios se han centrado en hacer modificaciones en el fotocatalizador, mediante la incorporación de especies dopantes. Lo anterior para alterar la estructura cristalina, el área superficial específica, aumentar la concentración de grupos hidroxilo en la superficie, entre otras.

La adición de metales a un semiconductor puede cambiar el proceso fotocatalítico cambiando las propiedades de la superficie del semiconductor; el metal puede incrementar la producción de alguna especie en particular o tener un efecto en la velocidad de la reacción fotocatalítica [15]. Esto puede deberse a que se promueve la separación de los huecos y los electrones para evitar la recombinación o porque una de las especies funciona como trampa de electrones. Sin embargo, los trabajos donde se usan metales como dopantes no siempre reportan efectos positivos en la eficiencia fotocatalítica y el papel de las especies dopantes en el mecanismo de reacción a veces resulta ser más complejo que el de funcionar como una trampa de electrones [16, 17]. Es por eso que todavía queda mucho camino por recorrer en este tema, ya que la fotocatalisis heterogénea es un proceso que involucra una cantidad considerable de factores que pueden afectar su desempeño.

1.5 Síntesis sol-gel

El método de síntesis por sol-gel es ampliamente utilizado, debido a que no requiere de altas temperaturas y puede ser fácilmente controlado. En este proceso se puede variar la naturaleza de los precursores, las relaciones molares, el tipo de secado, y el tratamiento térmico para la obtención de propiedades físicas y químicas específicas. Tiene la ventaja de que al realizarse en solución se obtienen materiales homogéneos y al dopar se favorece una buena dispersión del dopante. Se pueden obtener materiales en polvo y en forma de película. Esta técnica es usada para aplicaciones químicas, ópticas, electrónicas, etc.

El proceso sol gel vía alcóxidos consta de las siguientes etapas:

Hidrólisis: proceso que es iniciado con la mezcla del alcóxido metálico y agua en un solvente (generalmente alcohol), llevado a cabo generalmente a temperatura ambiente o moderada. Se suelen utilizar ácidos o bases para acelerar la velocidad de la reacción.

Condensación y polimerización: ocurren reacciones de condensación para formar enlaces metal-oxígeno (M-O). Las cadenas de los polímeros crecen en el líquido dando lugar a la formación del sol.

Gelación: las cadenas de polímeros se unen a través del líquido y ocurre la formación del gel. Dentro de los poros del gel se quedan atrapados los productos de la reacción de condensación y el solvente.

Secado: el agua y el alcohol son removidos a una temperatura moderada (<100°C), quedando un óxido metálico hidroxilado con orgánicos residuales. El producto obtenido del secado es llamado xerogel si es a condiciones normales y aerogel cuándo se realiza bajo condiciones supercríticas.

Tratamiento térmico: Se lleva a cabo a temperaturas por encima de los 400°C-800°C, con la finalidad de eliminar los orgánicos residuales y el agua químicamente enlazada, para obtener un óxido metálico cristalino.

Densificación: se da a temperaturas alrededor de los 1000°C, eliminando la porosidad del material y obteniéndose un óxido metálico denso.

1.6 Justificación

Es bien sabido que hay una demanda de nuevos procesos para el tratamiento de emisiones, entre ellas la de los COVs. La fotocatalisis tiene la ventaja de que se puede llevar a cabo a bajas temperaturas, y en presencia de humedad se producen los radicales $\cdot\text{OH}$, especies altamente oxidantes que pueden degradar contaminantes orgánicos eficientemente. En este proyecto se propone la fotocatalisis heterogénea para la degradación de un contaminante en fase gaseosa, en este caso TCE.

Algunos autores han estudiado la fotocatalisis en fase gaseosa, pero los reactores que más se han utilizado son los de tipo caja con una ventana de vidrio para hacer irradiar la luz UV al interior. En este proyecto se diseñó un reactor anular que permite un

mejor aprovechamiento de la radiación [18, 19]. El catalizador fue inmovilizado en forma de película sobre tubos de cuarzo debido a que la reacción se lleva a cabo en fase gaseosa y con flujo continuo, ya que sería difícil operar un proceso con el catalizador en polvo.

El TiO_2 ha sido ampliamente estudiado y utilizado debido a que es económico, estable y no tóxico. En la literatura podemos encontrar estudios donde han usado materiales preciosos para su modificación, tales como el Pt y Ag, que son costosos y en ocasiones se reporta que presentan una menor actividad que la del fotocatalizador puro [16, 17, 20].

Ou y Lo en 2007 reportaron que el Pt y el Pd incorporados al TiO_2 tienen un efecto inhibitorio en la degradación del TCE y que no hay una diferencia significativa en comparación con el TiO_2 sin modificar [16].

Windawi y Wyatt en 1993 reportaron que metales como Pt y Pd, que son ampliamente usados para incrementar la actividad catalítica (catálisis heterogénea), son afectados por los COVs por el envenenamiento de los sitios activos y que los halogenuros pueden reaccionar con el Pt.

Young *et al.* en 2008 reportaron que el uso de Ag entre 0.5 y 1% en peso respecto al TiO_2 , favorece la degradación fotocatalítica del TCE y la mineralización. El Pt, por ser un metal precioso, tiene un costo elevado; lo mismo que la Ag, por lo cual se han buscado otras opciones de modificadores [17].

Tanimura *et al.* en el 2005 propusieron incorporar por mezclado Cr, Fe, Ni, Cu, Pt, Ca (OH)₂ a TiO₂ sintetizado por sol-gel. Su estudio fue enfocado a los productos intermediarios indeseables que se pueden producir y cómo disminuir o inhibir su formación, reportando que al modificar con Cu metálico y con Ca (OH)₂ la formación de subproductos se ve disminuida. En el caso del Cu la inhibición de los productos indeseables se la atribuyen a la formación de CuCl₂ por medio del Cl•, evitando que éste reaccione con el TCE dando lugar a productos como fosgeno y cloroformo [21].

Nishikiori *et al.* en 2011 reportaron un efecto inhibitorio del fosgeno en la degradación de TCE, como consecuencia de añadir un alofano incorporado durante la síntesis de la titania por sol gel (alofano es el nombre genérico que se da a un grupo de minerales no cristalinos del tamaño de la arcilla y que incluye en su composición química: silicio, aluminio y agua (Al₂SiO₅·nH₂O)) [22].

Para que un compuesto o elemento se considere dopante debe de estar por debajo del 5% en peso en el catalizador. Los catalizadores regularmente tienen un mejor desempeño cuando se añade el dopante en un porcentaje por debajo de 1% en peso [16, 17, 20, 22]. Esto puede favorecer la dispersión y la formación de defectos. De acuerdo a la literatura se ha prestado poca atención a la degradación de TCE por fotocátalisis heterogénea usando TiO₂ dopado como fotocatalizador.

En este proyecto se seleccionó el Cu II (CuO) para dopar el TiO₂; el cual ha sido reportado como un inhibidor para la recombinación. La síntesis en este estudio se realizó

mediante el proceso de sol gel para tener un mayor control del método de preparación y lograr una buena dispersión. El fotocatalizador fue soportado sobre tubos de cuarzo, la interfase de soporte-fotocatalizador favorece la actividad fotocatalítica y le proporciona estabilidad a la fase activa anatasa [11].

La incorporación del dopante durante la síntesis por sol gel favorece una buena dispersión. Se incrementan las posibilidades de que el Cu (II) se incorpore a la estructura del TiO₂. Causando defectos, debido a que el TiO₂ es un semiconductor tipo n y el CuO (el Cu (II) estará como óxido en el TiO₂) es tipo p, lo cual hace factible que se enlacen entre sí y formen defectos que puedan mejorar su actividad. Además los radios iónicos del Cu (II) y Ti (IV) son semejantes (0.72Å y 0.68Å respectivamente).

1.7 Hipótesis

Dopar el TiO₂ con Cu (II) contribuirá a que el proceso fotocatalítico para la degradación de TCE sea más eficiente que con TiO₂ sin modificar y disminuirá la formación de productos indeseables.

1.8 Objetivo

Sintetizar el fotocatalizador TiO_2 dopado con Cu (II) con la finalidad de mejorar el desempeño fotocatalítico aplicado en la degradación de TCE en un reactor anular, comparado con el TiO_2 sin dopar y caracterizar el fotocatalizador para conocer el efecto que tiene el Cu (II) en el TiO_2 relacionado con su actividad.

1.8.1. Objetivos específicos

1. Sintetizar el fotocatalizador TiO_2 sin modificar y dopado con 0.1, 0.5 y 1% en peso de acetato de Cu (II) por el método sol-gel y depositarlo en tubos de cuarzo por la técnica dip-coating.
2. Determinar el tratamiento térmico de los nuevos catalizadores con ayuda del análisis térmico y termogravimétrico (DTA/TGA).
3. Caracterizar los fotocatalizadores por difracción de rayos X (DRX), UV-Visible por el método de reflectancia difusa, SEM, espectrofotometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y Fisisorción de N_2 .
4. Diseñar y construir un reactor fotocatalítico.
5. Hacer pruebas del desempeño fotocatalítico del fotocatalizador aplicado a la degradación de TCE en reactor diseñado con lámpara UV.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se describe el método de síntesis, deposición, las técnicas analíticas utilizadas para la caracterización de los fotocatalizadores, las condiciones de operación a las que se llevaron las pruebas de actividad fotocatalítica, así como los materiales y reactivos utilizados.

2.1 Síntesis de polvos

Para la síntesis de los fotocatalizadores en polvo se utilizó una relación molar butóxido de titanio: H₂O de 1:7.6 (alcóxido: H₂O) y butóxido de titanio: n-butanol de 1:32.3 (alcóxido: solvente). Este material se preparó con la finalidad de caracterizar por DTA/TGA, DRX, UV-Vis por el método de reflectancia difusa, IR, SEM y Fisisorción de N₂.

Inicialmente se mezcló el butóxido de titanio con el 72.92 % (V) del total de n-butanol usado en la síntesis y se mantuvo en agitación por un lapso de 1 hora, después se ajustó el pH a 4 con ácido acético glacial (añadiendo gota a gota), se dejó en agitación por 30 minutos para posteriormente iniciar con la hidrólisis añadiendo gota a gota la

suspensión de H_2O con el resto de n-butanol (se colocó en el baño de ultrasonido hasta que se observó una suspensión homogénea). Se dejó agitando por 24 horas y después se mantuvo en un frasco de vidrio cerrado a temperatura ambiente hasta la formación del gel (45 días). Una vez que se obtuvo el gel, se secó a una temperatura de 80°C hasta la formación del xerogel. El xerogel se sometió a un tratamiento térmico a una temperatura de 500°C con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Para la obtención del catalizador dopado con cobre, se siguió el mismo procedimiento con la diferencia de que el precursor de cobre (acetato de cobre II) fue disuelto en un mililitro del agua requerida para la hidrólisis y esta solución fue añadida gota a gota después de haber incorporado la mitad de la suspensión de n-butanol y agua.

Los reactivos utilizados para la síntesis fueron el $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 97% (Sigma Aldrich), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ 99.97% (J.T. Baker), CH_3COOH 100% (Fisher), $\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ 98% (Sigma Aldrich) y agua desionizada del almacén general de la Facultad de Ciencias Químicas. A continuación se muestra en la figura el sistema montado para la síntesis por sol gel.



Figura 3. Sistema para síntesis por sol-gel.

2.2 Síntesis películas

Para la síntesis de películas se siguió el mismo procedimiento de síntesis descrito para los fotocatalizadores en polvo. Con la diferencia de que no se dejó reposar el sol hasta la formación del gel sino que se prosiguió con la deposición de las películas 24 horas después de empezada la hidrólisis. En la Figura 4 se muestra el diagrama de flujo de la síntesis de las películas.

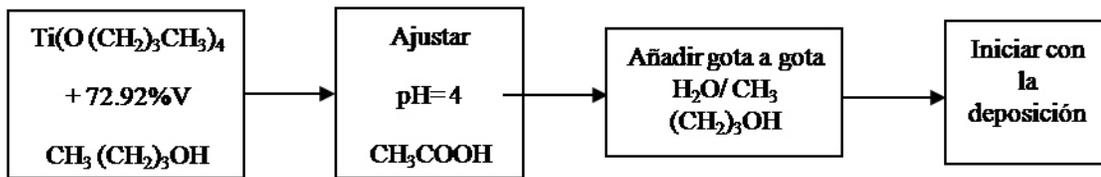


Figura 4. Diagrama de síntesis de películas.

2.3 Deposición del fotocatalizador

Se realizaron pruebas preliminares de la velocidad inmersión en el sol, la velocidad fue seleccionada después de haber probado con 10, 20, 100 y 240 cm/min y observar en un microscopio óptico, que después del secado el xerogel se veía más uniforme sobre el sustrato de prueba (portaobjetos). En la Figura 5 se muestra el tubo de cuarzo (diámetro interno 2.7cm y 4 cm de alto) que fue usado como soporte de las películas de los diferentes fotocatalizadores (se usó uno nuevo para cada fotocatalizador).



Figura 5 . Soporte de cuarzo una vez depositado el catalizador.

Los semiconductores fueron depositados por la técnica de dip-coating. Después de la deposición del sol, se retiró el exceso de solvente, se secó en un horno a una temperatura de 50°C por 15 min y posteriormente se sometió a un tratamiento térmico de 500°C por un lapso de 1 hora con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Este proceso se repitió hasta obtener la cantidad de 5mg de catalizador depositados en el soporte (se pesó el soporte antes y después de cada deposición).

El sol se observó estable y transparente por más de una semana y la deposición del fotocatalizador en el soporte se llevó a cabo en 4 días.

2.4 Sistema fotocatalítico

Se hizo el diseño y construcción de reactor fotocatalítico tubular con arreglo anular para la utilización de una fuente de radiación artificial, la cual irradia el fotocatalizador soportado en el tubo de cuarzo desde el centro del reactor. El tubo de cuarzo se encuentra entre la pared exterior del reactor y la pared del cilindro interior

(que protege la lámpara del ambiente reactivo). El reactor tiene un diámetro exterior de 4.3 cm. y una altura de 20cm, mientras que el soporte tiene un diámetro interior de 2.7cm y 4 cm de alto. El soporte queda a manera de anillo alrededor de la lámpara, a una distancia de 7mm. La fuente de luz es una lámpara de UV ($\lambda= 360\text{nm}$). El fotoreactor se construyó de cuarzo, para disminuir la absorción de la luz UV [12, 23].

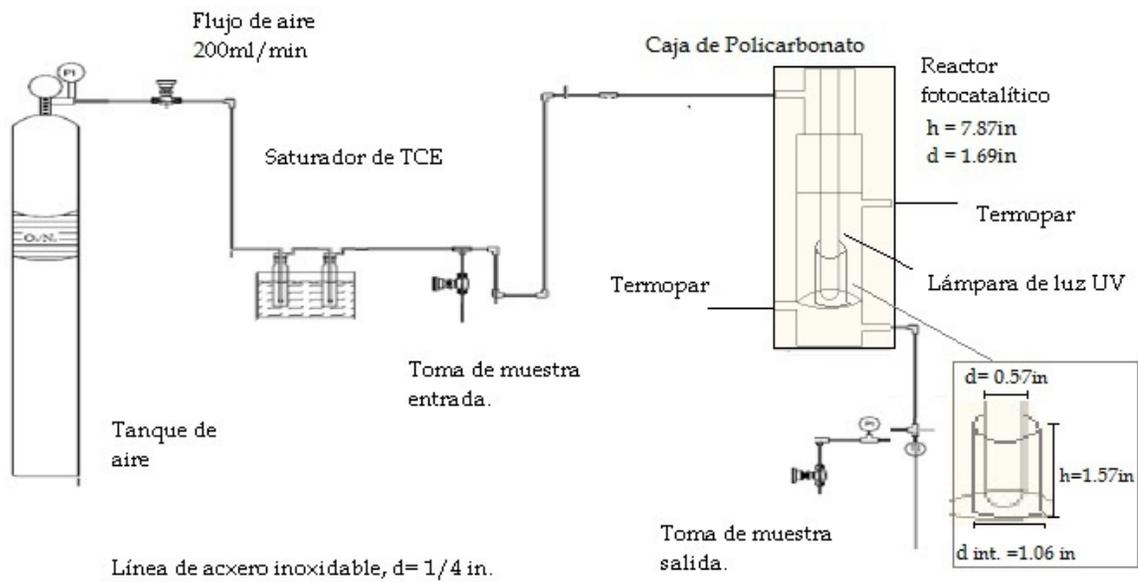


Figura 6. Diagrama sistema fotocatalítico.

El sistema se utilizó para la evaluación de los fotocatalizadores en la reacción de degradación de tricloroetileno en fase gas, las pruebas se llevaron a cabo en el reactor fotocatalítico operando a flujo continuo. Se utilizó una lámpara tipo lápiz Spectroline 36-360 de $\lambda= 360\text{nm}$ con una intensidad de $1000\mu\text{W}/\text{cm}^2$. El flujo de TCE fue suministrado al hacer pasar aire (proveniente de un tanque de aire extraseco marca INFRA) por dos saturadores sumergidos en un baño de enfriamiento (Isotemp 3016S de Fisher Scientific) a temperatura controlada usando como líquido de enfriamiento una

mezcla de etilenglicol y agua 1:1 (volumen); el primer saturador con TCE líquido y el segundo vacío. El flujo de TCE en aire se hizo pasar por una manguera permeable expuesta a vapor de agua a una temperatura de 31°C y el porcentaje de humedad fue medido con un Higrómetro. Las concentraciones de tricloroetileno se variaron entre 100-1500 ppm de TCE en una corriente de aire con un flujo de 200ml/min y 7% de humedad. El tiempo de residencia fue 13.5s. La cantidad de fotocatalizador empleada para las pruebas fue 5mg y éste fue colocado a una distancia de 7mm de la lámpara.

El número de Reynolds se calculó para la sección anular donde se soportó el fotocatalizador, obteniéndose un valor de 4.86 que corresponde a un flujo laminar. El número de Reynolds se calculó con la siguiente ecuación:

$$Re = \frac{\rho v(D_1 - D_2)}{\mu} \quad \text{Ecuación 1. Número de Reynolds}$$

Donde ρ es la densidad, v la velocidad del fluido, μ la viscosidad y $(D_1 - D_2)$ es la diferencia entre el diámetro interno del tubo exterior menos el diámetro externo del tubo interior.

En la Figura 7 se muestra el sistema fotocatalítico que se construyó para el presente proyecto, podemos ver una válvula de muestreo para la entrada (1) y salida (2) del reactor, el flujo entra por la parte superior del reactor y sale por la parte inferior. Se colocaron 2 termopares para monitorear la temperatura (3 y 4) por medio de un software.

El reactor se colocó dentro de una caja de policarbonato con recubrimiento protector contra los rayos UV.

Las muestras de entrada y salida del sistema fueron inyectadas a un cromatógrafo de gases modelo HP5890 serie II con detector de ionización de flama (FID) y la salida del sistema se conectó a un analizador de CO y CO₂ modelo 20, marca California Analytical instruments.

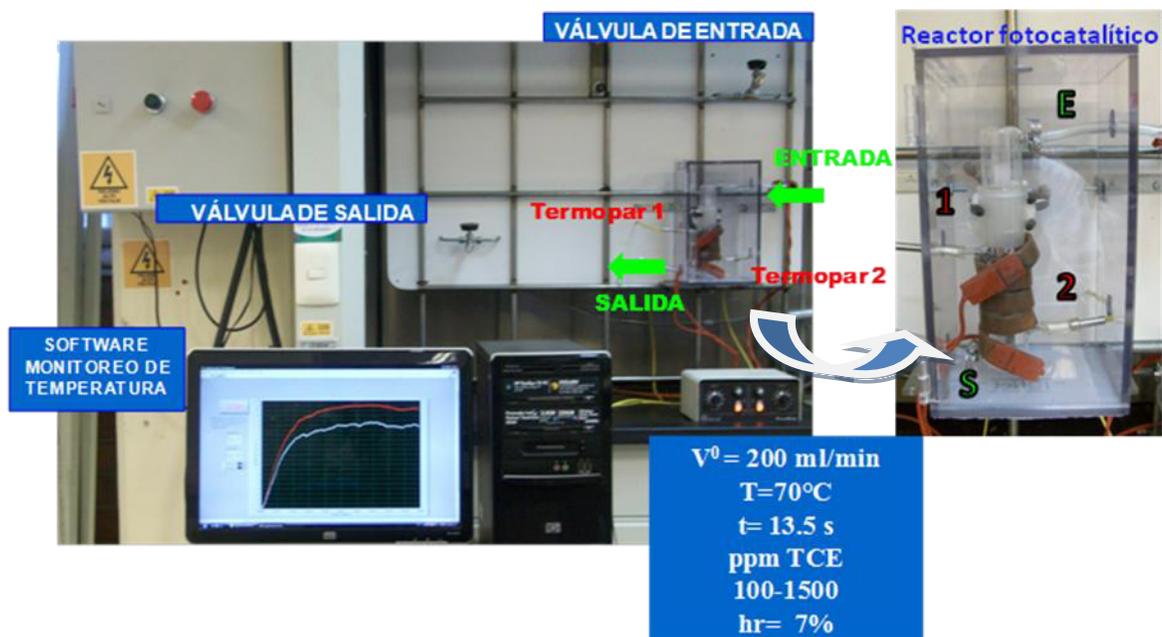


Figura 7. Sistema fotocatalítico empleado para la degradación de TCE en fase gas.

Los pasos que se siguieron para realizar las pruebas de actividad fotocatalítica en el sistema fotocatalítica son:

1. Prender el baño de enfriamiento y dejar estabilizar la temperatura durante la noche.
2. A la mañana siguiente encender el baño de agua para la humedad.

3. Añadir 1ml de TCE líquido al saturador por donde se hace pasar el flujo de aire extraseco.
4. Colocar el soporte con el fotocatalizador a evaluar dentro del reactor.
5. Abrir la válvula de aire extraseco y ajustar el flujo a 200ml con ayuda del rotámetro previamente calibrado.
6. Exponer la manguera permeable al vapor de agua del baño de humedad, una vez alcanzada la temperatura de 31°C.
7. Encender computadora y software para monitoreo de temperatura.
8. Encender la lámpara de UV.
9. Después de transcurrida una hora medir el % de humedad, observar la temperatura del reactor y una vez estables empezar a muestrear en la válvula 1 (entrada) e inyectar en el cromatógrafo de gases (CG) hasta obtener 3 concentraciones constantes.
10. Cuando la concentración es constante empezar a muestrear en la válvula de salida y de entrada.

El método utilizado para en el CG tiene una duración de 13.5min. Para modificar la concentración se cambió la temperatura del baño de enfriamiento.

2.5 Caracterización de fotocatalizadores

2.5.1. Análisis termogravimétricos (DTA/TGA)

Los xerogeles fueron caracterizados por análisis térmico diferencial (DTA por sus siglas en inglés) que mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un

material de referencia (alúmina), así como por el análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) que mide los cambios en el peso en función de la temperatura en una atmósfera controlada con el aumento de la temperatura.

Mediante el DTA se pueden analizar eventos endotérmicos y exotérmicos como evaporación, descomposición, formación de fases cristalinas. Esto puede asociarse con la pérdida en peso de los termogramas que ayudan a confirmar el tipo de evento que está ocurriendo de acuerdo a los picos obtenidos en las curvas de DTA.

Los análisis termogravimétricos de los diferentes xerogeles se realizaron en el Laboratorio de Materiales III de la Escuela de Graduados de la FCQ de la UANL. El equipo que se utilizó fue un analizador térmico diferencial/termogravimétrico, marca TA Instruments, modelo SDT 2960, serie 2960-172, bajo las condiciones de rampa 5°C/min hasta 1000°C, en atmósfera de aire extraseco con un flujo de 100 ml/min.

2.5.2. Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

Se analizaron los espectros de infrarrojo de los xerogeles y de los fotocatalizadores en polvo. Para determinar los grupos funcionales presentes de acuerdo a las bandas obtenidas, producto de las señales que corresponden a las vibraciones y rotaciones características. Los espectros se analizaron en el rango de infrarrojo medio de 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} que permite observar las bandas correspondientes a los grupos funcionales de los compuestos orgánicos presentes en los precursores, así como los

enlaces con Ti. La diferencia entre los xerogeles y los fotocatalizadores permitió analizar si los fotocatalizadores obtenidos después del tratamiento térmico (500°C) presentaron compuestos orgánicos residuales. Las muestras fueron mezcladas con KBr para formar pastillas transparentes y fueron analizadas en un espectrofotómetro de IR (Nicolet 6700) ubicado en el Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) de la U.A.N.L.

2.5.3. Difracción de rayos X (DRX)

Una vez obtenidos los fotocatalizadores en polvo, éstos se analizaron por Difracción de rayos-X, para elucidar la fase cristalina formada después del tratamiento térmico. Los fotocatalizadores fueron calcinados por 6 horas a 500°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min.

Las muestras fueron analizadas en el Laboratorio de Materiales III de la Escuela de Graduados, FCQ, UANL. El equipo utilizado fue un difractómetro de rayos X, marca Siemens, modelo D5000, serie E04-0012; las condiciones a las que se realizaron los análisis fueron: escala 2θ , desde 5 ° hasta 110 °, con tamaño de paso 0.020 ° y un tiempo de 4 segundos a una temperatura 25 °C.

2.5.4. Espectroscopía UV-Visible

Los fotocatalizadores fueron analizados por espectroscopia de UV-Vis con reflectancia difusa en el rango de 300-600nm. Los semiconductores al estar expuestos a

la radiación presentan una transición electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción, por lo que el borde de absorción correspondiente nos permite calcular la banda prohibida o E_g (eV). Los espectros UV-Vis de los sólidos fueron obtenidos en el espectrofotómetro con esfera de integración (Nicolet Evolution 300 PC EVOP068001) ubicado en el Laboratorio de Materiales II de la Escuela de Graduados, FCQ, U.A.N.L.

2.5.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) y análisis elemental (EDAX).

Los fotocatalizadores fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido para analizar la morfología presente. Se hicieron mediciones de tamaño de partículas, se observó la sección transversal de las películas soportadas sobre cuarzo y se obtuvo una estimación del espesor de las películas. Las muestras fueron analizadas en un microscopio electrónico de barrido marca FEI Nova Nano SEM200.

Los estudios de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX por sus siglas en inglés), fueron llevados a cabo en el equipo marca EDAX GENESIS XM4 acoplado a SEM, con la finalidad de obtener la composición elemental de los fotocatalizadores.

Los análisis fueron realizados en el Laboratorio de Microscopía Electrónica del Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT).

2.5.6. Fisisorción de Nitrógeno

Se caracterizaron las muestras por fisisorción de N_2 para obtener las propiedades texturales de los diferentes catalizadores, debido a que éstas se relacionan con su actividad.

El área superficial específica se puede calcular con el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) a partir de isotermas de adsorción de N_2 . Con el método de BJH (Barret,-Joyner-Halenda) se obtienen las distribuciones de tamaño de poro.

Las muestras fueron analizadas en un equipo de Quantachrome Instruments, ubicado en el Departamento de Ecomateriales y Energía de la Facultad de Ingeniería Civil de la U.A.N.L. usando una temperatura de desgasificación de 77K.

2.5.7. Elipsometría espectroscópica

La elipsometría es una técnica de análisis óptica altamente sensible, que utiliza el cambio de estado de polarización de un haz colimado de luz monocromática polarizada, cuando incide sobre la muestra. El análisis es no destructivo y permite determinar espesores de películas y constantes ópticas. Con el cambio en el estado de polarización por la interacción de la luz en la muestra mediante los rayos de incidencia y reflexión se obtienen los ángulos ψ y Δ que dependen de las constantes ópticas y espesor de la

muestra. Para la determinación del espesor de una película se requiere el conocimiento de las constantes ópticas del sustrato y que la película sea lo suficientemente delgada y transparente para que la luz llegue a la interfase película-sustrato, se refleje y produzca interferencias con la luz reflejada en la superficie [24].

Se caracterizó por elipsometría espectroscópica con la finalidad de hacer un comparativo entre los espesores de las películas de TiO_2 y TiO_2 dopado con Cu. Se prepararon 6 muestras: 1, 2 y 3 capas para TiO_2 y $\text{TiO}_2/0.5\%$ respectivamente. Las películas fueron depositadas usando la técnica de spin coating a 3000rpm por un lapso de 30 segundos [25], usando como sustrato láminas de silicio cubiertas con una película de SiO_2 de 2nm de espesor (generalmente utilizado para mediciones elipsométricas) [26-28].

Las pruebas fueron realizadas a temperatura ambiente utilizando un elipsómetro espectroscópico de ángulo variable (VASE, JA Woollam Co, Lincoln, NE) ubicado en el Laboratorio de Química Microanalítica (Microanalytical Chemistry Lab) de La Universidad de Texas en San Antonio (The University of Texas at San Antonio). El elipsómetro cuenta con una fuente de luz y monocromador, una unidad de entrada (donde se manipula el haz de luz que incide sobre la muestra), detector, y un analizador conectado a una computadora.

2.6 Degradación fotocatalítica de TCE

2.6.1. Condiciones de operación de las pruebas de actividad fotocatalítica.

La actividad de los diferentes fotocatalizadores fue evaluada en la degradación fotocatalítica de TCE, usando el sistema fotocatalítico antes descrito, ubicado en el Laboratorio de Ingeniería Química I, FCQ, U.A.N.L.

Las pruebas fueron llevadas a cabo con 5mg de catalizador depositado sobre el tubo de cuarzo como soporte; éste fue irradiado con luz UV con una $\lambda=360\text{nm}$ con una intensidad de $1000\mu\text{W}/\text{cm}^2$. El porcentaje de humedad utilizado fue 7%, un flujo de 200ml/min y un tiempo de residencia de 13.5s. Las concentraciones de tricloroetileno se variaron entre 100-1500 ppm.

La degradación de TCE fue estudiada en el estado estable, una vez que se estabilizó la concentración de TCE, la temperatura y la humedad relativa. Las pruebas se realizaron a 70, 80 y 90°C.

2.6.2. Obtención de parámetros cinéticos y ajuste de modelos cinéticos a partir de los datos experimentales.

A partir de los resultados obtenidos de las pruebas de actividad a 70, 80 y 90°C, se hizo un ajuste de diferentes modelos cinéticos (Tabla 5) reportados en la literatura (principalmente basados en el modelo de Langmuir-Hinshelwood) con la herramienta

Non Linear Curve Fit del software Origin 6.1, con la finalidad de obtener parámetros cinéticos y poder calcular las entalpías y entropías de adsorción. Lo anterior en conjunto con la caracterización de los fotocatalizadores nos permite conocer cómo se llevan a cabo las reacciones con los diferentes fotocatalizadores; relacionando las propiedades termodinámicas, químicas y físicas conocidas a través de las diferentes técnicas de caracterización.

Dentro de los modelos se encuentra el término I correspondiente a la intensidad de la luz que es irradiada sobre el fotocatalizador. En este trabajo se utilizó una intensidad de 10W/m^2 que es considerada una intensidad baja, la dependencia de la rapidez de reacción con la intensidad es lineal ($n=1$) y constante. Además de la intensidad, en los modelos encontramos la constante cinética k y constantes K que corresponden al proceso de adsorción de las diferentes especies. Considerando la intensidad como una constante los modelos 6 y 11 quedan de la misma manera.

Tabla 5. Modelos cinéticos probados en los datos experimentales [36]

| Modelo publicado | Modelo utilizado |
|---|---|
| M1 [29] $-r_{TCE} = kI^n \frac{K[TCE]}{1+K[TCE]}$ | M1 $-r_{TCE} = kI^n \frac{KPTCE}{1+KPTCE}$ |
| M2 [3] $-r_{TCE} = k \left(\frac{K_1[TCE]}{1 + \frac{K_1}{[TCE]} + K_3[H_2O]} \right) \left(\frac{K_2 [O_2]/[H_2O]}{1 + \frac{K_2 [O_2]}{[H_2O]} + K_4[H_2O]} \right)^2$ | M2 $-r_{TCE} = k \left(\frac{K_1 P_{TCE}}{1 + \frac{K_1}{P_{TCE}} + K_3 P_{TCE}} \right) \left(\frac{K_2 P_{O_2}/P_{H_2O}}{1 + \frac{K_2 P_{O_2}}{P_{H_2O}} + K_4 P_{H_2O}} \right)^2$ |
| M3 [30] $-r_{TCE} = k \frac{PTCE}{K_{TCE} + PTCE}$ | M3 $-r_{TCE} = k \frac{PTCE}{K_{TCE} + PTCE}$ |
| M4 [31] $-r_{TCE} = \frac{a[TCE]}{1+b[TCE]}$ | M4 $-r_{TCE} = \frac{aPTCE}{1+bPTCE}$ |
| M5 [32] $-r_{TCE} = k \frac{K[TCE]}{1+K[TCE]}$ | M5 $-r_{TCE} = k \frac{KPTCE}{1+KPTCE}$ |
| M6 [33] $-r_{TCE} = kI^\alpha \left(\frac{K_1 C_{TCE}}{1+K_1 C_{TCE} + K_2 C_{H_2O}} \right) \left(\frac{K_4 C_{H_2O}}{1+K_3 C_{TCE} + K_4 C_{H_2O}} \right)$ | M6 $-r_{TCE} = kI^\alpha \left(\frac{K_1 PTCE}{1+K_1 PTCE + K_2 P_{H_2O}} \right) \left(\frac{K_4 P_{H_2O}}{1+K_3 PTCE + K_4 P_{H_2O}} \right)$ |
| M7 [34] $-r_{TCE} = Ik C_{TCE}^\alpha C_{H_2O}^\beta$ | M7 $-r_{TCE} = Ik P_{TCE}^\alpha P_{H_2O}^\beta$ |
| M8 [29] $-r_{TCE} = Ik \frac{K_{TCE} C_{TCE}}{1+K_{TCE} C_{TCE}}$ | M8 $-r_{TCE} = Ik \frac{K_{TCE} P_{TCE}}{1+K_{TCE} P_{TCE}}$ |
| M9 [33] $-r_{TCE} = Ik \frac{K_{TCE} K_{H_2O} C_{TCE} C_{H_2O}}{(1+K_{TCE} K_{H_2O} C_{TCE} C_{H_2O})^2}$ | M9 $-r_{TCE} = Ik \frac{K_{TCE} K_{H_2O} P_{TCE} P_{H_2O}}{(1+K_{TCE} K_{H_2O} P_{TCE} P_{H_2O})^2}$ |
| M10 [35] $-r_{TCE} = Ik \frac{K_{TCE} C_{TCE}}{(1+K_{TCE} C_{TCE})} \frac{K_{H_2O} C_{H_2O}}{(1+K_{H_2O} C_{H_2O})}$ | M10 $-r_{TCE} = Ik \frac{K_{TCE} P_{TCE}}{(1+K_{TCE} P_{TCE})} \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{(1+K_{H_2O} P_{H_2O})}$ |
| M11 [33] $-r_{TCE} = Ik \frac{K_1 C_{TCE}}{(1+K_1 C_{TCE} + K_2 C_{H_2O})} \frac{K_4 C_{H_2O}}{(1+K_3 C_{TCE} + K_4 C_{H_2O})}$ | M11 $-r_{TCE} = Ik \frac{K_1 P_{TCE}}{(1+K_1 P_{TCE} + K_2 P_{H_2O})} \frac{K_4 P_{H_2O}}{(1+K_3 P_{TCE} + K_4 P_{H_2O})}$ |

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis

Los precursores usados en la preparación del sol fueron el butóxido de titanio (IV), n-butanol como solvente y ácido acético glacial como catalizador. La síntesis se realizó en un medio ácido a un pH de 4. Se siguió la misma ruta de síntesis para el fotocatalizador depositado en películas y para el fotocatalizador en polvo, que fue necesario para una parte de la caracterización. Los fotocatalizadores preparados son TiO_2 puro y TiO_2 con diferentes porcentajes en peso de acetato de Cu II (0.1, 0.5 y 1%); de aquí en adelante los fotocatalizadores serán nombrados como TiO_2 , $\text{TiO}_2/0.1\%$, $\text{TiO}_2/0.5\%$ y $\text{TiO}_2/1\%$.

4.1.1. Síntesis para la formación de películas.

El procedimiento que se siguió para la síntesis de películas de TiO_2 es el que se presentó anteriormente en la metodología. En el caso de los catalizadores dopados con Cu II, la cantidad requerida de acetato de cobre (0.1%, 0.5% y 1% en peso) fue diluida

en 1 mililitro de agua desionizada con la ayuda del baño de ultrasonido. Esta solución fue incorporada gota a gota simultáneamente en la etapa de hidrólisis, después de haber incorporado la mitad de la solución de agua desionizada y n-butanol (que se homogeneizó en el baño de ultrasonido), se continúa añadiendo la suspensión de agua y alcohol y después de 24 horas se puede iniciar la deposición.

Para la deposición de películas es necesario que el sol se mantenga transparente para su deposición. Se realizaron varias formulaciones hasta que se obtuvo un sol que duró transparente más de tres días con una relación molar alcóxido: H₂O 1:3.8 y alcóxido: solvente 1:32. Finalmente las relaciones molares utilizadas fueron alcóxido: H₂O 1:7.6 y alcóxido: solvente 1:32.3 para que la reacción de hidrólisis se llevara a cabo con un exceso de H₂O (Ver Tabla 6).

Tabla 6. Relaciones molares probadas en la síntesis del sol

| | | | | | | |
|---------------------------|--------|-------|--------|-------|-------|--------|
| Alcóxido:H ₂ O | 1:100 | 1:7.6 | 1:8.8 | 1:8.8 | 1:3.8 | 1:7.6 |
| Alcóxido: solvente | 1:19.6 | 1:1.5 | 1:19.8 | 1:23 | 1:32 | 1:32.3 |

En la Figura 8 podemos ver un sol transparente adecuado para la deposición de películas y uno blanquecino, al realizar pruebas preliminares de deposición sobre portaobjetos se observó que cuando el sol se pone blanquecino se obtiene una película con grietas.

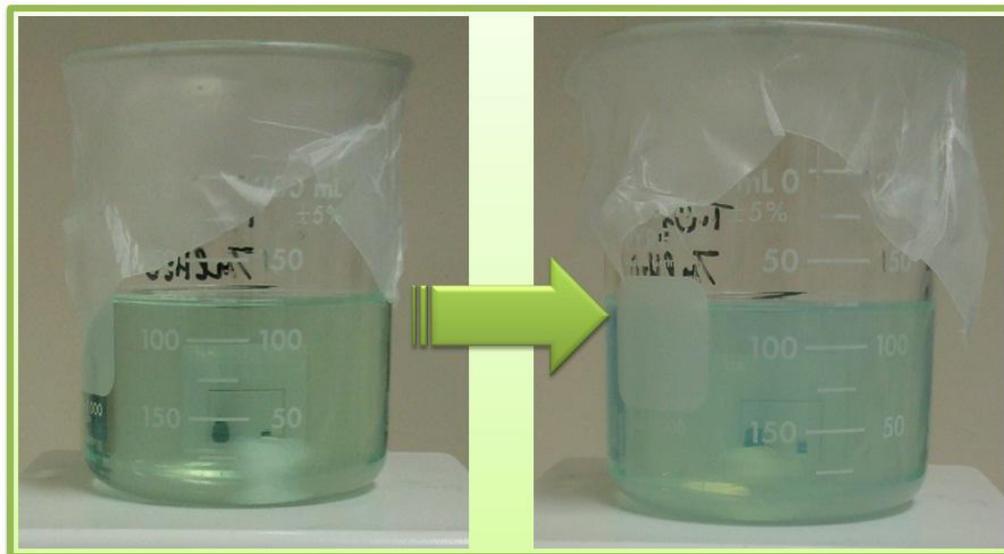


Figura 8. En esta imagen se puede apreciar de izquierda a derecha un sol transparente y un sol blanquecino, estas fotografías corresponden al sol del $\text{TiO}_2/1\%$ por lo que se observa un color verde azulado.

Al dejar el sol en un recipiente cerrado y sin agitación, se observó que el sol se mantuvo transparente más de una semana y que después empezó a ponerse blanquecino hasta formarse el gel en 45 días.

4.1.2. Síntesis de fotocatalizador en polvo

En el caso de la obtención del fotocatalizador en polvo, una vez que se tuvo el sol, éste se dejó reaccionar hasta la formación del gel (para esta síntesis la formación del gel ocurrió en un lapso de 45 días) y después se sometió a un secado por evaporación a una temperatura de 80°C ; el polvo obtenido fue molido en un mortero para homogeneizar el tamaño de la muestra y después se calcinó a una temperatura de 500°C por 6 horas, con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$. En la Figura 9 se muestra el gel formado(A), el xerogel (B) y el fotocatalizador después del tratamiento térmico (C).

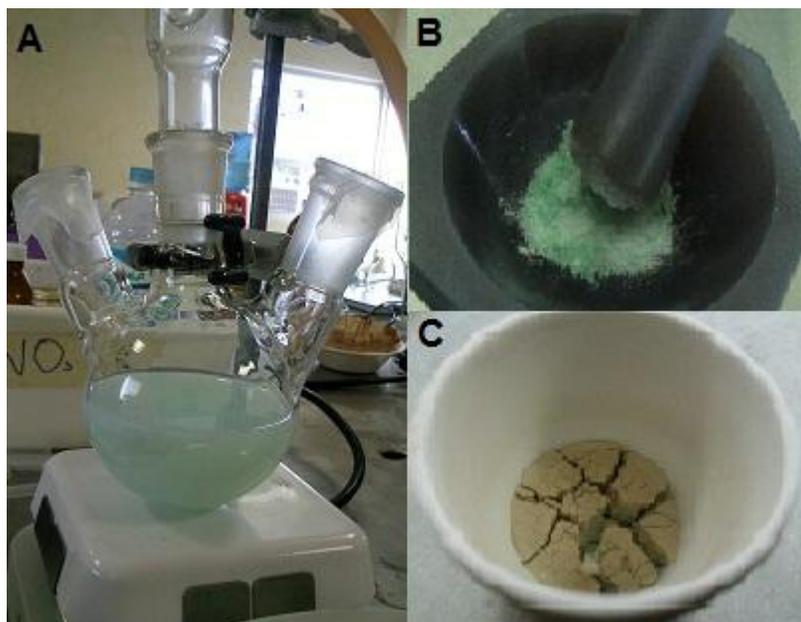


Figura 9. Gel (A), xerogel (B) y fotocatalizador (C).

4.2 Deposición de películas por dip coating.

Después de realizar pruebas preliminares de la velocidad de inmersión con el equipo de dip coating, usando portaobjetos como sustrato, se seleccionó una velocidad de 100cm/min.

Una vez seleccionada la velocidad de inmersión, se prosiguió con la utilización de tubos de cuarzo como soporte, éste fue sumergido con una velocidad controlada y se retiró de la misma manera. Esto se realizó con ayuda de un dispositivo con motor, para después secarlo por 15min. a una temperatura de 50°C y posteriormente se sometió a tratamiento térmico a una temperatura de 500°C por un lapso de 1 hora, con una rampa de calentamiento de 10°C/minuto. Este procedimiento se repitió como se mencionó anteriormente, hasta obtener aproximadamente 5mg de fotocatalizador depositado.

Se observó una buena adhesión del fotocatalizador al sustrato de cuarzo (no hay pérdida del fotocatalizador por el manejo del tubo con la película depositada, ya que este no se desprende fácilmente).

El anclaje del TiO_2 en el sustrato se lleva a cabo por medio de atracciones electrostáticas presentes al sumergir la pieza de cuarzo en el sol. El punto isoeléctrico del TiO_2 es 6.2 y el del cuarzo (SiO_2) está entre 1.8-2.7, por lo que a $\text{pH}=4$ la densidad de carga en la superficie de la titania es positiva mientras que la del cuarzo es negativa [37].

4.3 Caracterización de los fotocatalizadores

Como parte de la caracterización se llevó a cabo análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) y termogravimétrico diferencial (DTA por sus siglas en inglés) de los diferentes catalizadores y se decidió la temperatura a la que debía realizarse el tratamiento térmico. Se obtuvieron espectros de IR de los catalizadores y xerogeles para evidenciar la pérdida de los compuestos orgánicos, provenientes de los precursores utilizados en la síntesis. Por la técnica de difracción de rayos X (DRX) se determinó la fase cristalina presente después del tratamiento térmico. A través de la técnica de UV-Vis se obtuvo información para calcular la energía de banda prohibida (E_g). Las micrografías que se obtuvieron a partir de la técnica microscopía electrónica

de barrido (SEM por sus siglas en inglés) muestran la morfología de los catalizadores, así como el espesor y anclaje en el caso de las películas depositadas sobre el cuarzo como soporte; al hacer análisis elemental en el equipo de SEM se confirman los elementos presentes y su proporción. Por último se muestra la caracterización por fisisorción de N_2 que nos permite conocer las propiedades texturales de los fotocatalizadores y por elipsometría espectroscópica se hizo una estimación de los espesores de las películas.

4.3.1. Análisis termogravimétrico por DTA/TGA

Los análisis térmicos fueron realizados con el xerogel que se obtiene después de la etapa de secado en el procedimiento de la síntesis por sol-gel del fotocatalizador en polvo. Estos análisis se realizaron para seleccionar la temperatura a la que se llevó a cabo el tratamiento térmico para la obtención de los diferentes fotocatalizadores.

En la Figura 10 se muestran las curvas de DTA y TGA para TiO_2 donde se observó primeramente en la curva de DTA dos picos endotérmicos traslapados en el rango de 40-240°C, el primero se presentó como un pequeño hombro en 40°C el cual se atribuye a la evaporación del agua fisisorbida y el segundo a la evaporación de los compuestos orgánicos como n-butanol y ácido acético (que tienen una temperatura de ebullición de 118°C. además del agua quimisorbida. Después se observaron dos eventos exotérmicos. El pico exotérmico a una temperatura de 260°C se asocia a la combustión de compuestos orgánicos derivados del n-butanol y el ácido acético. El pico exotérmico

a 340°C está relacionado con la combustión de grupos alcóxi (provenientes del butóxido de titanio específicamente) unidos al Ti debido a reacciones incompletas de hidrólisis y condensación. Por último se observó un pequeño pico exotérmico a 460°C relacionado con la formación de la fase cristalina.

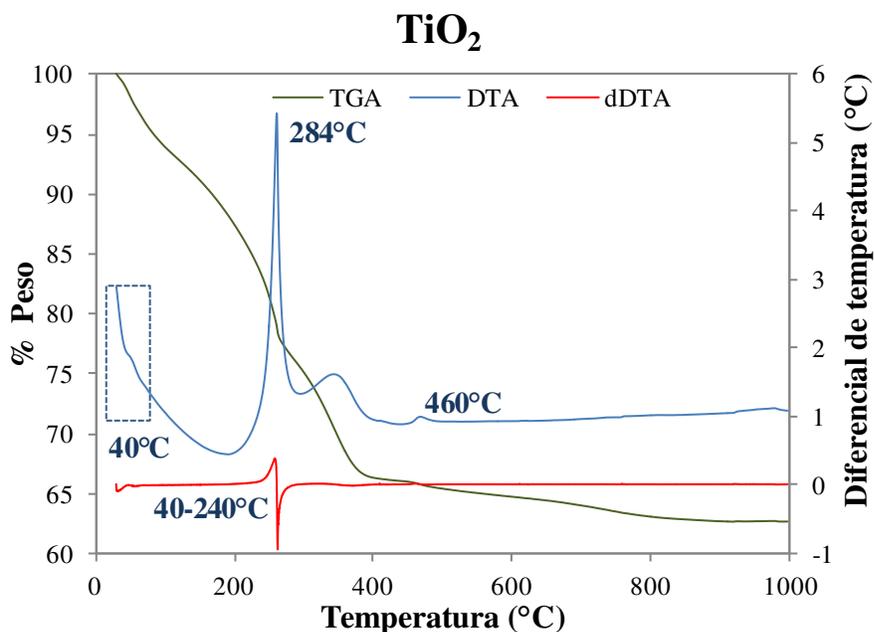


Figura 10. DTA/TGA de TiO₂

En la Figura 11 se muestran las curvas de DTA y TGA para TiO₂/0.1% donde se observó en la curva de DTA dos picos endotérmicos ligeramente traslapados entre los 70-270°C, el primero a 70°C se atribuye a la evaporación del agua fisisorbida y el segundo se debe a la pérdida de los orgánicos residuales en la superficie tales como n-butanol y ácido acético; así como a la eliminación del agua enlazada químicamente. A temperaturas más altas los dos eventos siguientes se mostraron traslapados. El primer evento exotérmico se presentó a 305°C, y el segundo se observó como un hombro a una temperatura de 325°C. Lo anterior corresponde a la combustión de parte de los

compuestos orgánicos (derivados de n-butanol y ácido acético) y a la combustión de los grupos alcóxi residuales respectivamente.

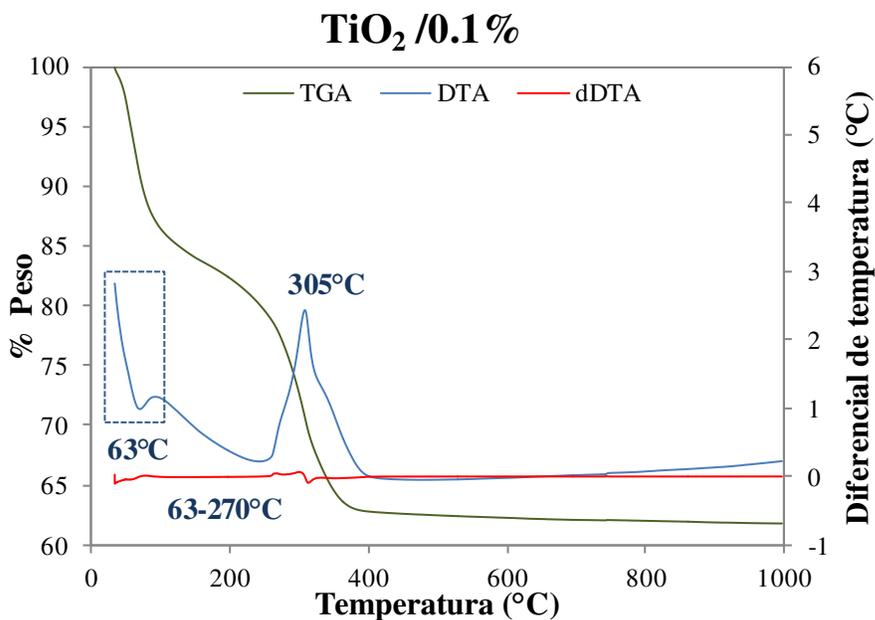


Figura 11. DTA/TGA de TiO₂/0.1 %.

En la Figura 12 se muestran las curvas de DTA y TGA para TiO₂/0.5% donde se observó en la curva de DTA dos picos endotérmicos traslapados entre los 40-263°C, el primero se observó como un pequeño hombro a una temperatura de 40°C. Estos eventos en el rango descrito se deben inicialmente a la evaporación del agua fisisorbida seguida por la pérdida de los orgánicos residuales. El siguiente evento fue un pico exotérmico que se presentó a 264°C traslapado ligeramente con otro pico exotérmico a 320°C. Lo anterior corresponde a la combustión de compuestos orgánicos, siendo el segundo específicamente atribuido a la combustión de los grupos alcóxi que quedaron enlazados al titanio.

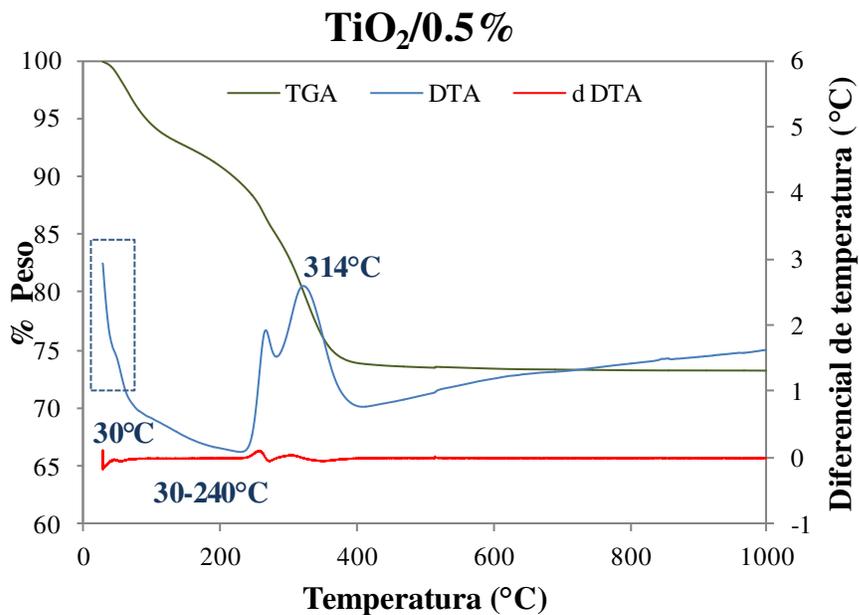


Figura 12. DTA/TGA de TiO₂/0.5%.

En la Figura 13 se muestran las curvas de DTA y TGA para TiO₂/1% donde se observó en la curva de DTA dos picos endotérmicos traslapados entre los 70-298°C, lo anterior se atribuye inicialmente a la evaporación del agua fisisorbida seguida por la pérdida de los orgánicos en la superficie. Por último se observó un pico exotérmico a una temperatura de 334°C que está asociado a la combustión de los compuestos orgánicos. De acuerdo a las curvas obtenidas para los demás fotocatalizadores, se sugiere que los dos eventos exotérmicos se traslaparon y que se presentan en 326°C a manera de hombro y en 334°C donde el máximo se observó más definido.

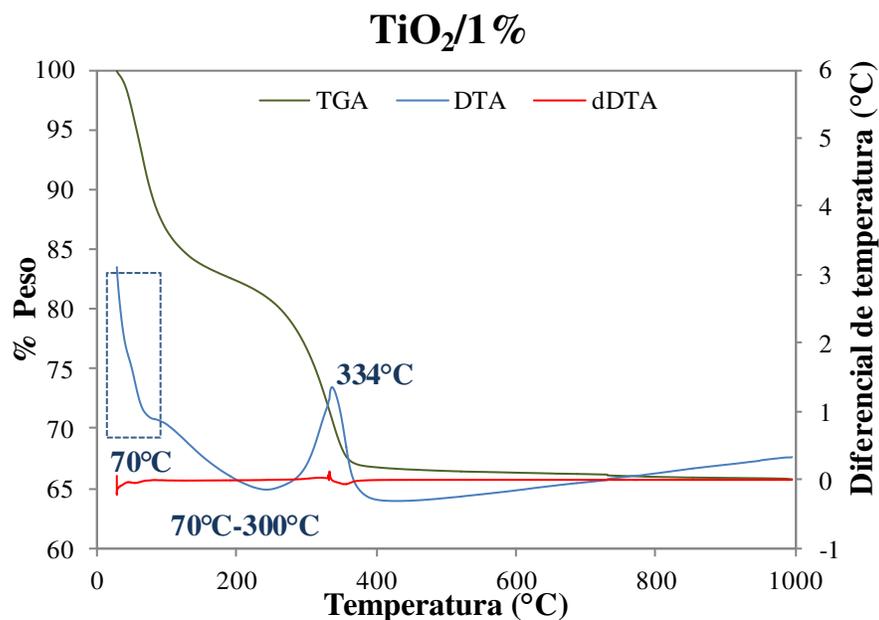


Figura 13. DTA/TGA de TiO₂/1 %.

En los termogramas antes descritos para los cuatro fotocatalizadores sintetizados, se observó primeramente en la curva de DTA dos picos endotérmicos traslapados entre los 40-240°C, 70-270°C, 40-250°C y 70°C-298°C para el TiO₂ puro y con 0.1, 0.5 y 1% de acetato de Cu respectivamente, esto corresponde a la vaporización del agua fisisorbida y al solvente orgánico atrapado en los poros de la muestra [38], así como al agua quimisorbida [39, 40].

El pequeño hombro que se logró apreciar a temperaturas bajas (en 40, 70, 40 y 70°C para los diferentes fotocatalizadores), se debe a que primero se empieza a evaporar el agua fisisorbida por debajo de los 100°C y después los orgánicos remanes como n-

butanol (T ebullición=118°C), ácido acético (T ebullición=118°C), acetato (en el caso del catalizador dopado), y el agua quimisorbida entre los 100-270°C [40-42] .

Egashira *et al.*[39] realizaron un estudio sobre la desorción del agua en el TiO₂ mediante la técnica de desorción a temperatura programada (TPD por sus siglas en inglés) y reportaron que los picos de desorción máxima ocurren en 69-127°C y 191-256°C ,donde el primer pico corresponde a el agua fisisorbida y el segundo a especies quimisorbidas en los iones de oxígeno superficiales mediante puentes de hidrógeno [39], lo que corresponde con los dos picos endotérmicos que se traslaparon en la curva de DTA para los diferentes fotocatalizadores, siendo en este caso más fuertes los enlaces en los oxígenos superficiales para el caso de TiO₂ 0.1 y 1% .Yaghoubi *et al.* reportaron un pico endotérmico en DTA a 213°C atribuido al agua quimisorbida evidenciándolo con análisis de XPS [40].

El corrimiento hacia temperaturas más elevadas, observado en los picos endotérmicos mencionados, se debe a que los grupos OH y orgánicos residuales, están más fuertemente adheridos en el caso del TiO₂ con 0.1% y 1%.

El cuarto evento que se muestra en la curva de DTA es exotérmico y se atribuye a la combustión de remantes de grupos alcóxi unidos al Ti como resultado de reacciones incompletas de hidrólisis y condensación, específicamente las muestras que provienen del butóxido de titanio, las cuales presentan un pico agudo alrededor de los 350°C, en el caso de los catalizadores sintetizados para este estudio, se presentó un pico exotérmico

bien definido a 340, 325, 320 y 334°C para TiO₂ y dopado con 0.1,0.5 y 1% [38, 43].

Se hizo el gráfico de dDTA contra T (no presentado aquí) donde se observó 2 eventos asociados a este pico, en el caso del fotocatalizador dopado. Lo anterior corresponde al traslape de dos picos exotérmicos como se mostró en los gráficos anteriores. De acuerdo a los análisis termogravimétrico y térmico diferencial para los distintos fotocatalizadores, la combustión de los compuestos orgánicos remanentes de la reacción de sol gel se llevó a cabo por etapas y eso fue evidenciado por el tipo de curvas de TGA obtenidas, las cuales corresponden a una descomposición por multietapas.

En el caso del TiO₂ se observó en la curva de DTA un pequeño pico exotérmico a una temperatura de 460°C que se relaciona con la formación de la fase cristalina anatasa [38, 42]. Para los fotocatalizadores modificados no se alcanzó a apreciar ningún evento asociado a la formación de la fase cristalina, pero esto se confirma más adelante con los patrones de difracción.

En el caso de los fotocatalizadores modificados, se puede apreciar la estabilización del porcentaje de pérdida en peso alrededor de los 400°C, mientras que para el TiO₂ la curva de TGA se estabilizó hasta después de los 800°C. Lo anterior se debe a que la pérdida de agua enlazada químicamente continúa a temperaturas más elevadas [2] y que el fotocatalizador puro se enlaza más fuertemente al agua comparado con los fotocatalizadores modificados. La debilidad de estos enlaces se asocia a sitios

ácidos que favorecen la actividad [44], de acuerdo a lo anterior el fotocatalizador puro sería el menos activo.

Al aumentar la temperatura durante el tratamiento térmico, el % en pérdida en peso fue de 34, 38, 26 y 33% para el TiO_2 puro y modificado con 0.1, 0.5 y 1% respectivamente. Una diferencia mayor de porcentaje en peso se debe a una mayor cantidad de agua fisisorbida y ligada químicamente, así como una mayor cantidad de solvente retenido durante la formación del xerogel [43]. Se observó que para los fotocatalizadores que presentaron una mayor pérdida en peso (34% para TiO_2 y 38% para $\text{TiO}_2/0.1\%$), la diferencia radicó en que el TiO_2 presentó una pérdida del 3% en peso por encima de los 500°C estabilizándose a una temperatura cercana a los 800°C , mientras que para el $\text{TiO}_2/0.1\%$ la curva de TGA se estabilizó alrededor de 400°C .

Los catalizadores fueron preparados con los mismos precursores a diferencia del catalizador modificado con Cu, donde se utilizó acetato de Cu, el cual no debe hacer gran diferencia pues este ha sido añadido como dopante en una cantidad muy pequeña.

La pérdida en peso se llevó a cabo en tres etapas que se muestran más definidas con el incremento del metal de transición como dopante. Primero ocurre la evaporación del agua, la volatilización de los orgánicos en la superficie, seguido por la pérdida de los orgánicos derivados de n-butanol y ácido acético. Y por último la combustión de los grupos alcóxi ligados a la estructura, por reacciones incompletas durante la síntesis de sol-gel.

4.3.2. Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)

La espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) se utilizó para analizar los xerogeles y catalizadores. En el xerogel se muestran bandas que se atribuyen a la presencia de compuestos orgánicos que provienen de los precursores de la síntesis, debido a que con el secado no se alcanzan a eliminar todos los compuestos orgánicos presentes. Antes de la calcinación se obtiene el óxido de Ti hidroxilado y óxido de Cu hidroxilado, es por eso que en los espectros de los xerogeles se observa la banda característica de los grupos OH a 3500cm^{-1} . Una vez que se calcinan los xerogeles ocurre la deshidroxilación, entonces se obtienen los óxidos TiO_2 y CuO para el caso de los catalizadores dopados con Cu II.

En todos los xerogeles se obtuvo una banda muy amplia entre $3700\text{-}1780\text{cm}^{-1}$, $3693\text{-}1836\text{cm}^{-1}$, $3668\text{-}1755\text{cm}^{-1}$, $3687\text{-}2947\text{cm}^{-1}$ para los xerogeles TiO_2 y dopado con 0.1, 0.5 y 1% ; las bandas entre 3740cm^{-1} y 3300cm^{-1} son características del estiramiento de O-H y de acuerdo a lo reportado en la literatura en la zona de $3420\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ puede estar contribuyendo la presencia de los grupos hidroxilo en diferentes sitios e interacciones en el TiO_2 [45-47]. Esta banda es característica de la vibración O-H y desaparece después del tratamiento térmico, lo que es congruente debido a la evaporación del agua, solvente (n-butanol) y la deshidroxilación que ocurre al formarse la fase cristalina. La banda presente en 1640cm^{-1} que corresponde a los movimientos de flexión del enlace OH del agua fisisorbida también se ve disminuida después de la calcinación [46].

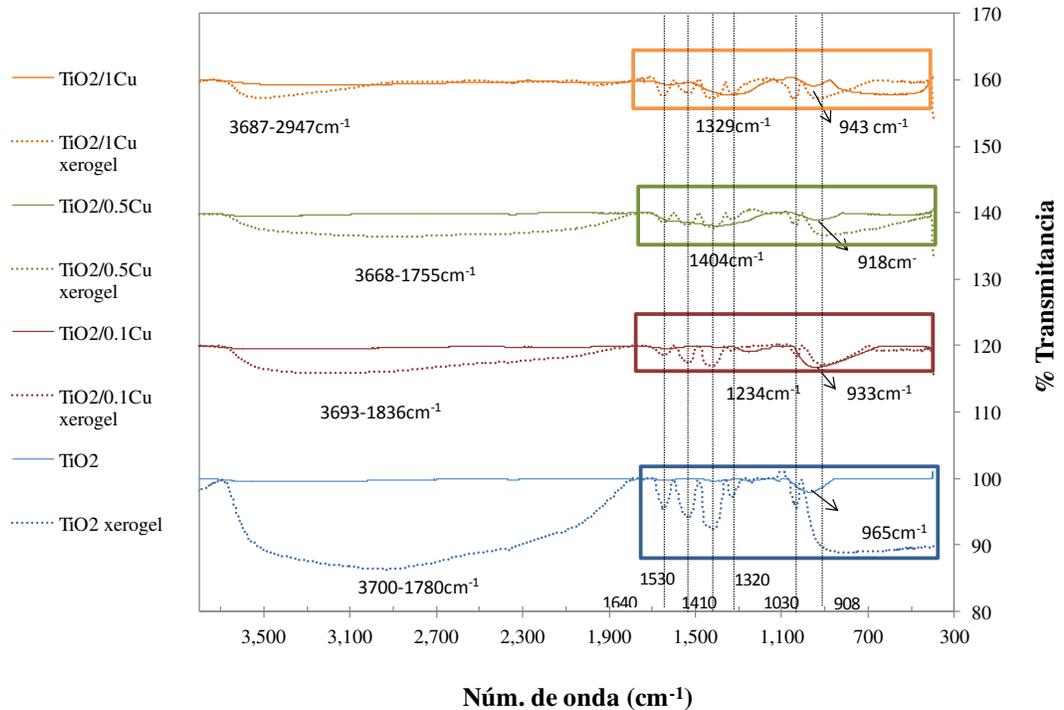


Figura 14. Espectros de IR para los diferentes fotocatalizadores, dónde las líneas punteadas corresponden a los xerogeles y la continua a los óxidos calcinados.

Está reportado que las bandas a $400\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ corresponden a enlaces Ti-O, Ti-OH y Ti-C y las bandas a $1000\text{-}1500\text{cm}^{-1}$ se deben a los enlaces Ti-O-C. En el caso de los xerogeles se presenta una serie de bandas en 1530, 1410, 1320, 1030 cm^{-1} que corresponden a enlaces Ti-C y la banda a 908cm^{-1} se atribuye al n-butanol residual. Estos picos desaparecen después de la calcinación como se puede observar en los espectros de IR donde se define una banda alrededor de los 1000cm^{-1} (965, 933, 918 y 943cm^{-1}) que corresponde a los enlaces M-O del óxido, en este caso Ti-O de la red de TiO_2 [46, 48, 49].

Comparando los fotocatalizadores entre sí se puede observar que antes del tratamiento térmico hay una mayor presencia de agua y compuestos orgánicos atrapados

en el TiO_2 y que los xerogeles que presentan bandas más pequeñas son los de TiO_2 /0.5% y 1% que presentan un menor porcentaje de pérdida en peso cuando fueron caracterizados por TGA. Las bandas en 1398cm^{-1} y 1360cm^{-1} pueden estar asociadas a la presencia de ácido acético adsorbido sobre la superficie del TiO_2 en el caso de los catalizadores modificados con 0.5% y 1%. Además presentaron un porcentaje de pérdida en peso menor en el análisis termogravimétrico [50].

Es importante que la superficie no esté cubierta por alcohol ni alcóxidos residuales, ya que estos sitios no son activos en fotocatalisis y hacen al catalizador menos sensible a la luz UV [2].

4.3.3. Difracción de rayos X (DRX).

Las fases cristalinas en las que se puede encontrar la titania son anatasa, rutilo y brookita, siendo las 2 primeras las que han sido más estudiadas para diversas aplicaciones. Al aplicar elevadas temperaturas por métodos de síntesis vía húmeda o sol-gel, se presenta una inestabilidad de las fases cristalinas al pasar de un material amorfo hasta el rutilo pasando por la fase cristalina anatasa, la temperatura de formación de las fases cristalinas varía de acuerdo a su método de síntesis. Algunos trabajos se centran en estabilizar la fase cristalina anatasa y sus propiedades texturales al añadir un dopante, además de prevenir el crecimiento del cristalito que ocurre con el incremento de la temperatura [51]. Generalmente la anatasa se forma por debajo de los 600°C mientras que el rutilo se presenta arriba de ésta temperatura [52].

Numerosos estudios han demostrado que la fase cristalina anatasa del TiO_2 presenta una actividad fotocatalítica mayor que la del rutilo; esto no puede atribuirse a su banda prohibida, ya que sólo tienen una diferencia de 0.2eV entre sí, pero puede ser posible que la anatasa posea una actividad fotocatalítica mayor debido a un grado mayor de hidroxilación en su superficie [53].

En el mercado la titania se puede encontrar en materiales como el Degussa P-25 de Dupont (uno de los más populares) que tiene 70% de anatasa y 30% de rutilo. A pesar de que la fase cristalina anatasa es la que presenta la actividad fotocatalítica, se ha reportado que el rutilo en pequeñas proporciones funciona como trampa de electrones y favorece la separación de cargas evitando la recombinación; que es característica del TiO_2 [54].

Las señales de los patrones de difracción de los catalizadores TiO_2 , $\text{TiO}_2/0.1\%$, $\text{TiO}_2/0.5\%$ y $\text{TiO}_2/1\%$, fueron identificadas utilizando la base de datos del equipo. Los patrones de difracción coinciden con las principales reflexiones de la fase cristalina anatasa, que en todas las muestras aparecen en 25.5, 37.9, 48.2, 53.9, 55.1, 62.7, 68.7, 70.1, 75.1 y 82.4° en la escala 2θ [55]. En todos los casos se observó la presencia de la fase cristalina anatasa del TiO_2 después de ser calcinada a 500°C con la ruta de síntesis antes descrita.

En la Figura 15 se muestran los patrones de difracción de los catalizadores, donde se indica las señales características de la fase cristalina anatasa. Todos los

catalizadores mostraron una alta cristalinidad debido a la intensidad de los picos, lo que favorece la actividad fotocatalítica [53].

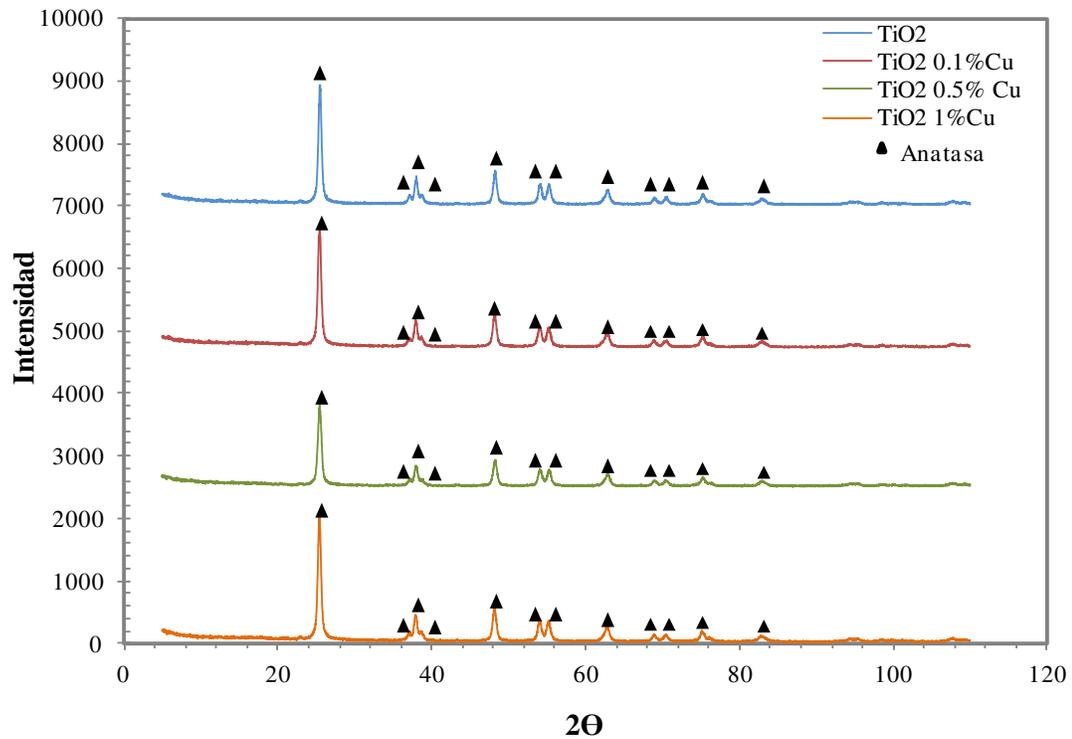


Figura 15. Patrones de difracción de los distintos catalizadores

A pesar de las diferencias entre los fotocatalizadores, en los patrones de difracción no se muestra ningún cambio entre ellos. Esto debido a que el porcentaje del dopante es muy bajo y que por su método de preparación el dopante está disperso de manera homogénea por lo que el equipo no alcanza a identificar la presencia del CuO [16, 56]. Nisshikiori *et al.* doparon TiO₂ con cobre y pudieron identificar la presencia del óxido de cobre cuándo éste fue añadido en un 10% mol, en este caso la cantidad máxima de dopante que se utilizó es 1.86% mol (1% peso) por lo que es de esperarse que no se observe por DRX [55].

Con la ecuación de Scherrer y los patrones de difracción se realizó el cálculo del tamaño de cristalito utilizando el pico más intenso (25.5° en escala 2θ) [53, 55, 57, 58].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Ecuación 2. Ecuación de Scherrer

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7. El tamaño de cristalito tiende a incrementarse al aumentar la cantidad de cobre, esto se debe a la sustitución de Cu (radio iónico 0.0072nm) por Ti (radio iónico 0.068nm). El Cu causa una tensión en la red cristalina y promueve el crecimiento del cristal [55]. Lo anterior se cumple solamente para el $\text{TiO}_2/1\%$, para el $\text{TiO}_2/0.1\%$ no se ve ningún efecto en el tamaño de cristalito, esto se puede deber a que la cantidad de modificador no es suficiente para notar el crecimiento, que el cobre ha quedado disperso en el bulk o en la superficie del TiO_2 .

En el caso del $\text{TiO}_2/0.5\%$, el tamaño de cristalito es menor inclusive que el catalizador puro, esto nos sugiere que el Cu en esta proporción puede estar funcionando como estabilizador del tamaño de cristalito y que puede ser que no sólo este sustituyéndose el Cu por Ti sino que parte del Cu este quedando en el bulk o en la superficie sin provocar un crecimiento de cristalito.

Tabla 7. Tamaño de cristalito

| Catalizadores | Tamaño de cristalito (nm) |
|-----------------------------|----------------------------------|
| TiO₂ | 33 |
| TiO₂/0.1% | 33 |
| TiO₂/0.5% | 29 |
| TiO₂/1% | 35 |

4.3.4. Espectroscopía UV-Vis.

Mediante la espectroscopia de UV-Vis por reflectancia difusa, se obtuvieron espectros de absorción de los sólidos para los diferentes fotocatalizadores. Donde se puede observar un borde de absorción que corresponde a la longitud de onda a la cual se activa el catalizador semiconductor.

Para que se lleve a cabo el proceso fotocatalítico lo primero que tiene que ocurrir es la activación del fotocatalizador al hacer incidir una energía igual o mayor a la de su banda prohibida ($h\nu \geq E_g$ en eV). El semiconductor TiO₂ tiene una banda prohibida característica de 3.2eV. Al activarse el catalizador se promueven los electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) formándose pares electrón-hueco ($e^- - h^+$) y dando lugar a las reacciones redox. Lo más importante en la reacción de TiO₂ + $h\nu$, es la adsorción de moléculas de agua en la superficie del semiconductor que se

oxidan en los huecos formando el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), conocido por su alto poder oxidante [53].

En el TiO_2 regularmente ocurre recombinación de los pares electrón-huecos, lo que se traduce en una pérdida de energía y en la disminución de su actividad fotocatalítica. El dopar con metales de transición como el Cu promueve la separación de las cargas y evita la recombinación, favoreciendo así la actividad fotocatalítica [11, 55]. En fotocatalisis existe un porcentaje óptimo de dopante que varía de acuerdo a la especie dopante y a su aplicación, pues al añadir un porcentaje mayor que el óptimo tendrá el efecto contrario y la actividad fotocatalítica irá en decremento [59].

La banda prohibida o E_g suele reportarse en unidades de eV. Para calcular el valor de la E_g en eV se extrapola una línea recta a partir del borde de absorción hasta que ésta interseca el eje de las x, el valor de la intersección es la longitud de onda a la cual se activa el catalizador. Con el valor de λ en nanómetros que corresponde al borde de absorción y la relación de $E_g=1240/\lambda$ se calcula el valor de la E_g en eV [60].

A continuación se muestran los espectros característicos de materiales sólidos, obtenidos para los diferentes fotocatalizadores (Figura 16).

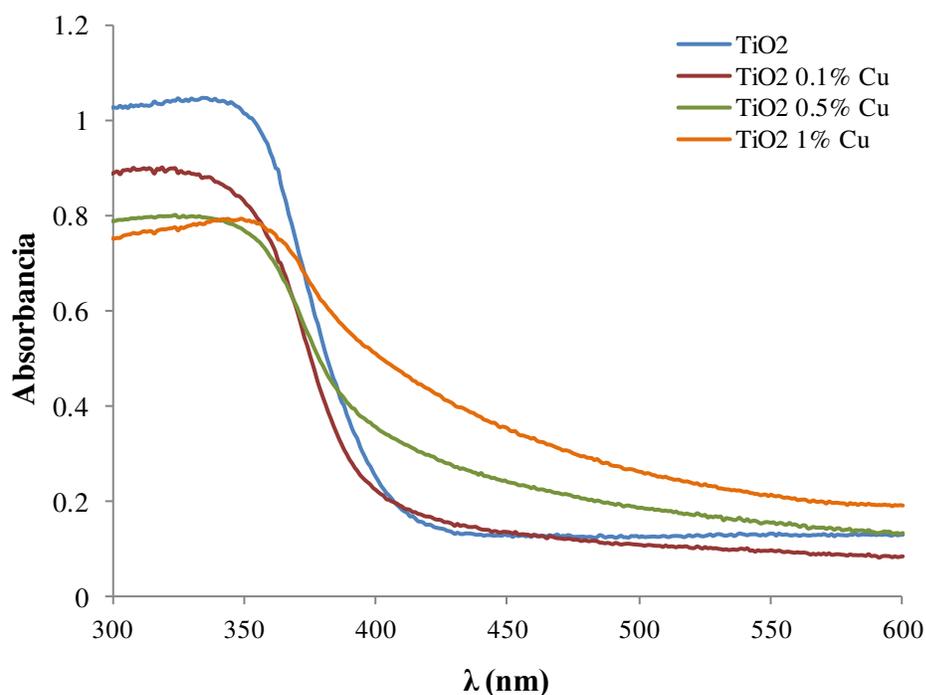


Figura 16. Espectros de UV-Vis de los catalizadores sintetizados.

En los espectros de UV-Vis obtenidos a partir de los catalizadores sintetizados se observó un corrimiento en el borde de absorción hacia el visible al incrementarse el porcentaje del dopante. La E_g del TiO_2 anatasa está reportada en la literatura como 3.2eV; sin embargo, puede ser diferente de acuerdo al los defectos formados por el método de síntesis, cuando se sintetiza por sol-gel suele estar por debajo de 3.2eV.

Al incorporar como dopante CuO también ocurre un desplazamiento hacia zonas de menor energía de 408 a 453nm, puesto que la E_g del CuO es de 1.2eV y corresponde a $\lambda = 1033\text{nm}$. El espectro solar tiene su máximo de irradiación entre 450 y 480nm [53, 55], por lo que es viable utilizar luz solar como fuente de energía.

En la Tabla 8, se muestran los valores de la E_g calculados para los diferentes fotocatalizadores, donde se puede observar que el valor de la E_g para el TiO_2 sintetizado por sol-gel es menor que el comúnmente reportado, no hay cambios significativos con el $\text{TiO}_2/0.1\%$ mientras que con los demás porcentajes al incrementar la cantidad de Cu la banda prohibida es más estrecha.

Tabla 8. Valor de la banda prohibida

| Catalizadores | E_g (eV) | λ (nm) |
|--|------------------------------|----------------------------------|
| TiO_2 | 3.04 | 408 |
| $\text{TiO}_2/0.1\%$ | 3.06 | 405 |
| $\text{TiO}_2/0.5\%$ | 2.95 | 420 |
| $\text{TiO}_2/1\%$ | 2.74 | 453 |

Un valor de E_g menor comparado con la titania comercial, se relaciona con mayor actividad [53]. Esto se debe a las interacciones TiO_2/CuO , ya que ocurre una transición de electrones de la BC del CuO hacia la BC del TiO_2 , así como una transferencia de huecos del TiO_2 al CuO . Lo que propicia la prolongación de la separación de cargas y evita la recombinación, dejando libres los huecos y favoreciendo la formación de los $\cdot\text{OH}$ [55, 61]. En la Figura 17 se muestra un diagrama de bandas para el $\text{TiO}_2\text{-CuO}$.

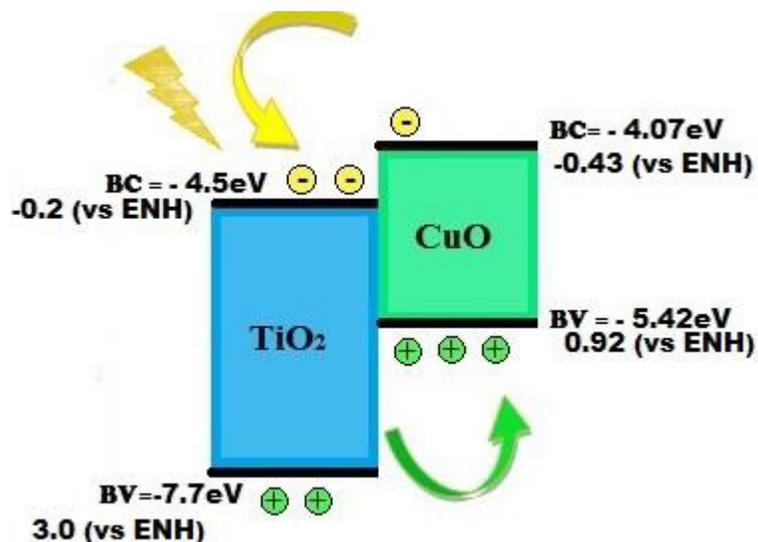


Figura 17. Diagrama de bandas TiO_2 - CuO . Posición de las bandas en eV y contra el electrodo normal de hidrógeno.

4.3.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de dispersión de rayos X (EDAX) de los catalizadores en polvo.

Con el análisis por SEM se conoce la morfología de los fotocatalizadores, en este caso de las muestras en polvo y con el análisis elemental se obtiene la proporción de los elementos presentes en la muestra. Cabe mencionar que estos análisis son puntuales pero al haber utilizado el método de síntesis sol-gel se espera que la muestra sea homogénea y representativa.

En la Figura 18 se observa la morfología de los diferentes catalizadores en polvo es similar en forma de plaquetas de distintos tamaños y formas, con pequeñas aglomeraciones encima de las piezas más grandes y también dispersas en la muestra.

Los tamaños de las partículas en TiO_2 (Figura 18A) son 5-9 μm , algunas aglomeraciones de partículas alrededor de 1.5 μm y pocas partículas en el rango de 100-200nm sobre las partículas más grandes.

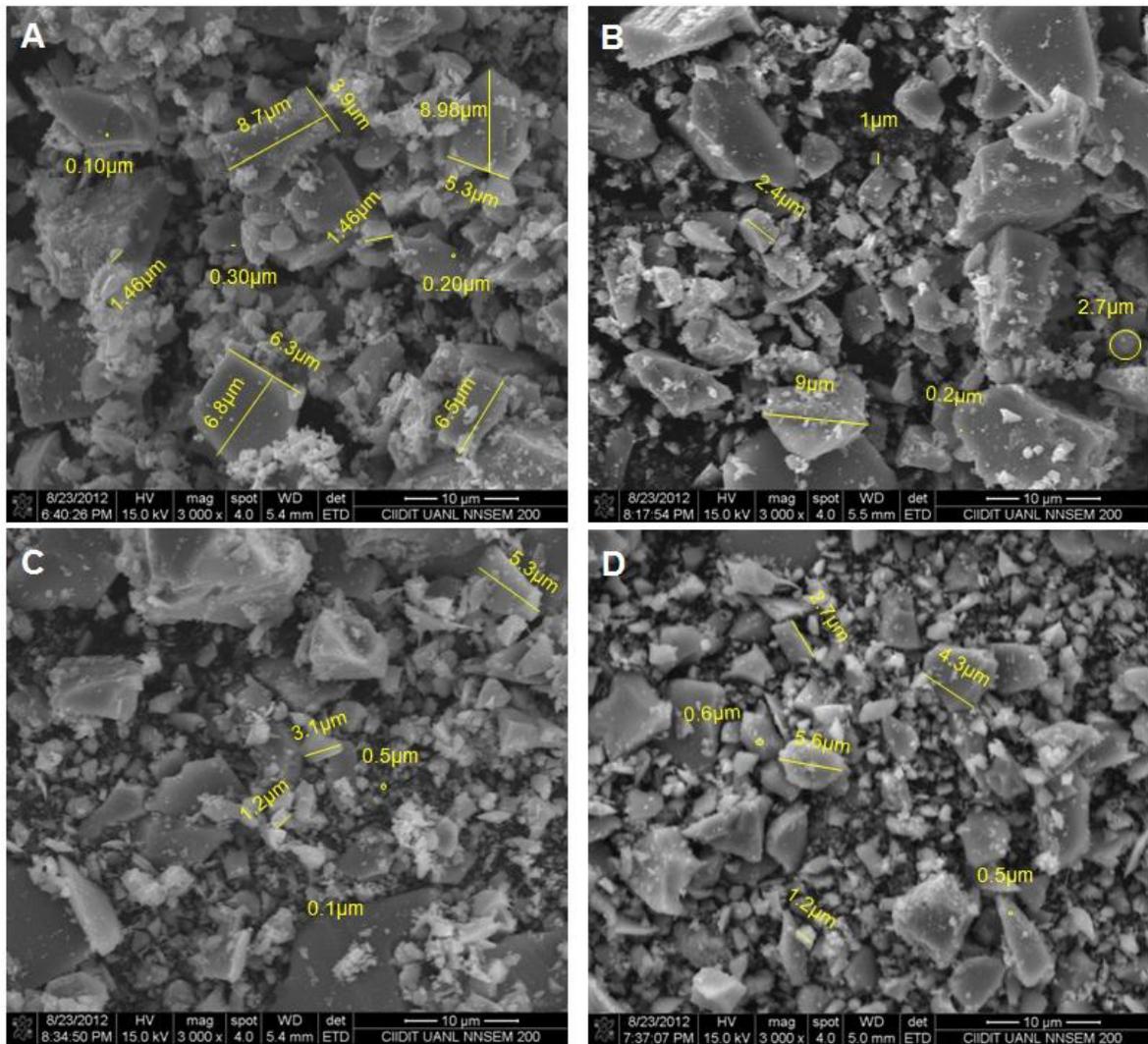


Figura 18. Micrografías de los catalizadores en polvo (A) TiO_2 , (B) $\text{TiO}_2/0.1\%$, (C) $\text{TiO}_2/0.5\%$ y (D) $\text{TiO}_2/1\%$.

En $\text{TiO}_2/0.1\%$ (Figura 18B) se observan piezas alrededor de los $9\mu\text{m}$, menores de $3\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ y algunas partículas alrededor de los 200nm sobrepuestas en las piezas de mayor tamaño. Para $\text{TiO}_2/0.5\%$ (Figura 18C) se presentan placas alrededor de los $5\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$ y una mayor cantidad de aglomeraciones de partículas alrededor de $1\mu\text{m}$ y en el rango nanométrico. En $\text{TiO}_2/1\%$ (Figura 18D) se obtuvieron partículas entre $3\text{-}5\mu\text{m}$, $500\text{-}600\text{nm}$. El TiO_2 (Figura 13A) y el $\text{TiO}_2/0.5\%$ (Figura 18C) presentan una mayor cantidad de aglomeraciones. Las placas de las muestras de los catalizadores modificados con 0.1% (Figura 18B) y 1% (Figura 18D) se ven más compactas, dispersas y lisas mientras que en A y C se observan algunas piezas con rugosidad que son más notables para el $\text{TiO}_2/0.5\%$ (Figura 18C).

La mayor cantidad de aglomeraciones en el fotocatalizador además de la rugosidad influye en la cantidad de volumen de poros y se espera que se favorezcan los procesos de adsorción y difusión entre el material mejorando el desempeño del fotocatalizador.

En la Figura 19 se observa una micrografía con una escala de $10\mu\text{m}$ del $\text{TiO}_2/0.5\%$ que presentó una mayor cantidad de aglomeraciones y superficie rugosa. En esta micrografía se alcanzan a observar poros en la superficie del material. Este tipo de aglomeraciones se presenta en micrografías de CuO/SiO_2 [62].

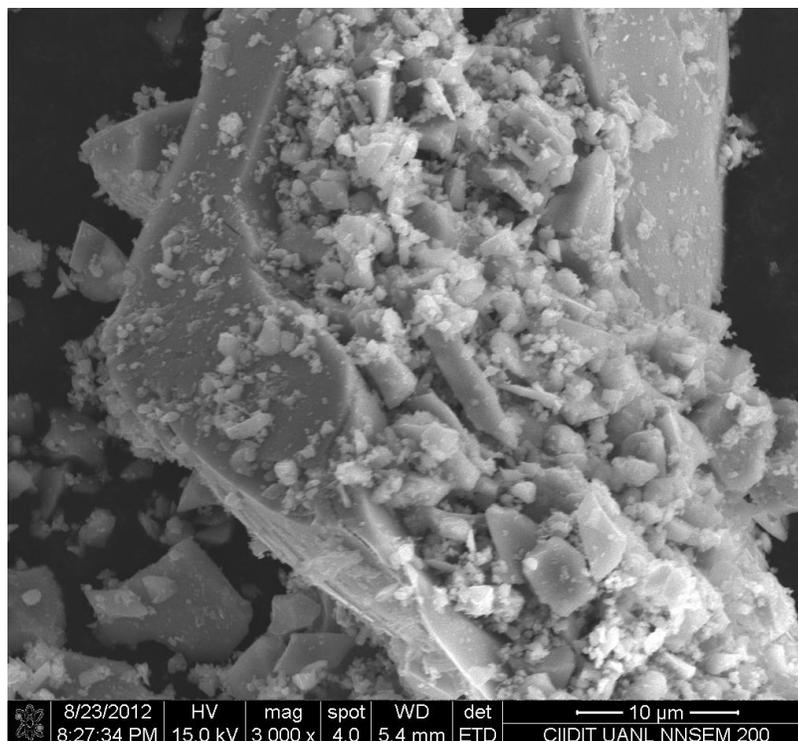


Figura 19. Micrografía escala 10μm del TiO₂/0.5%.

En la Figura 20 se muestran los resultados del análisis elemental para los distintos fotocatalizadores donde se identifica un porcentaje similar de Ti y de O en todos los casos, mientras que en el dopado 0.1% y 0.5% se obtuvo un porcentaje de Cu de 1.35% y 1.16%, lo que puede deberse a que en la muestra analizada hay aglomeración del Cu y en el caso de la muestra del fotocatalizador dopado al 1% no tenemos la presencia de Cu porque no hubo una buena dispersión y en la muestra analizada no está presente. El porcentaje menor de Cu para TiO₂/0.5% sugiere que hay una mejor dispersión del dopante para este fotocatalizador.

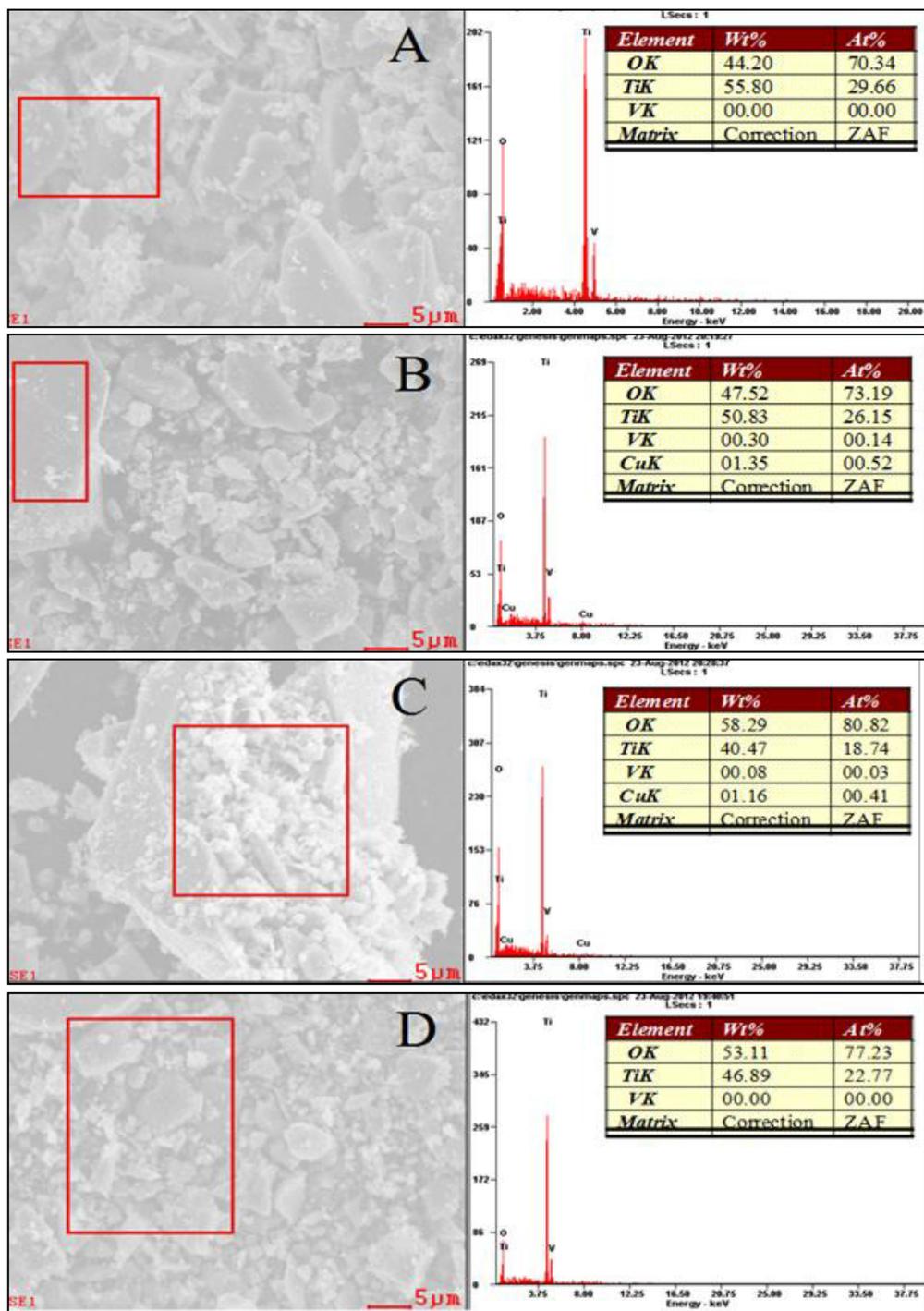


Figura 20. Análisis elemental EDX de (A) TiO_2 , (B) $\text{TiO}_2/0.1\%$, (C) $\text{TiO}_2/0.5\%$ y (D) $\text{TiO}_2/1\%$.

4.3.6. SEM y EDAX de los catalizadores en película soportada sobre tubos de cuarzo.

Se analizaron transversalmente los fotocatalizadores TiO_2 y $\text{TiO}_2/0.5\%$ soportados sobre cuarzo en forma de película. En las micrografías de SEM podemos ver el sustrato, el fotocatalizador en película, la interfase de ambos así como la morfología en el espesor de la película.

De acuerdo a la literatura, la actividad fotocatalítica depende en gran medida de la estructura de la fase cristalina de la película y se reporta la actividad en orden decreciente anatasa > rutilo > amorfo. Siendo la anatasa la fase cristalina más activa, sin embargo, hay otros factores como la porosidad que pueden afectar la actividad [63]. El soporte juega un papel importante en los procesos catalíticos debido a que puede ser inerte o puede estar interactuando con el catalizador para mejorar o disminuir su desempeño catalítico.

Está reportado que el vidrio sódico-cálcico disminuye la actividad de las películas de TiO_2 , la presencia de los iones Na^+ en altas concentraciones le confieren inestabilidad a la fase cristalina anatasa formándose brookita ; disminuyendo su cristalinidad y aumentando el tamaño de partícula. Mientras que a baja concentración actúa como centros de recombinación o altera la estructura del TiO_2 [64-66].

Estudios anteriores han utilizado como soporte para las películas de titania, materiales metálicos como Al y acero inoxidable así como cerámicos. En el caso de los azulejos cerámicos, al someterlos a un tratamiento térmico a altas temperaturas el Si y Al migran dentro de la película disminuyendo la actividad. Las especies de Al^{3+} se sustituyen por Ti^{4+} causando formación de vacancias de oxígeno en la fase cristalina anatasa. Estas vacancias funcionan como centros de recombinación de $e^- - h^+$, inhibiendo la transferencia de carga de la superficie, lo que provoca una disminución en la producción de $\cdot\text{OH}$ bajo la irradiación UV. Sin embargo, el recubrir con SiO_2 los soportes cerámicos, evita la migración de Al^{3+} a la película de TiO_2 [64, 67].

En los análisis elementales (EDX) se encontró la presencia de Si en la película lo que concuerda con estudios anteriores donde se reporta la migración de Si^{4+} del soporte hacia la película (Figura 21), el cual le confiere propiedades que favorecen la actividad fotocatalítica. La migración del Si^{4+} podría formar sitios ácidos de Bronsted en la interfase $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, así como inhibir el crecimiento del cristalito de la anatasa, lo cual se ha encontrado anteriormente que favorece la formación de radicales hidroxil [66]. En los análisis realizados al fotocatalizador dopado no se observa la presencia del Cu porque la película de TiO_2 es delgada y representa un bajo porcentaje comparado con el soporte.

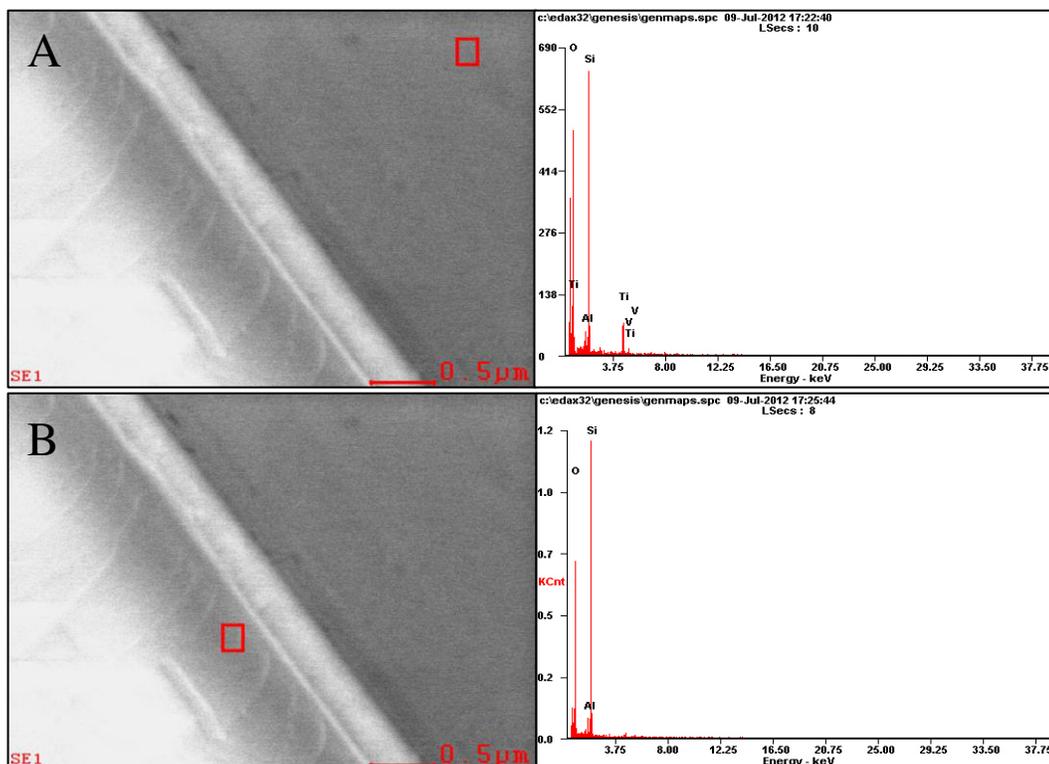


Figura 21. Análisis elemental de (A) la película de TiO₂ sobre cuarzo, (B) cuarzo.

La interfase Si-O-Ti del cuarzo con la película de titanía (TiO₂/SiO₂) inhibe el crecimiento de los cristalitas y estabiliza la fase cristalina anatasa evitando la nucleación y formación del rutilo inclusive a temperaturas altas, además propicia la formación de un fotocatalizador con pocos defectos (una gran cantidad de defectos provoca la recombinación) [58, 67]. Los análisis de DRX se realizaron en la muestra en polvo ya que el equipo no tiene la sensibilidad para identificar las películas nanométricas de TiO₂. Debido a la utilización del cuarzo como soporte y que el tratamiento térmico se realiza a una temperatura de 500°C (Martyanov *et al.* reportan que ha esta temperatura de calcinación se asegura la combustión de los orgánicos y la formación de la fase cristalina anatasa en el caso de las películas), la fase cristalina que debe estar presente en las películas es anatasa [58].

En la Figura 22 se muestran las películas de TiO₂ (A, C) y TiO₂/0.5% (B, D) con una escala de 20 (200x) y 5μm (8000x). Para TiO₂ se obtuvo una película uniforme con 366nm de espesor, en el caso de la película con el TiO₂/0.5% el espesor promedio es de 563nm y se observa una película con rugosidad y una mayor cantidad de partículas en su superficie. En las micrografías el soporte de cuarzo se puede identificar en la parte de abajo, donde se ven líneas, así como algunas partículas de cuarzo que quedaron pegadas en la orilla debido al quiebre de la pieza.

Fang *et al.* [68] formaron películas de nanotubos de TiO₂ en un sustrato de Ti y observaron que cuando el espesor se incrementa, una mayor cantidad de fotones son absorbidos y la fotocorriente se incrementa, lo que se puede deber a la profundidad de la penetración de la luz y a una mejor difusión dentro de una estructura de poro regular. En este caso una fotocorriente alta significa que el proceso de recombinación disminuye como consecuencia de una alta transferencia de los fotoelectrones, que eventualmente beneficiaría la reacción fotocatalítica [68].

El área superficial también se incrementa al aumentar el espesor, pero la fotoreactividad está limitada debido a que la penetración de la luz se extingue exponencialmente a lo largo del espesor [69].

$$I_p = I_i e^{-\alpha l}$$

Ecuación 3. Ecuación de penetración de la luz

Donde I_i es la intensidad de la luz incidente, I_p es la intensidad de la luz incidente a lo largo de l y α es el coeficiente de absorción de la película de TiO_2 [69].

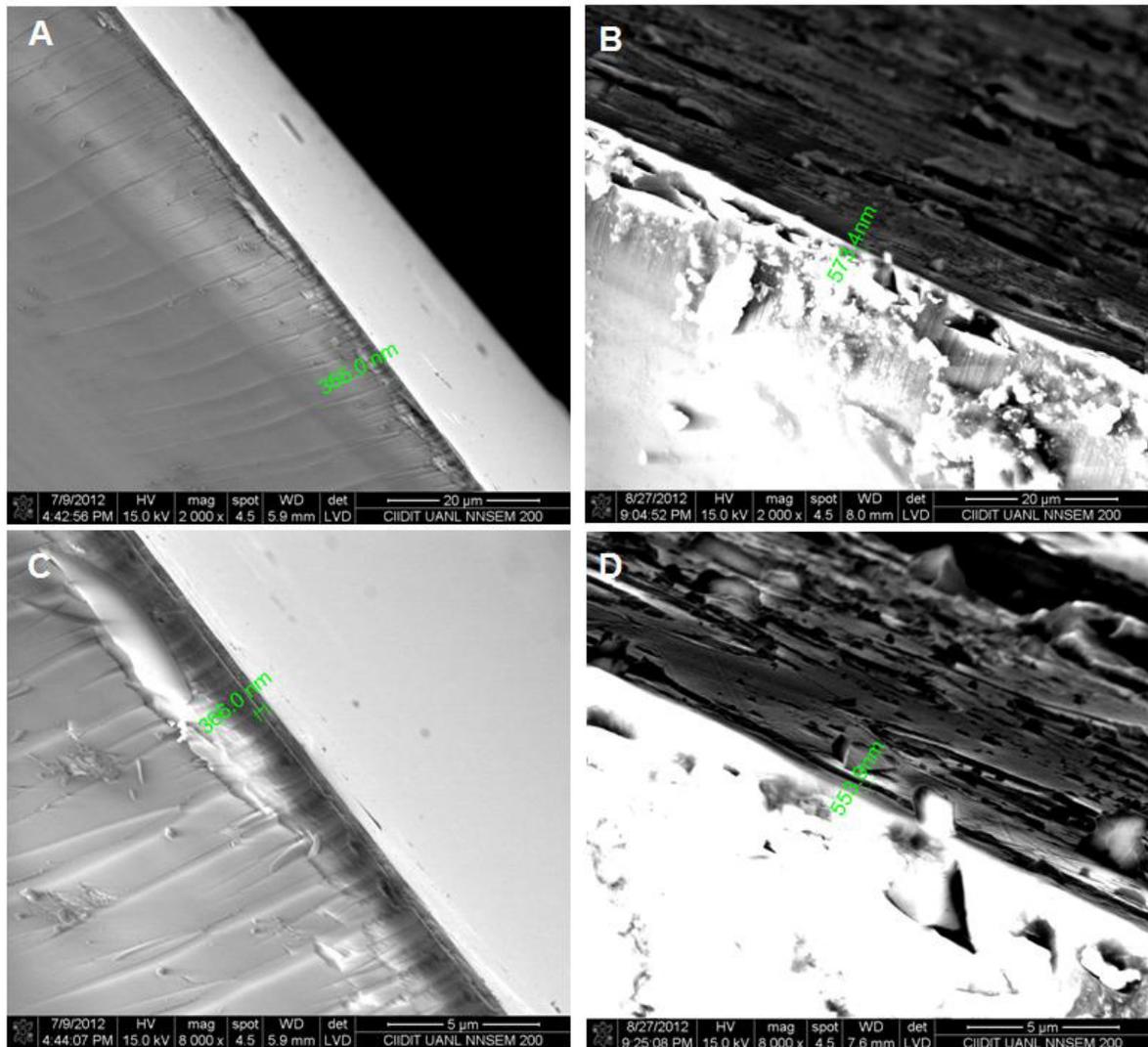


Figura 22. Micrografías a escala de 20 μm (A) TiO_2 , (B) $\text{TiO}_2/0.5\%$ y escala 5 μm (C) TiO_2 , (D) $\text{TiO}_2/0.5\%$.

En la Figura 23 se muestran las micrografías del fotocatalizador puro (A, C) con escala de 1 μm (30000x) y 400nm (120000x), así como del catalizador dopado (B, D) con una escala de 1 μm (30000x) y 500nm (60000x). En estas micrografías se puede apreciar el espesor de la película así como su morfología. El TiO_2 presenta una

morfología de aglomerados semiesféricos de 230nm formados de partículas de alrededor de 72nm. En las micrografías del TiO₂/0.5% se observa que la mitad del espesor de la película que está en contacto con el cuarzo es compacta mientras que en la otra mitad del lado de la superficie se observan partículas alargadas y separadas en comparación con la morfología del fotocatalizador puro.

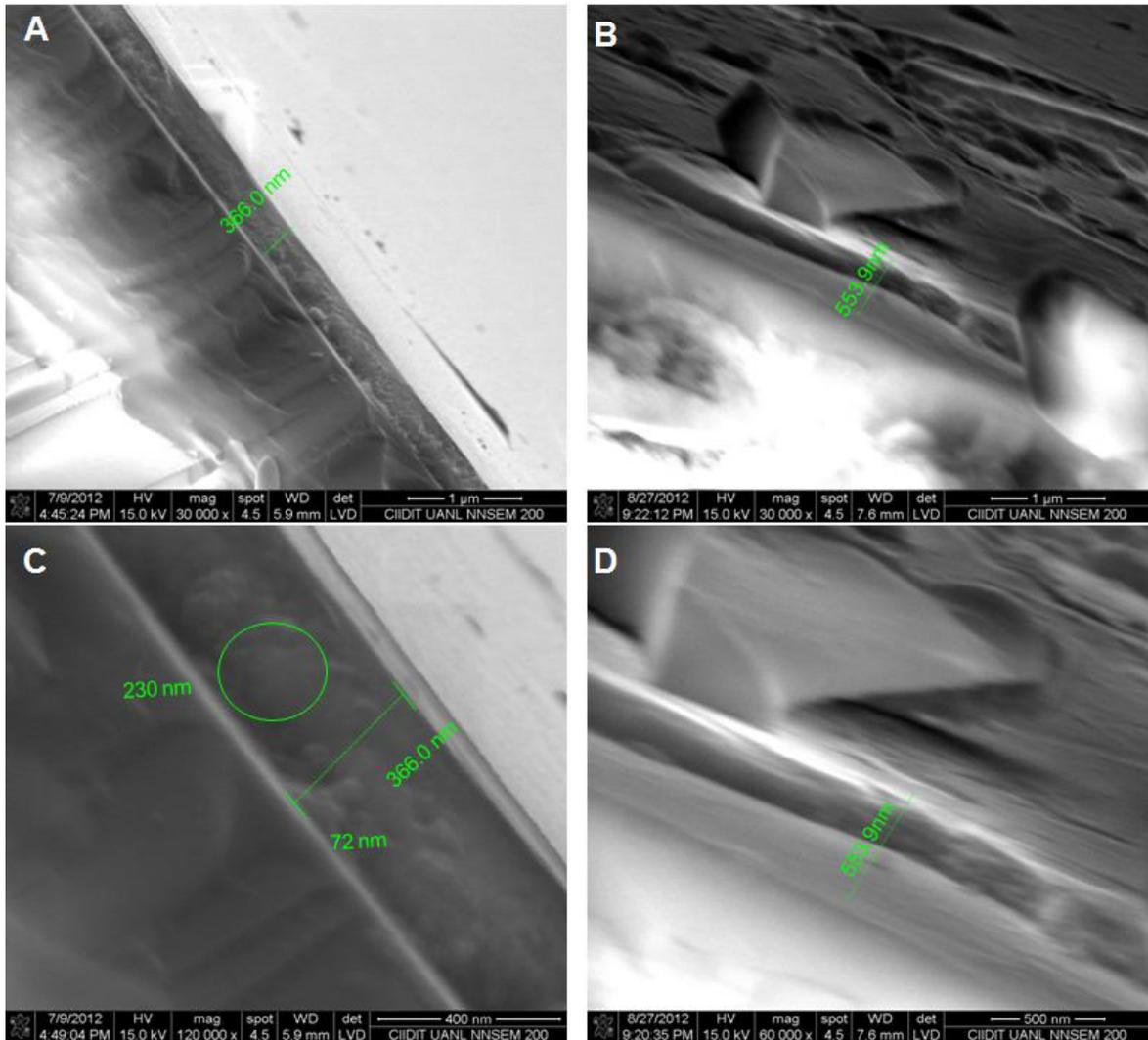


Figura 23. Micrografías a escala de 1μm (A) TiO₂, (B) TiO₂/0.5% y escala 400nm (C) TiO₂ y 500nm (D) TiO₂/0.5%.

En estudios anteriores reportan espesores entre 400 -3500nm utilizados con radiación de $\lambda=350\text{nm}$ [68, 70], Zhou *et al.* considerando el coeficiente de absorción del TiO_2 utilizaron películas de alrededor de los 300 nm de espesor [71]. El espesor de los fotocatalizadores de este proyecto están en el rango de los 300 a 500nm, se espera que la luz UV penetre eficientemente por el tamaño del espesor y por la morfología porosa observada en el espesor del fotocatalizador dopado.

La alta actividad de la película se relaciona con alta cristalinidad, un área superficial específica grande, rugosidad, porosidad, la capacidad de producir grupos hidroxilo en la superficie. Los resultados obtenidos a partir de la caracterización sugieren que el catalizador dopado debe de ser el que presente una actividad fotocatalítica más alta que el fotocatalizador puro debido a las características de rugosidad y porosidad que se observaron en las micrografías y por tener un área superficial más grande (espesor mayor que el TiO_2) [37, 52, 63].

4.3.7. Análisis Textural por Fisisorción de nitrógeno.

El análisis textural permite conocer las propiedades físicas de los fotocatalizadores, tales como área superficial específica, tamaño de poro, volumen de poro. Esto nos da un panorama sobre cómo es que se puede difundir un fluido en el sólido poroso.

Un área superficial mayor favorece la adsorción de las moléculas sobre el fotocatalizador porque éstas tienen más sitios disponibles; la adsorción en catálisis o

fotocatálisis heterogénea es importante para que pueda llevarse a cabo la reacción, las moléculas deben llegar a la superficie del catalizador y adsorberse, para posteriormente reaccionar en la superficie del catalizador.

4.3.7.1 Isotermas de adsorción y tipos de histéresis

De acuerdo a la clasificación de la IUPAC las isotermas se pueden clasificar en 6 tipos principales: I, II, III, IV, V y VI así como el tipo de histéresis puede ser H1, H2, H3 y H4 (Figura 24).

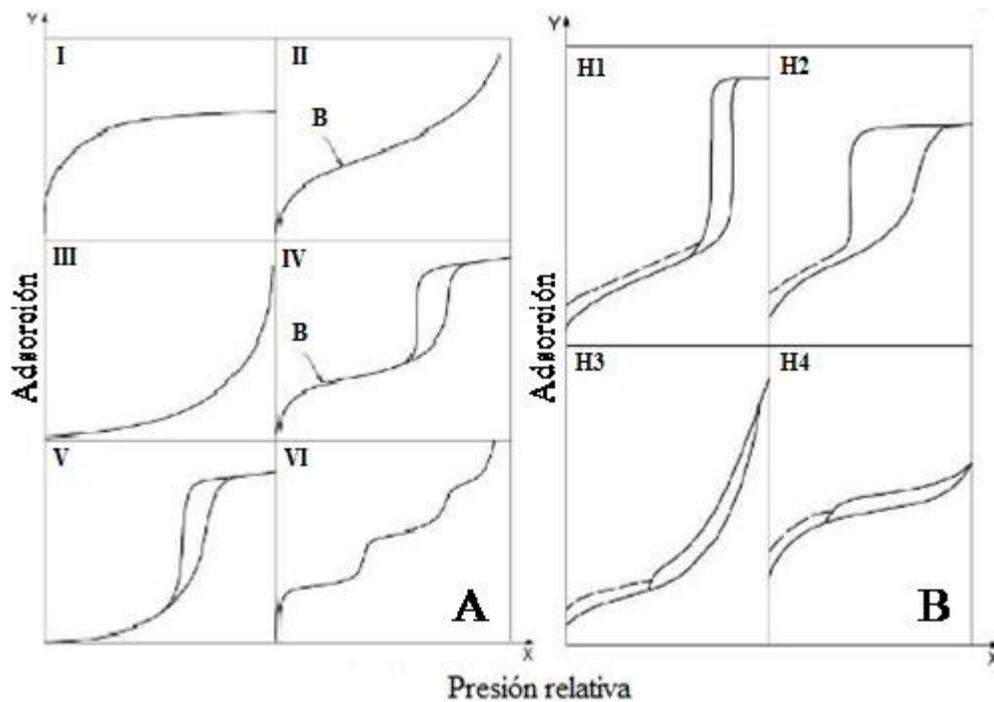


Figura 24. Clasificación adoptada por la IUPAC (A) 6 principales tipos de isotermas de adsorción y (B) los 4 tipos de histéresis.

En la Figura 25 se muestran las isotermas de adsorción y desorción de N_2 para los diferentes fotocatalizadores en polvo. Las isotermas que se obtuvieron son de tipo IV; este tipo de isoterma se asocia a materiales mesoporosos y el ciclo de histéresis que se presenta es a causa de fenómenos irreversibles de la condensación y evaporación

capilar dentro de los poros del adsorbente. Como se puede ver en la Figura 23, la parte inicial de la isoterma tipo IV coincide con la isoterma tipo II (zona indicada con una B) y este tipo de curvatura está relacionada con la adsorción monocapa-multicapa (primero el adsorbato empieza a formar una monocapa sobre la superficie del adsorbente para después adsorberse en multicapas) [72-74].

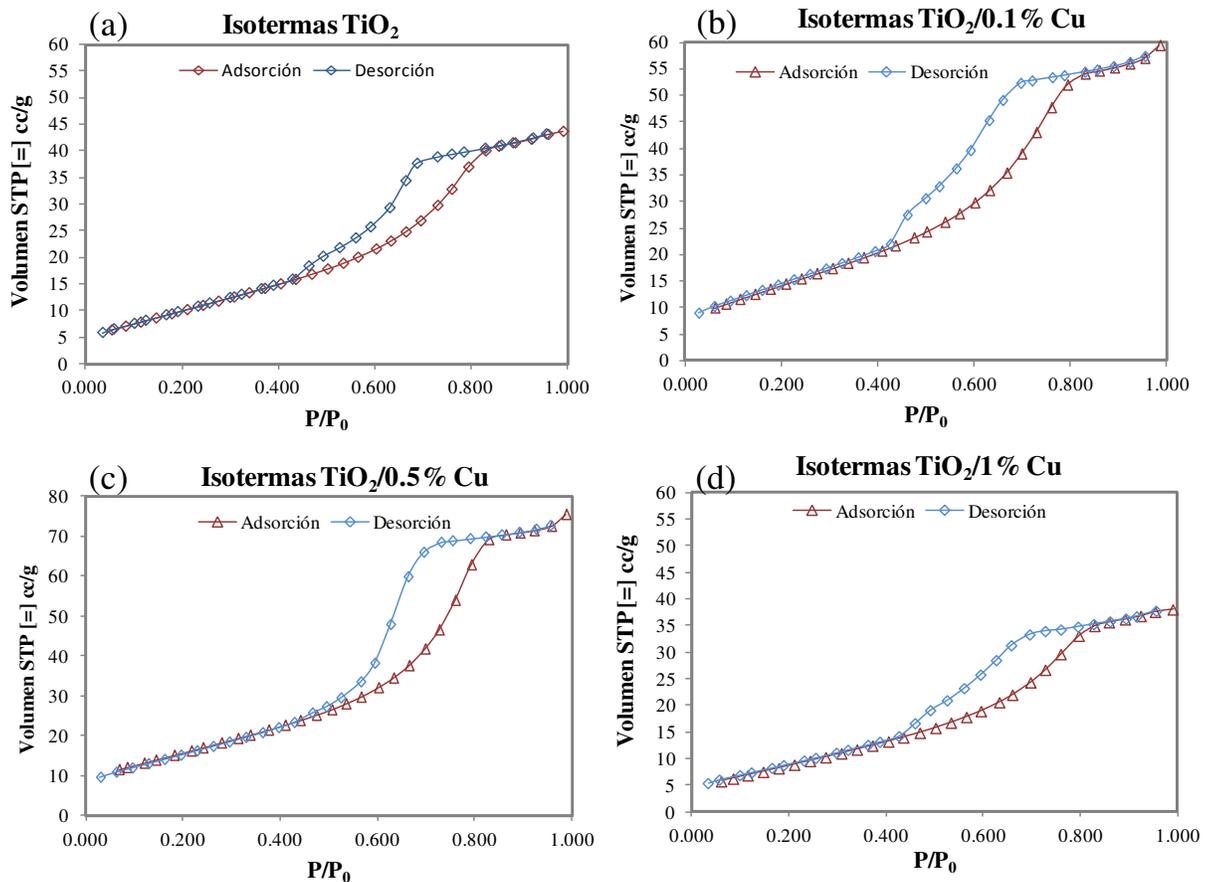


Figura 25. Isotermas de adsorción y desorción de N₂ en las muestras en polvo (a) TiO₂, (b) TiO₂/0.1%, (c) TiO₂/0.5% y (d) TiO₂/1%

En los cuatro fotocatalizadores se presentó una forma diferente de histéresis, dónde a presiones relativas más bajas es de tipo H3, la cual está relacionada con poros

en forma de hendidura y placas; y a presiones relativas altas es de tipo H2, asociada con poros con geometría de tintero. Para el fotocatalizador TiO_2 y $\text{TiO}_2/0.1\%$ el tipo de histéresis H2 empieza después de una presión relativa de 0.63, mientras que para el catalizador dopado con 0.5 y 1%, comienza en 0.6 y 0.66 respectivamente. Lo anterior indica un comportamiento bimodal en la distribución de tamaño de poro que puede ser confirmado con los gráficos de distribución [73].

4.3.7.2 *Área superficial específica, volumen y tamaño de poro*

Mediante el análisis de fisisorción de N_2 se obtuvieron los valores de área superficial específica por el método de multipunto BET (Brunauer, Emmett y Teller), mientras que el volumen y tamaño de poro fueron calculados con el método BJH (Barrett, Joyner y Halenda).

De acuerdo a la IUPAC, los poros se pueden clasificar por su tamaño; como microporos cuando son menores de 2nm, mesoporos cuando su tamaño va de 2-50nm y como macroporos cuando es mayor de 50nm.

En la Tabla 9 se indican las propiedades texturales de los diferentes fotocatalizadores. En todos los casos la caracterización indica que los materiales son principalmente mesoporosos. Los tamaños de poro para el TiO_2 puro y modificado con 0.1% son muy similares, le sigue el catalizador modificado 1% y finalmente el que presentó tamaños de poro más grandes es el fotocatalizador $\text{TiO}_2/0.5\%$.

Tabla 9. Propiedades texturales.

| Catalizador | Área superficial (BET) [=] m²/g | Volumen de poro (BJH) [=] cm³ /g | Tamaño de poro (BJH) [=] nm | Clasificación de acuerdo a su porosidad. |
|-----------------------------|---|--|------------------------------------|---|
| TiO₂ | 40.80 | 0.06 | 0.45-5.47 | Mesoporoso |
| TiO₂/0.1% | 55.17 | 0.08 | 0.41-5.49 | Mesoporoso |
| TiO₂/0.5% | 60.27 | 0.12 | 2.90-8.74 | Mesoporoso |
| TiO₂/1% | 35.64 | 0.06 | 1.58-5.74 | Mesoporoso |

El fotocatalizador que tiene el área superficial más grande es el TiO₂/0.5%, se observó que el área específica se incrementó al aumentar el contenido de Cu de 0% a 0.5% (en base al acetato de cobre) mientras que el fotocatalizador dopado con 1% presentó el área superficial menor inclusive que el fotocatalizador puro. Lo anterior sugiere que el porcentaje óptimo de dopante esta alrededor del 0.5% y que el Cu le confiere propiedades texturales favorables debido a que un área superficial específica mayor está relacionada con un incremento en su actividad [53].

En estudios anteriores se ha reportado que al incrementar el porcentaje de dopante el área superficial específica disminuye, Nishikiori *et al.* doparon el TiO₂ con Cu²⁺ y reportan que el área específica decrece con la cantidad de cobre debido al crecimiento de los cristales y a que decrece el volumen de mesoporos [55]; en el caso de este trabajo podemos confirmar con los resultados, que el catalizador que tiene un tamaño de cristalito menor es el TiO₂/0.5% y el de mayor tamaño es el de 1%, por lo que el tamaño de cristalito está asociado al área específica. La ruta de síntesis y los precursores juega un papel importante debido a que el catalizador con 0.5% tiene el área específica mayor.

Aunque en numerosos trabajos reportan que un área específica mayor está relacionada con un mejor desempeño del catalizador, no es un factor decisivo porque hay otras propiedades como la cristalinidad, acidez, la adsorción y selectividad que pueden hacer que un catalizador con menor área específica presente un mejor desempeño en las pruebas de actividad catalítica [55, 73] .

Nishikiori *et al.* reportaron en la degradación de azul de metileno, un mejor desempeño fotocatalítico con TiO₂ dopado con 0.1% mol de cobre (0.19% peso) a pesar de que presentó un área específica menor que el TiO₂; esto lo atribuyen a que el fotocatalizador modificado presenta mayor adsorción del colorante, ya que se produjo un aumento en la hidrofiliidad de la superficie. Lo anterior debido a que la cantidad de grupos hidroxilo se incrementó en la superficie del TiO₂ con el aumento de la cantidad de cobre de acuerdo al análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS por sus siglas en inglés) [55, 75]. Por lo que se espera que en este trabajo el TiO₂/0.5% sea el que muestre un mejor desempeño fotocatalítico.

4.3.7.3 Distribución de tamaño de poro

La distribución de tamaño de poro nos permite conocer los tamaños de poro presentes en el material y su proporción, lo cual es útil para conocer el fenómeno de adsorción que se puede llevar a cabo en el fotocatalizador.

Los gráficos de distribución de tamaño de poro que se muestran a continuación en la Figura 25, fueron construidos mediante los datos obtenidos a partir de la adsorción por el método BJH. Se observa que los materiales son mesoporosos; aunque se tiene un

área muy pequeña en la zona de microporos principalmente en el gráfico del fotocatalizador puro, mediante el gráfico de t-plot con el que se puede obtener el valor de área superficial que pertenece a los microporos, no se muestra la presencia de los mismos [76].

Los cuatro fotocatalizadores muestran una distribución de tamaño de poro bimodal en la zona de los mesoporos, casi monomodal en el caso del $\text{TiO}_2/0.5\%$, esto se puede observar en las isothermas de adsorción y desorción debido a la presencia de dos tipos de histéresis [73, 77], que es menos evidente en el caso del fotocatalizador modificado con 0.5%.

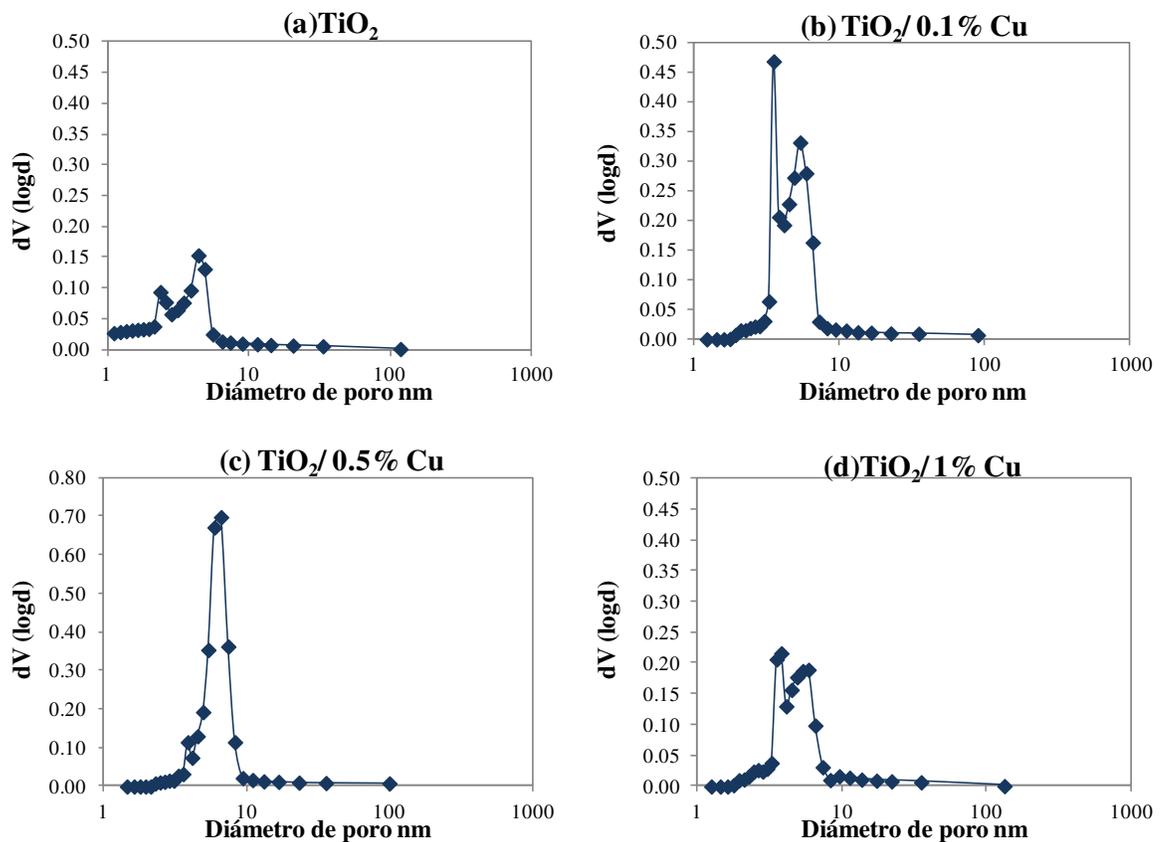


Figura 26 Distribución de poros de (a) TiO_2 , (b) $\text{TiO}_2/0.1\%$, (c) $\text{TiO}_2/0.5\%$ y (d) $\text{TiO}_2/1\%$.

Los máximos de la distribución de tamaño de poro se encuentran en 2.3 y 4.4 nm para TiO_2 , 3.5 y 5.4 para $\text{TiO}_2/0.1\%$, 3.9 y 6.6 para $\text{TiO}_2/0.5\% \text{ Cu}$ y para $\text{TiO}_2/1\%$ en 3.6 y 5.4. En el caso del fotocatalizador dopado con 0.5% los tipos de poro se encuentran alrededor de los 6.6 nm y es el fotocatalizador con el tamaño de poro más grande y más homogéneo.

4.3.8. Elipsometría espectroscópica

Las mediciones elipsométricas se realizaron con un ángulo de incidencia de 65, 70 y 75° para 1, 2 y 3 capas de TiO_2 y $\text{TiO}_2/0.5\%$ en el sustrato Si/SiO_2 .

Los parámetros elipsométricos obtenidos a partir de las pruebas son los ángulos ψ y Δ , que se forman por el cambio de polarización cuando la luz interactúa con la superficie de la muestra como se muestra en la Figura 27. Estos parámetros fueron medidos en un rango de 200 a 1000nm, pero en los gráficos fueron acotados de 350 a 800nm debido a que las propiedades ópticas y mediciones elipsométricas tomadas de referencia se encontraron en este rango [26, 78-81].

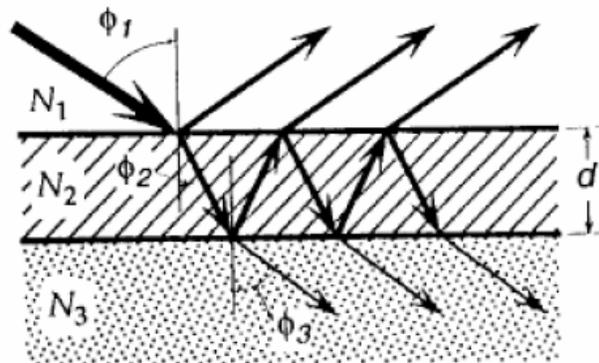


Figura 27. Reflexión y transmisión para 2 interfases (aire-película y película-sustrato)[82].

Dónde N_1 , N_2 Y N_3 son los índices de refracción complejos del ambiente, la película y el sustrato respectivamente (en este caso se tomó como sustrato la película de SiO_2) y d es el espesor de la película.

$$N_1 = n_1 + ik$$

Ecuación 4. Número de refracción complejo.

Mediante los índices de refracción n y coeficientes de extinción k reportados para aire, TiO_2 y SiO_2 (tabla propiedades óptica) se calcularon N_1 , N_2 y N_3 .

Después se calculó $\cos\phi_1$, $\cos\phi_2$ y $\cos\phi_3$ con el ángulo de incidencia ϕ_1 , el uso de la Ley de Snell, (Ecuación 4) así como de la ecuación 5 [24, 82].

$$N_1 \text{sen}\phi_1 = N_2 \text{sen}\phi_2 \quad \text{Ecuación 5. Ley de Snell}$$

$$\text{sen}^2\phi_1 + \text{cos}^2\phi_1 = 1 \quad \text{Ecuación 6. Propiedad trigonométrica}$$

Con lo anterior se prosiguió a calcular los coeficientes de reflexión de Fresnel referentes a la polarización paralela y perpendicular al plano de incidencia (subíndices p y s respectivamente) para la interfase 1-2 y 2-3 [24, 26, 82, 83]

Ecuación 7 y 8 . Polarización paralela al plano de incidencia.

$$r_{12}^p = \frac{N_2 \cos \phi_1 - N_1 \cos \phi_2}{N_2 \cos \phi_1 + N_1 \cos \phi_2} \quad r_{23}^p = \frac{N_3 \cos \phi_2 - N_2 \cos \phi_3}{N_3 \cos \phi_2 + N_2 \cos \phi_3}$$

Ecuación 9 y 10 . Polarización perpendicular al plano de incidencia.

$$r_{12}^s = \frac{N_1 \cos \phi_1 - N_2 \cos \phi_2}{N_1 \cos \phi_1 + N_2 \cos \phi_2} \quad r_{23}^s = \frac{N_2 \cos \phi_2 - N_3 \cos \phi_3}{N_2 \cos \phi_2 + N_3 \cos \phi_3}$$

Una vez obtenidos los coeficientes de reflexión de Fresnel se calcularon los coeficientes de reflexión totales de Fresnel R_p y R_s [24, 82, 83].

$$R_p = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p e^{-2i\beta}}{1 + r_{12}^p r_{23}^p e^{-2i\beta}} \quad \text{Ecuación 11}$$

$$R_s = \frac{r_{12}^s + r_{23}^s e^{-2i\beta}}{1 + r_{12}^s r_{23}^s e^{-2i\beta}} \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde β es el cambio de fase de onda por el movimiento desde la superficie de la película al fondo de la misma [24, 82, 83].

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d_2}{\lambda} \right) n_2 \cos \phi_2 \quad \text{Ecuación 13}$$

Los parámetros elipsométricos ψ y Δ para las diferentes muestras fueron calculados a partir de la siguiente ecuación [24, 82, 83]:

$$\tan(\psi)e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} \quad \text{Ecuación 14}$$

Se realizó el mejor ajuste de posible de ψ y Δ calculados con las mediciones arrojadas por las pruebas experimentales. Lo anterior se llevó a cabo variando el espesor de la película, ya que los parámetros dependen de este.

A continuación se muestran los gráficos de ψ y Δ contra λ para cada muestra con un ángulo de incidencia de 65° , 70° y 75° ; donde se observan las curvas a partir de los datos experimentales, así como de los parámetros calculados considerando un modelo de 3 fases (aire, TiO_2 , SiO_2) para describir la muestra.



Figura 28. Modelo que describe a la muestra aire-película TiO_2 -sustrato SiO_2 (2 interfases).

En la Figura 29 correspondiente a 1 capa con un ángulo de incidencia (ϕ_1), podemos ver como coinciden las curvas de ψ obtenidas experimentalmente para TiO_2 y $\text{TiO}_2/0.5\%$, así como las curvas de los parámetros calculados, sin embargo, hay una

variación de 6° en la zona de menor energía y de 15° en la de mayor energía con espesores que van de 598 a 1218nm.

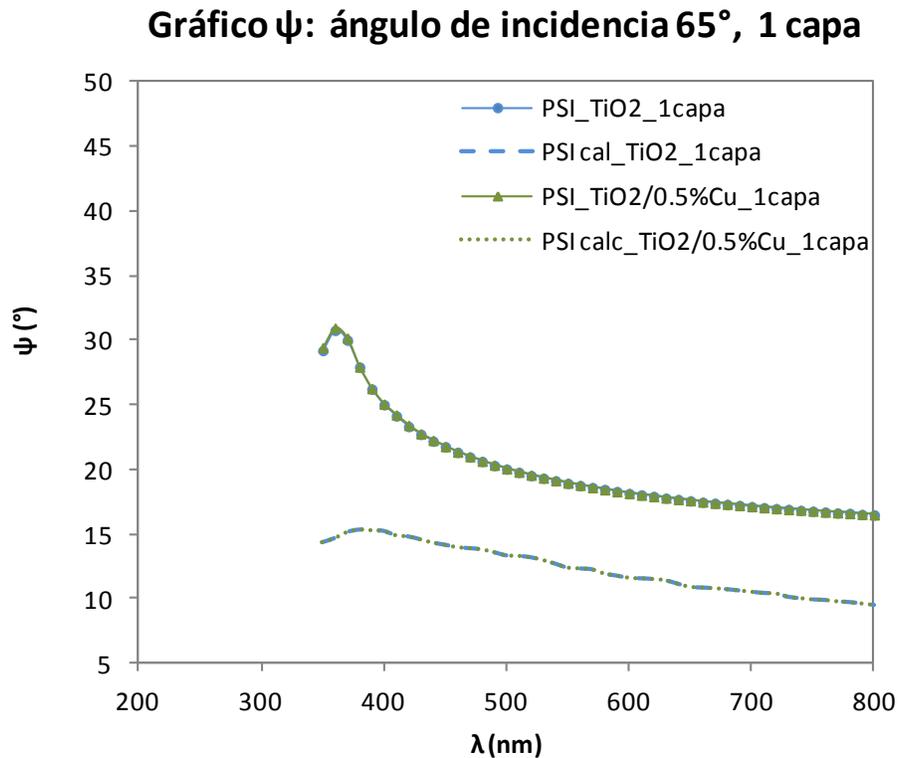


Figura 29. Gráfico ángulo ψ para 1capa y $\phi_1=65^\circ$.

En la Figura 30 que corresponde al parámetro Δ para 1 capa y $\phi_1=65^\circ$ las curvas de los parámetros calculados con espesores de 598 a 1218nm se ajustaron a los datos experimentales. De igual manera se observó traslapadas las curvas para ambos fotocatalizadores.

Gráfico Δ: ángulo de incidencia 65°, 1 capa

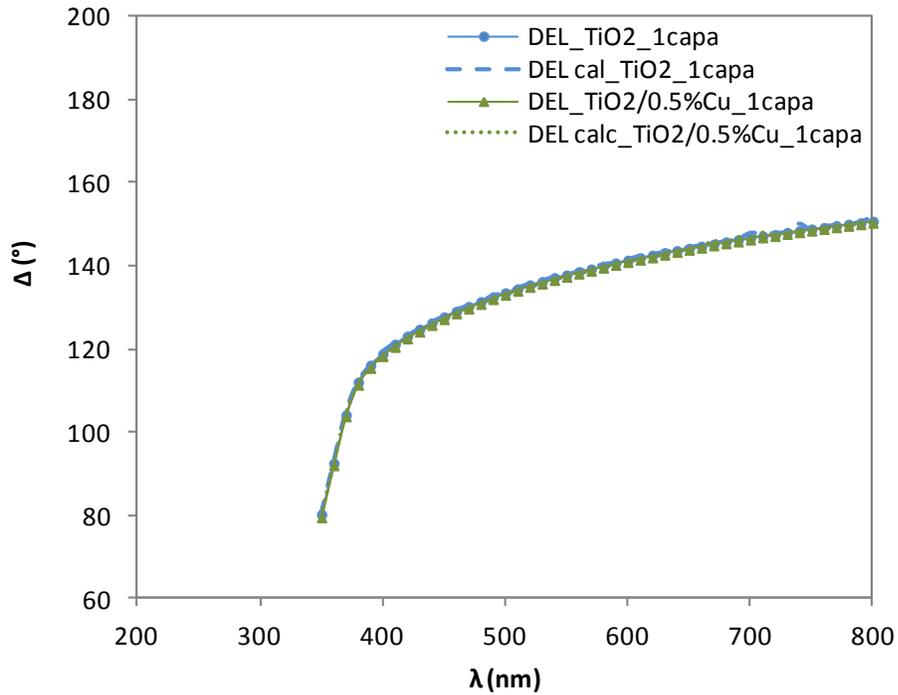


Figura 30. Gráfico ángulo Δ para 1 capa y $\phi_1=65^\circ$.

En la Figura 31 correspondiente a 2 capas con un ángulo de incidencia de 65° se observó que las curvas de ψ obtenidas experimentalmente coinciden para TiO_2 y $\text{TiO}_2/0.5\%\text{Cu}$, con excepción de los puntos en 370 y 380nm dónde el valor de ψ del fotocatalizador dopado es 2° y 1° mayor respectivamente. En el caso de los parámetros calculados, se observó una variación de 7° por encima de los 500nm y de 18° , donde se presenta el máximo en los datos experimentales con espesores que van de 578 a 1398nm.

Gráfico ψ : ángulo de incidencia 65° , 2 capas

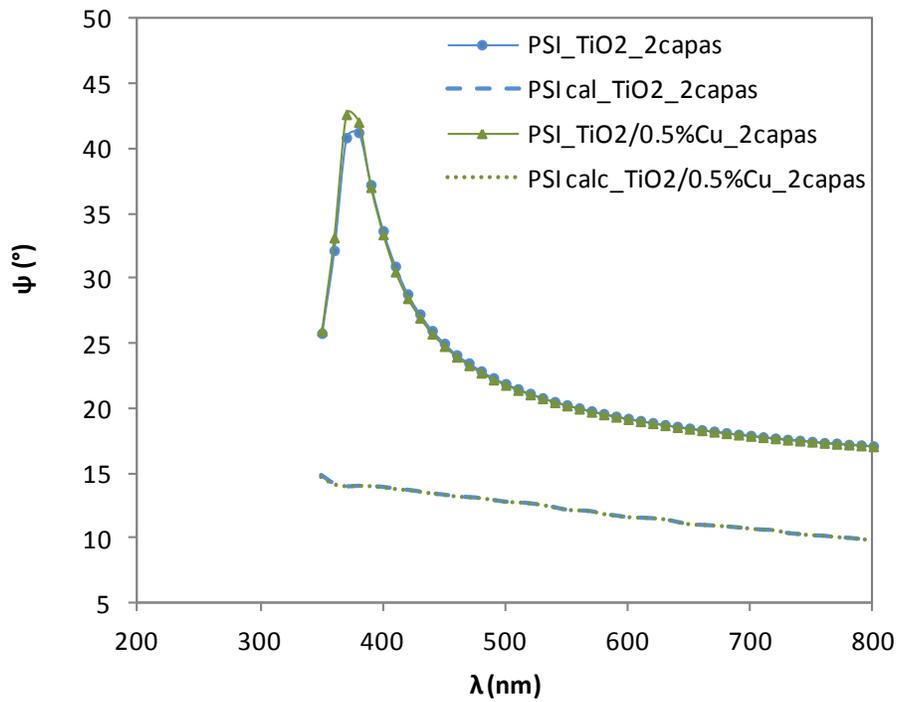


Figura 31. Gráfico ángulo ψ para 2 capas y $\phi_1=65^\circ$.

En la Figura 32 que corresponde al parámetro Δ para 2 capas y $\phi_1=65^\circ$ las curvas de los parámetros calculados con espesores de 578 a 1398nm se ajustaron a los datos experimentales. En este caso se observó un mínimo en 380nm para ambos fotocatalizadores y una ligera diferencia entre estos por debajo de los 510nm.

Gráfico Δ: ángulo de incidencia 65°, 2 capas

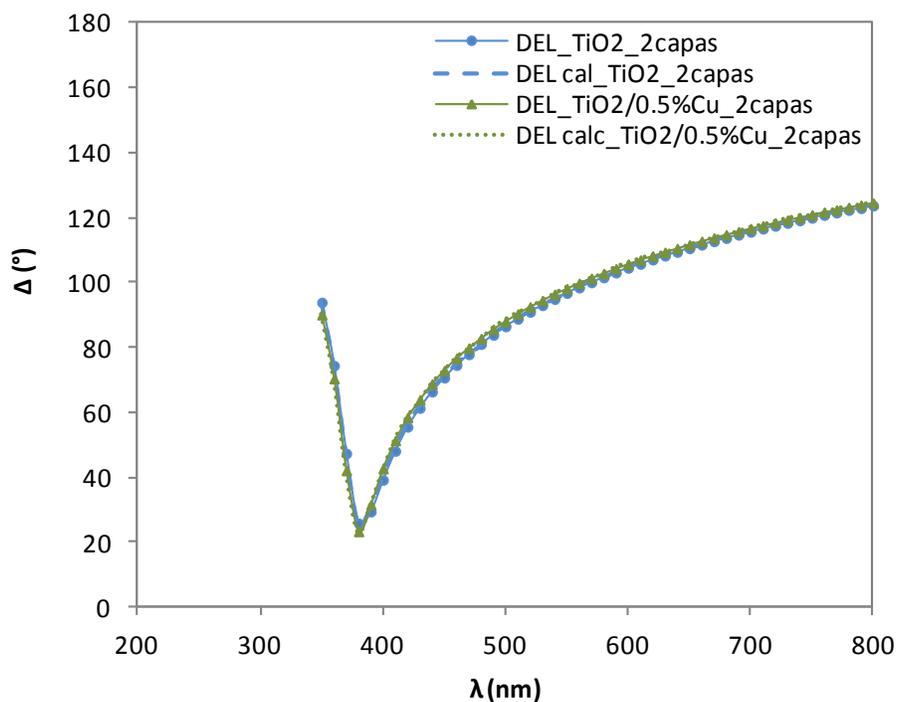


Figura 32. Gráfico ángulo Δ para 2 capas y $\phi_1=65^\circ$.

En la Figura 33 correspondiente a 3 capas con un ángulo de incidencia de 65° , se observó que las curvas de ψ obtenidas experimentalmente para ambos fotocatalizadores presentan una ligera discrepancia en el rango de 410-480nm. En el caso de los parámetros calculados, estos muestran una tendencia similar a los datos experimentales pero se encuentran desfasados de 9-14° en el eje vertical; con espesores que van de 1058 a 3609nm.

Gráfico ψ : ángulo de incidencia 65° , 3 capas

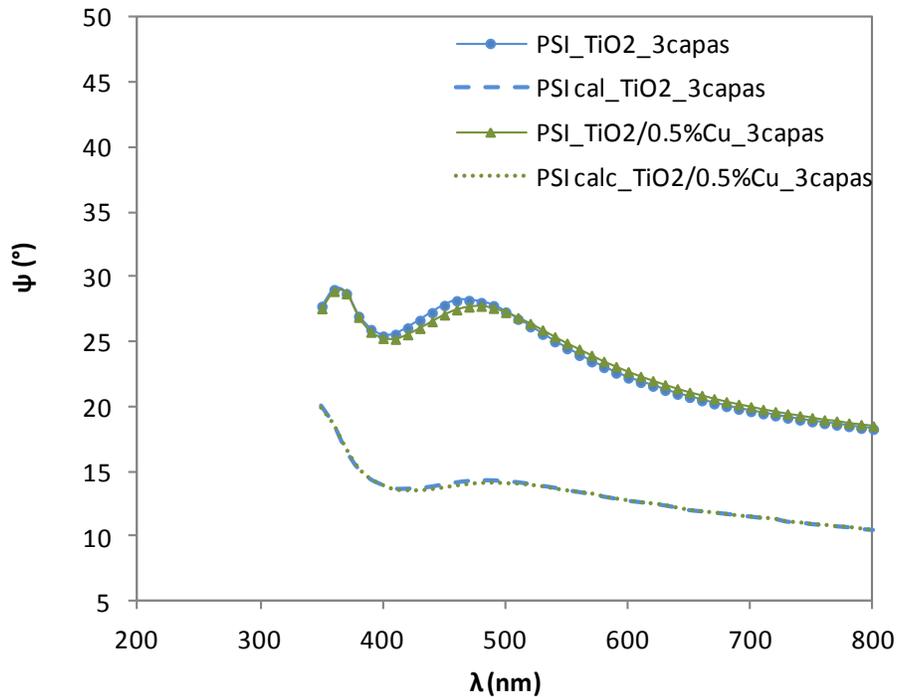


Figura 33. Gráfico ángulo ψ para 3 capas y $\phi_1=65^\circ$.

En la Figura 34 se observa el gráfico para Δ que corresponde a 1 capa y $\phi_1=65^\circ$. Se consiguió el ajuste de los datos calculados a los datos experimentales, haciendo una estimación con espesores de 1058 a 3609nm. Se observó un mínimo en 480 y 490nm para el fotocatalizador y puro y dopado respectivamente. La curva del fotocatalizador puro se observó desplazada hacia abajo y hacia zonas de mayor energía.

Gráfico Δ: ángulo de incidencia 65°, 3 capas

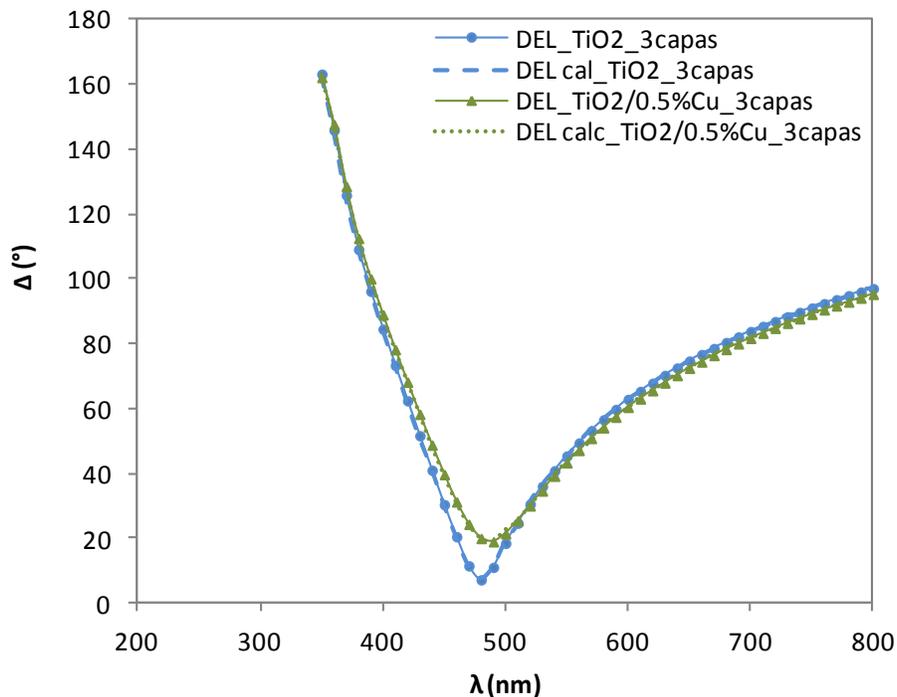


Figura 34. Gráfico ángulo Δ para 3 capas y $\phi_1=65^\circ$.

Los gráficos con los ángulos de incidencia de 70° y 75° no se presentan aquí, ya que los resultados fueron muy similares. Los datos calculados no se pudieron ajustar a los experimentales para los gráficos de ψ . En los gráficos que corresponden a Δ los datos calculados se ajustaron a los experimentales, se presentó un desplazamiento hacia abajo (disminuyó el valor de los parámetros) conforme se incremento el ángulo de incidencia y el pico del mínimo se observó más ancho [84, 85]. Además al aumentar el número de capas y por tanto el espesor, hay un corrimiento del mínimo hacia valores menores de Δ y longitudes de onda mayores. Mientras que para ψ las curvas son diferentes entre sí, siendo más evidente para la tercera capa.

Como se pudo apreciar en los gráficos antes descritos, no fue posible ajustar los valores de ψ calculados a los parámetros medidos experimentalmente a las diferentes longitudes de onda. Los espesores que se usaron para hacer las estimaciones de ψ y Δ fueron 598-1218nm para 1 capa, 578-1398nm para 2 capas y 1058-3609nm para 3 capas. Aunque los gráficos de Δ se pudieron ajustar, los rangos de los espesores son amplios y para ψ no se consiguió el ajuste. Al añadir el Si como parte del sustrato en el modelo que describe la muestra (Figura 35), el parámetro ψ se logró ajustar a los datos experimentales pero no se consiguió ajustar para Δ .



Figura 35. Modelo que describe a las muestra con 3 interfaces.

Lo anterior se debe a que la película no cumple con las características requeridas para el análisis elipsométrico (transparente, nanométrica y homogénea) [86] o que se necesita emplear un modelo más complejo (Figura 36) para describir la muestra, lo que también nos llevaría a ecuaciones más complejas [81, 87, 88].



Figura 36. Modelo que describe a la muestra con 4 interfases.

En los gráficos de los parámetros elipsométricos se observó una ligera diferencia entre las curvas que corresponden al fotocatalizador puro y dopado, que se acentúa más al incrementar el número de capas. Lo anterior nos deja ver que podría ser necesario el uso de un modelo distinto para cada fotocatalizador.

4.4 Pruebas de actividad fotocatalítica

Los fotocatalizadores fueron evaluados en la reacción de degradación de tricloroetileno en fase gas, las pruebas se llevaron a cabo en un reactor fotocatalítico anular de flujo continuo. El catalizador semiconductor fue soportado sobre un tubo de cuarzo, el cual se ubica entre la pared del reactor y la lámpara (que se encuentra en el interior de un tubo de cuarzo para protegerla del medio reactivo (lámpara tipo lápiz Spectroline 36-360 de $\lambda = 360\text{nm}$ y una intensidad de $1000\mu\text{W}/\text{cm}^2$).

Las concentraciones de tricloroetileno se variaron entre 100-1500 ppm de TCE en una corriente de aire con 7% de humedad y un flujo de 200 ml/min. La cantidad de fotocatalizador empleada para las pruebas fue 5mg y éste se encuentra a una distancia de 8.75mm de la lámpara y 6.25mm del tubo que la contiene. El flujo de TCE fue suministrado al hacer pasar aire (proveniente de un tanque) a través de saturadores con TCE líquido y la humedad al hacer pasar la corriente por mangueras permeables en un baño a una temperatura constante de 31°C.

Las pruebas de actividad se llevaron a cabo a 70, 80 y 90°C. La Figura 37 corresponde al gráfico de porcentaje de conversión contra presión de tricloroetileno de las pruebas realizadas a 70°C, dónde podemos ver que los fotocatalizadores TiO₂ y dopado con 0.1 y 1% presentan un máximo de 11, 9 y 4% de conversión respectivamente, a las concentraciones de 428, 322 y 623 ppm de TCE, mientras que la conversión máxima alcanzada para el TiO₂/0.5% fue de 17% con una concentración de 1227 ppm de TCE. La caída del porcentaje de conversión para el fotocatalizador puro y dopado con 0.1 y 1% se relaciona con una desactivación del fotocatalizador que puede deberse al envenenamiento.

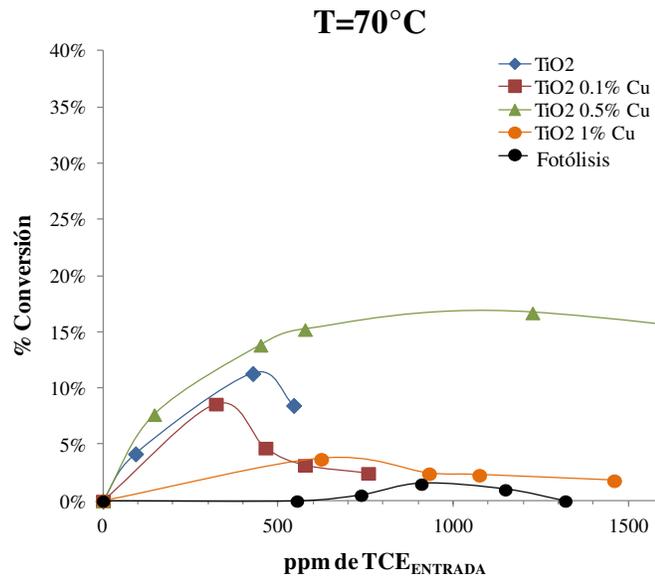


Figura 37. Gráfico de conversión a 70°C.

En la Figura 38 se muestra el gráfico que corresponde a las pruebas de actividad llevadas a cabo a 80°C. El fotocatalizador que mostró un mejor desempeño fue el dopado con 0.5% con un porcentaje de conversión de 22% para una concentración de entrada de 740ppm seguido por el TiO₂ con una conversión de 10% entre 400-650ppm de TCE, TiO₂/0.1% con 8% y por último el dopado con 1% con una conversión de 5%.

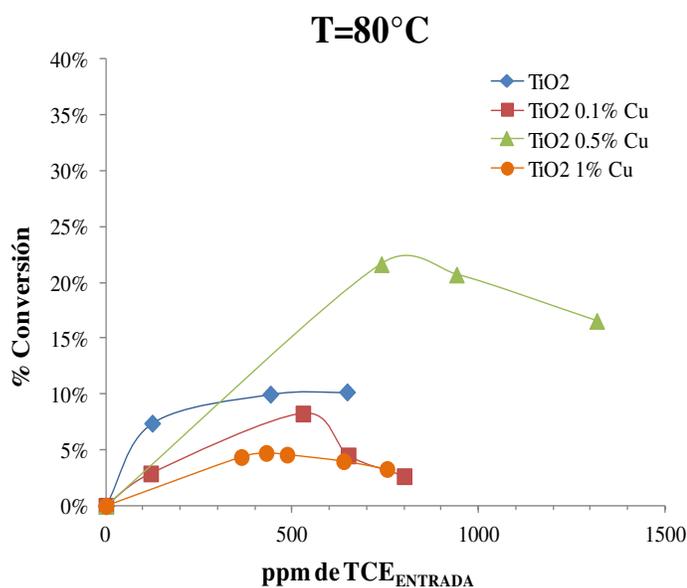


Figura 38. Gráfico de conversión a 80°C.

Las pruebas realizadas a 90°C mostraron un comportamiento diferente a las otras temperaturas; como se observa en la Figura 39, se logró una conversión más alta para el fotocatalizador puro seguido por el dopado con 0.5, 0.1 y 1% obteniéndose conversiones de 35, 21, 9 y 5% para concentraciones cercanas a 1000ppm para los primeros dos y de 800ppm para los fotocatalizadores dopados con 0.1 y 1%.

Después de realizada la caracterización de los diferentes fotocatalizadores, los resultados sugieren que el fotocatalizador que tendrá un mejor desempeño fotocatalítico por sus propiedades es el TiO₂/0.5%, esto se cumple para las temperaturas de 70 y 80°C pero no para 90°C, ya que se observó un efecto negativo de la temperatura sobre los fotocatalizadores dopados.

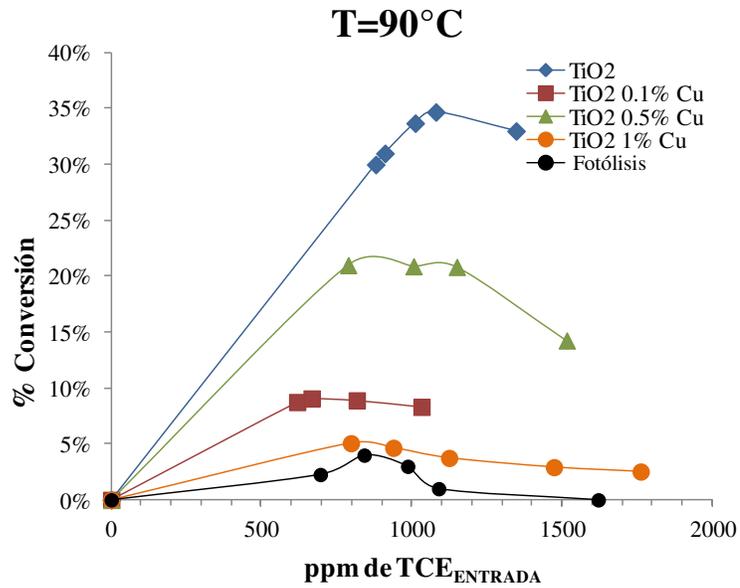


Figura 39. Gráfico de conversión a 90°C.

A continuación se muestran los gráficos de rapidez de reacción contra presión parcial de TCE para los diferentes catalizadores a las 3 temperaturas con las que se trabajó (Figura 40-43), en todos los casos la rapidez de reacción se incrementa con la temperatura.

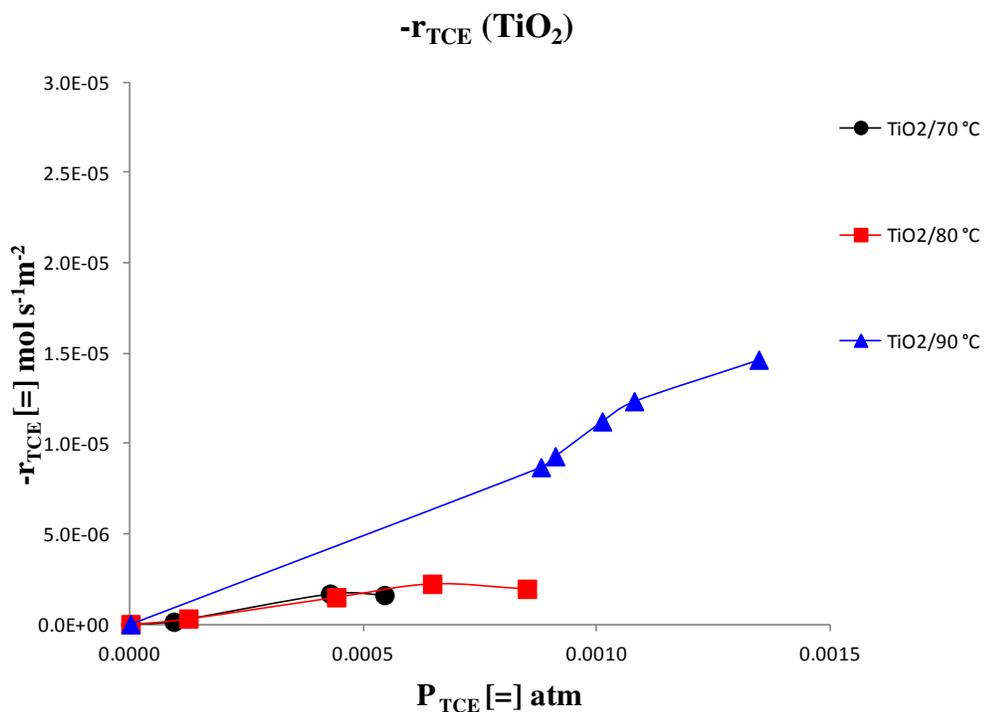


Figura 40. Gráfico de rapidez de reacción para TiO₂.

La rapidez de reacción para el TiO₂ no presentó una diferencia significativa en las pruebas realizadas a 70 y 80°C, a P_{TCE} = 0.0004atm la rapidez de reacción fue de 1.17x10⁻⁶ y 1.00x10⁻⁶ mol s⁻¹m⁻² respectivamente. La rapidez de reacción a 90°C y una P_{TCE}= 0.0007atm fue de 7.00x10⁻⁶ mol s⁻¹m⁻² comparada con 2.20x10⁻⁶ mol s⁻¹m⁻² a P_{TCE}= 0.0007atm y 80°C.

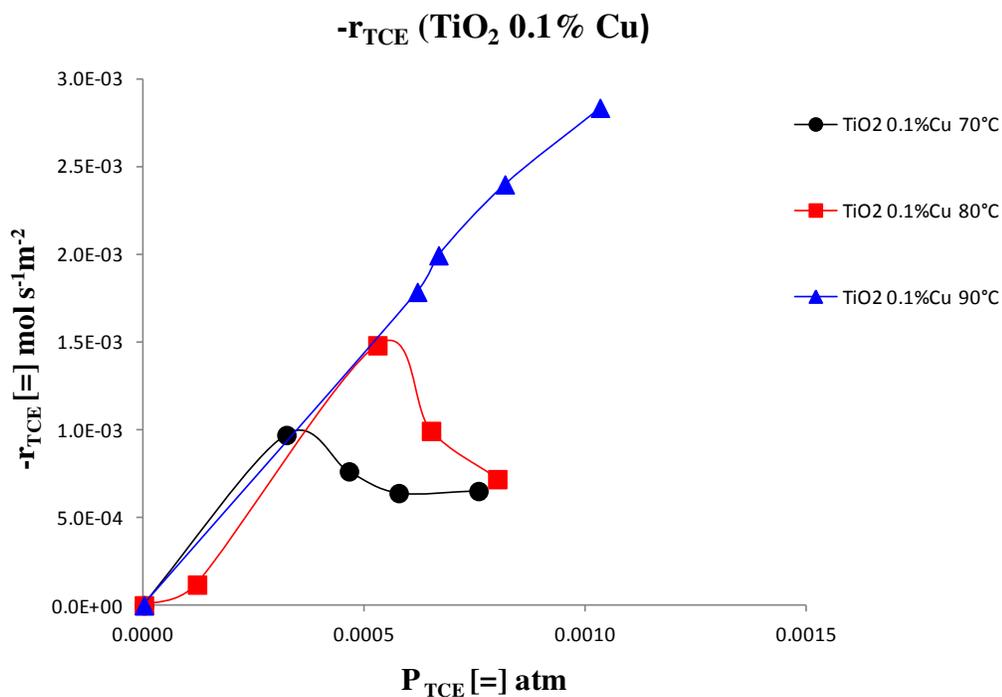


Figura 41. Gráfico de rapidez de reacción para TiO₂/0.1%.

En el gráfico de rapidez de reacción para el TiO₂/0.1%, las curvas presentaron una tendencia similar a presiones parciales por debajo de las 0.0003atm. En las temperaturas de 70 y 80°C se observó un máximo en la rapidez de reacción de 9.70×10^{-4} mol s⁻¹ m⁻² a 0.0003atm y de 1.48×10^{-3} mol s⁻¹ m⁻² a 0.0005atm respectivamente. La rapidez de reacción a 90°C, muestra un incremento con el aumento de la P_{TCE} por encima de 0.0006atm, mientras que a 80 y 70°C se observó una disminución.

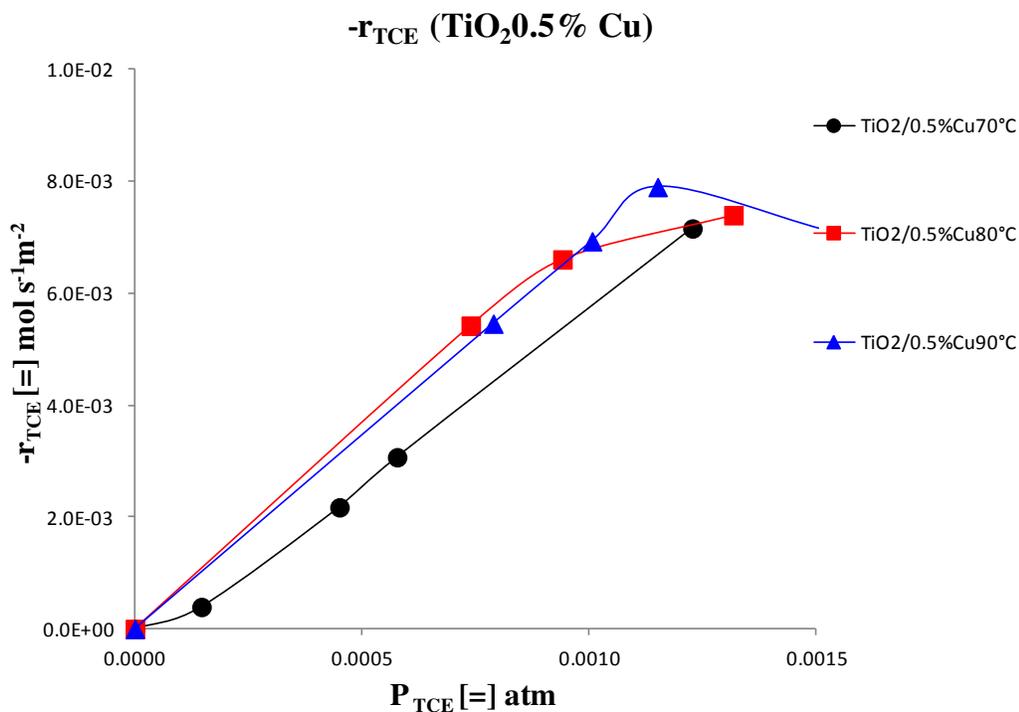


Figura 42. Gráfico de rapidez de reacción para TiO₂/0.5%.

En el caso del fotocatalizador TiO₂/0.5% se observó la misma tendencia en las curvas de rapidez de reacción para las 3 diferentes temperaturas, se puede ver como a 80 y 90°C las curvas se traslapan, mientras que a 70°C la rapidez de reacción va creciendo más lentamente con el aumento de la P_{TCE} .

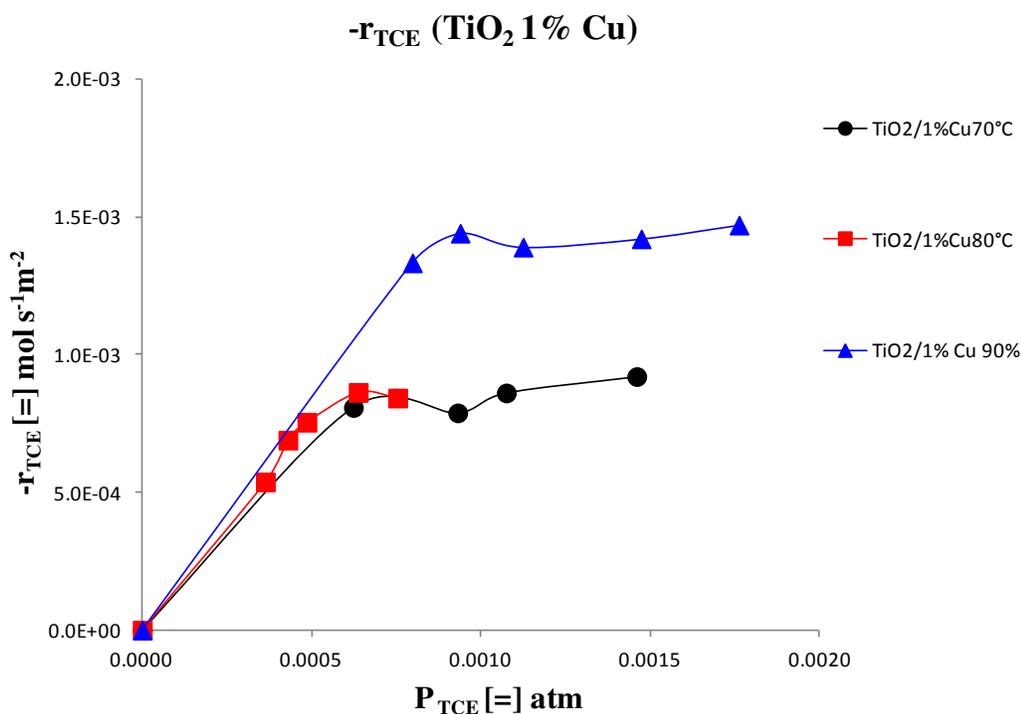


Figura 43. Gráfico de rapidez de reacción para TiO₂/1%.

Por último se muestra el gráfico de rapidez de reacción para el fotocatalizador TiO₂/1%, donde se puede apreciar el mismo comportamiento para las diferentes temperaturas. A la temperatura de 70 y 80°C no se observó una diferencia significativa, mientras que a 90°C la rapidez de reacción se incrementa en un 75%.

En la Tabla 10 se puede observar que la rapidez de reacción es mayor para el catalizador dopado con 0.5%.

Tabla 10. Comparativo de rapidez de reacción

| Fotocatalizador | $P_{TCE}=0.0004\text{atm}$ | | | $P_{TCE}=0.0007\text{atm}$ | | |
|-----------------------------|--|--|--|--|--|--|
| | T=70°C | T=80°C | T=90°C | T=70°C | T=80°C | T=90°C |
| | $-r_{TCE}$ (mol s ⁻¹ m ⁻²) |
| TiO₂ | 1.17x10 ⁻⁶ | 1.00x10 ⁻⁶ | 4.17x10 ⁻⁶ | - | 2.20x10 ⁻⁶ | 7.00x10 ⁻⁶ |
| TiO₂/0.1% | 9.30x10 ⁻⁴ | 1.10x10 ⁻³ | 1.15x10 ⁻³ | 6.50x10 ⁻⁴ | 8.83x10 ⁻⁴ | 2.10x10 ⁻³ |
| TiO₂/0.5% | 1.82x10 ⁻³ | 3.00x10 ⁻³ | 2.80x10 ⁻³ | 3.82x10 ⁻³ | 5.16x10 ⁻³ | 4.82x10 ⁻³ |
| TiO₂/1% | 5.50x10 ⁻⁴ | 6.00x10 ⁻⁴ | 6.80x10 ⁻⁴ | 8.40x10 ⁻⁴ | 8.60x10 ⁻⁴ | 1.18x10 ⁻³ |

Con los resultados antes mostrados se probaron los modelos cinéticos mencionados en la metodología. Dónde I es la intensidad de la lámpara (10W/m²), k es la constante cinética y las K son constantes de adsorción.

Los modelos M4, M6 y M7 fueron seleccionados debido a que se ajustaron mejor para los diferentes fotocatalizadores a las diferentes temperaturas. En las Figuras 44-47 se muestran los gráficos para los diferentes fotocatalizadores con los datos experimentales obtenidos para las 3 temperaturas y el ajuste de los diferentes modelos.

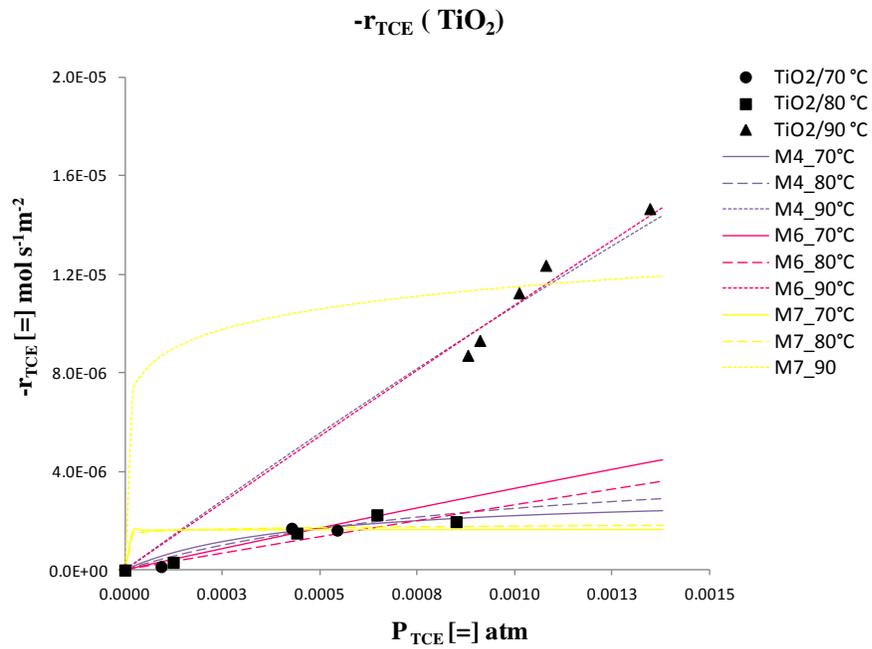


Figura 44. Gráfico de ajuste de modelos para TiO_2 a 70, 80 y $90^\circ C$.

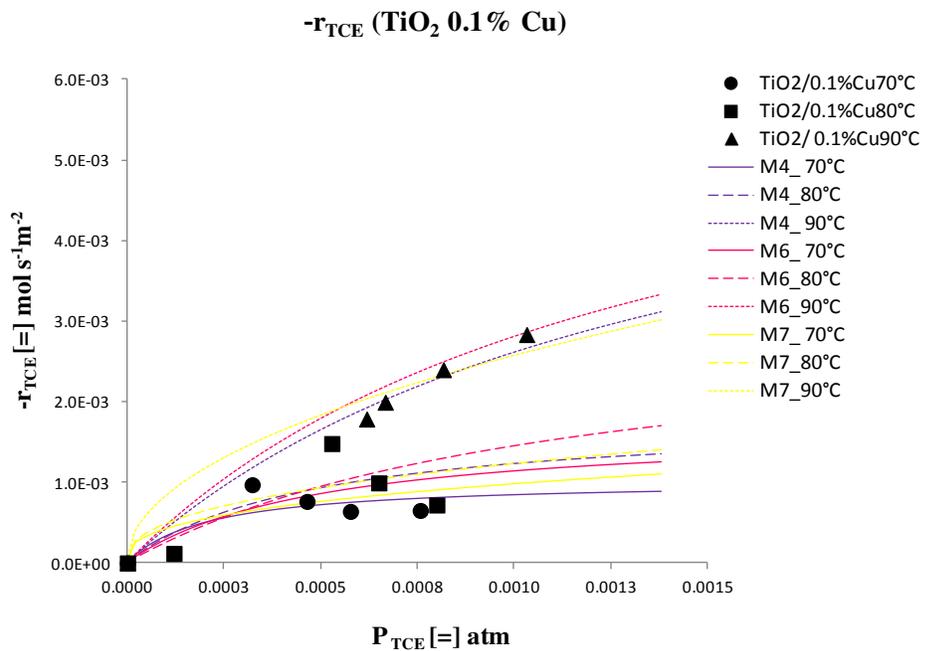


Figura 45. Gráfico de ajuste de modelos para $TiO_2/0.1\%$ a 70, 80 y $90^\circ C$.

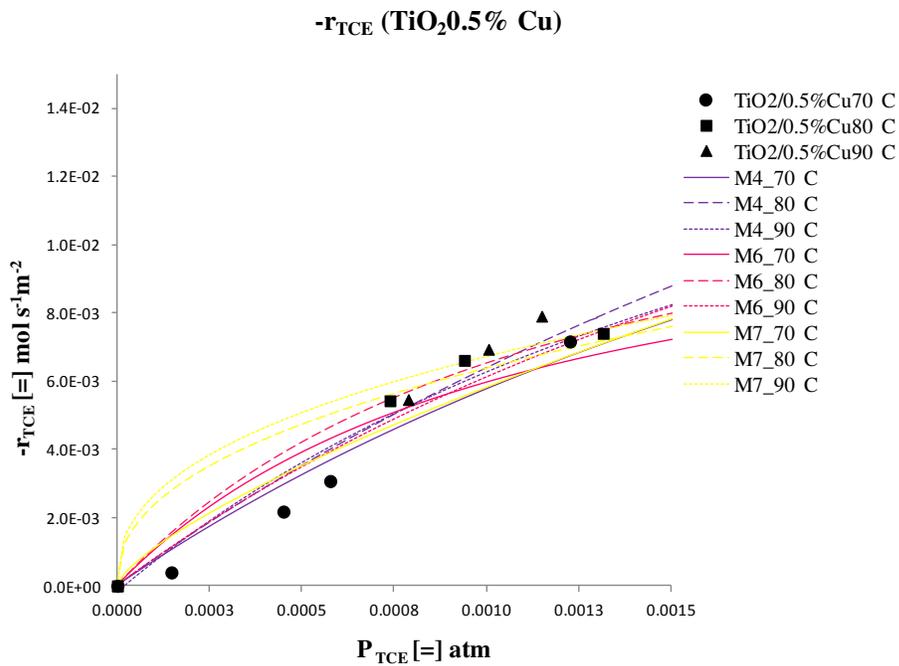


Figura 46. Gráfico de ajuste de modelos para $\text{TiO}_2/0.5\%$ a 70, 80 y 90°C.

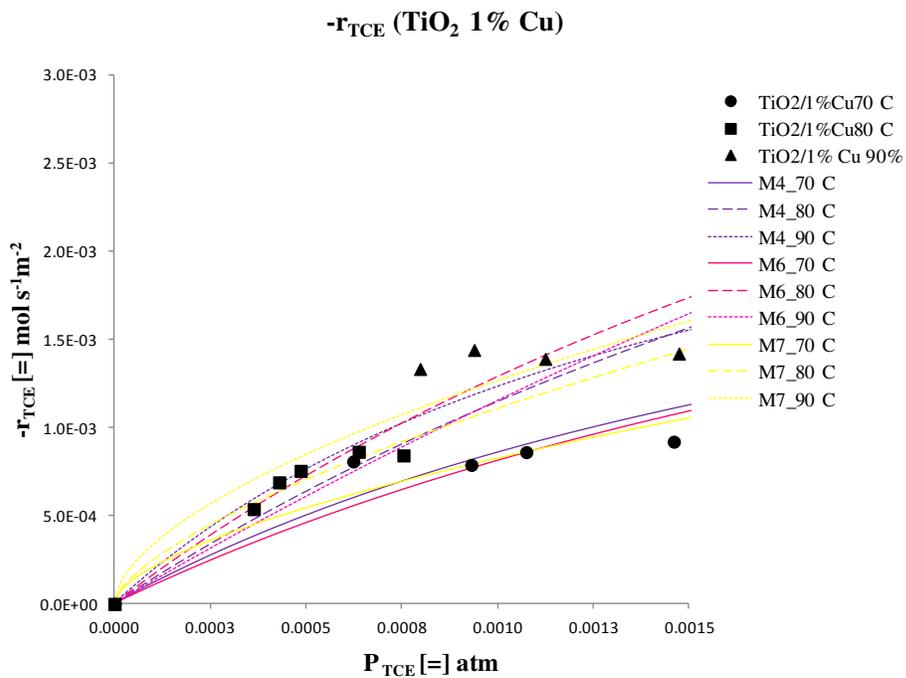


Figura 47. Gráfico de ajuste de modelos para $\text{TiO}_2/1\%$ a 70, 80 y 90°C.

En la Tabla 11 se reportan los parámetros obtenidos después de hacer el ajuste de los modelos M4, M6 y M7 con el software Origin 6.1 y la herramienta Non Linear Curve Fit.

Tabla 11. Parámetros cinéticos.

| Catalizador | T (°C) | Modelo | Parámetros cinéticos | | | | | | | | | |
|-----------------------|--------|--------|----------------------|----------|------------------|-----------|------------------|-----------|------------------|------------|------------------|---------|
| TiO ₂ | 70 | M4 | a= | 0.0071 | b= | 2262.8386 | | | | | | |
| | | M6 | k= | 0.0001 | K ₁ = | 28.0835 | K ₂ = | 29.4505 | K ₃ = | 31.4670 | K ₄ = | 32.9025 |
| | | M7 | k= | 0.0000 | α= | 0.0049 | β= | 0.001031 | | | | |
| | 80 | M4 | a= | 0.0050 | b= | 1006.6442 | | | | | | |
| | | M6 | k= | 0.0003 | K ₁ = | 16.2032 | K ₂ = | 18.5304 | K ₃ = | 17.9320 | K ₄ = | 21.6055 |
| | | M7 | k= | 0.0000 | α= | 0.0492 | β= | 0.30407 | | | | |
| | 90 | M4 | a= | 0.0115 | b= | 75.8257 | | | | | | |
| | | M6 | k= | 0.0029 | K ₁ = | 8.6715 | K ₂ = | 13.9903 | K ₃ = | 13.4206 | K ₄ = | 15.5430 |
| | | M7 | k= | 0.0000 | α= | 0.1175 | β= | 0.3048 | | | | |
| TiO ₂ 0.1% | 70 | M4 | a= | 4.8320 | b= | 4756.5244 | | | | | | |
| | | M6 | k= | 4.7346 | K ₁ = | 6.3620 | K ₂ = | 1.47096 | K ₃ = | 2010.79011 | K ₄ = | 3.7143 |
| | | M7 | k= | 0.0019 | α= | 0.3684 | β= | 0.0742083 | | | | |
| | 80 | M4 | a= | 3.7673 | b= | 2076.2223 | | | | | | |
| | | M6 | k= | 4.8505 | K ₁ = | 5.6098 | K ₂ = | 1.4564 | K ₃ = | 750.0000 | K ₄ = | 1.1849 |
| | | M7 | k= | 0.0198 | α= | 0.4054 | β= | 0.3950044 | | | | |
| | 90 | M4 | a= | 4.4626 | b= | 708.6121 | | | | | | |
| | | M6 | k= | 60.7676 | K ₁ = | 2.2054 | K ₂ = | 0.7427 | K ₃ = | 750.0000 | K ₄ = | 1.1849 |
| | | M7 | k= | 0.0925 | α= | 0.4920 | β= | 0.4304 | | | | |
| TiO ₂ 0.5% | 70 | M4 | a= | 7.4168 | b= | 286.0175 | | | | | | |
| | | M6 | k= | 2.9210 | K ₁ = | 19.6684 | K ₂ = | 106.48137 | K ₃ = | 882.2113 | K ₄ = | 8.6057 |
| | | M7 | k= | 0.0886 | α= | 0.7281 | β= | 0.0000 | | | | |
| | 80 | M4 | a= | 7.8016 | b= | 223.7194 | | | | | | |
| | | M6 | k= | 4.3364 | K ₁ = | 12.7672 | K ₂ = | 70.9937 | K ₃ = | 803.9920 | K ₄ = | 8.5524 |
| | | M7 | k= | 0.2013 | α= | 0.4322 | β= | 0.4798 | | | | |
| | 90 | M4 | a= | 9.0127 | b= | 421.8794 | | | | | | |
| | | M6 | k= | 8.9809 | K ₁ = | 8.5100 | K ₂ = | 27.26456 | K ₃ = | 307.5695 | K ₄ = | 3.7065 |
| | | M7 | k= | 0.4230 | α= | 0.4060 | β= | 0.6308 | | | | |
| TiO ₂ 1% | 70 | M4 | a= | 1.2020 | b= | 400.4780 | | | | | | |
| | | M6 | k= | 3.9127 | K ₁ = | 14.1917 | K ₂ = | 79.86385 | K ₃ = | 278.5841 | K ₄ = | 0.7605 |
| | | M7 | k= | 1.5412 | α= | 0.6042 | β= | 0.9806 | | | | |
| | 80 | M4 | a= | 1.4261 | b= | 245.6597 | | | | | | |
| | | M6 | k= | 15.9809 | K ₁ = | 13.5215 | K ₂ = | 32.43327 | K ₃ = | 268.4327 | K ₄ = | 0.2713 |
| | | M7 | k= | 1.5610 | α= | 0.6570 | β= | 0.8684 | | | | |
| | 90 | M4 | a= | 2.0027 | b= | 620.8794 | | | | | | |
| | | M6 | k= | 100.9339 | K ₁ = | 1.9057 | K ₂ = | 9.2220 | K ₃ = | 110.6681 | K ₄ = | 0.2207 |
| | | M7 | k= | 2.2817 | α= | 0.5827 | β= | 1.0000 | | | | |

De los modelos M4, M6 y M7, El modelo M7 es empírico mientras que los otros dos se basan en modelo de L-H. El modelo M4 es monomolecular y de un solo sitio, mientras que el M6 es bimolecular con dos tipos de sitios por los cuales hay una competencia entre las moléculas de H₂O y de TCE.

El modelo M6 fue seleccionado debido a que a través de éste puede obtenerse más información sobre las constantes y parámetros cinéticos y así interpretar la cinética de los diferentes fotocatalizadores. Las ecuaciones de Arrhenius (Ecuación 16) y Van Hoff (Ecuación 17) fueron utilizadas para obtener la energía de activación E_a , el cambio de entalpía de adsorción ΔH y el cambio de entropía de adsorción ΔS . Lo anterior se presenta en la Tabla 12.

$$\ln k = \frac{E_a}{RT} + \ln A_0 \quad \text{Ecuación 15}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}}{R} \quad \text{Ecuación 16}$$

Tabla 12. Propiedades termodinámicas

| Catalizador | Ea [=]cal/mol | ΔH [=]cal/mol | ΔS [=]cal/(mol-K) |
|-----------------------|------------------|---------------------------|---------------------------|
| TiO ₂ | 36,519 | (K ₁) -14,500 | (K ₁) -36 |
| | | (K ₂) -9,211 | (K ₂) -20 |
| | | (K ₃) -10,552 | (K ₃) -24 |
| | | (K ₄) -9,269 | (K ₄) -20 |
| TiO ₂ 0.1% | 31,217 | (K ₁) -12,985 | (K ₁) -34 |
| | | (K ₂) -8,359 | (K ₂) -23 |
| | | (K ₃) -12,259 | (K ₃) -21 |
| | | (K ₄) -14,003 | (K ₄) -38 |
| TiO ₂ 0.5% | 13,828 | (K ₁) -10,346 | (K ₁) -24 |
| | | (K ₂) -16,756 | (K ₂) -39 |
| | | (K ₃) -12,908 | (K ₃) -24 |
| | | (K ₄) -10,303 | (K ₄) -25 |
| TiO ₂ 1% | 40,077 | (K ₁) -24,566 | (K ₁) -66 |
| | | (K ₂) -26,610 | (K ₂) -69 |
| | | (K ₃) -11,299 | (K ₃) -21 |
| | | (K ₄) -15,370 | (K ₄) -46 |

Debido a que la adsorción es un proceso exotérmico, ΔH debe ser negativa; lo mismo que ΔS , ya que la entropía disminuye después de la adsorción.

Los fotocatalizadores TiO₂ y TiO₂/0.1% así como las entalpías y entropías de adsorción son similares debido a que el porcentaje de 0.1% no tiene un efecto significativo en las propiedades del fotocatalizador.

La energía de activación para el TiO_2 con 1% es mayor debido a que necesita de mayor energía para que se lleva a cabo la reacción y la entalpía de adsorción que corresponde a K_1 y K_2 , asociadas a las moléculas de TCE y H_2O respectivamente, se consideran elevadas y sugieren que puede estar ocurriendo una quimisorción, ya que la entropía también es mayor; lo que significa que la molécula tiene menos movilidad en la superficie del catalizador. Una quimisorción no es favorable para el proceso fotocatalítico debido a que las moléculas de agua y de TCE fuertemente adheridas estarán bloqueando sitios activos para que ocurra la oxidación.

Con el fotocatalizador dopado con 0.5% la energía de activación es menor que los demás fotocatalizadores, los cambios de entalpía son cercanos entre sí con excepción del ΔH que corresponde a K_2 que está asociada con el agua. El modelo tiene dos tipos de sitios y hay una competencia entre las moléculas de TCE y las del agua. Los valores de ΔH obtenidos sugieren que en uno de los sitios donde están involucradas K_1 y K_2 , es el agua quién tiene mayor oportunidad de adsorberse. Además los valores ΔS dejan ver que tanto las moléculas de agua como de TCE tienen una movilidad semejante, con un cambio de entropía de -24 y -25 cal/(mol-K).

Estudios anteriores reportan que la presencia del CuO provoca un alto número de defectos en la estructura de la anatasa y que al utilizarse como dopante produce un exceso de vacancias de oxígeno que aceleran la transición de la fase cristalina anatasa a rutilo, debido al crecimiento de los cristalitos y la nucleación. Por otra parte también se

ha reportado que los metales con estado de oxidación menores a 4+, se colocan en los puntos de red del titanio, creando una compensación de carga con vacancias aniónicas [89].

A pesar de que al CuO se le atribuye el crecimiento de cristalito y el sinterizado, en el presente estudio al caracterizar el fotocatalizador en polvo se obtuvo un tamaño de cristalito menor y un catalizador más rugoso con el dopante al 0.5%. Batista *et al.* en 2010 reportaron que al dopar con CuO puede conferirle propiedades de rugosidad al catalizador soporte (en este caso TiO₂) [62].

En este proyecto se utilizó el fotocatalizador en forma de película soportada sobre cuarzo para las pruebas fotocatalíticas y en la literatura se ha reportado que un efecto sinérgico con CuO/TiO₂/ SiO₂. Como se había mencionado anteriormente, la interfase de la titania con la sílica favorece la estabilización de la fase anatasa aún a altas temperaturas. Esto ocurre porque el Ti se sustituye en sitios tetraédricos del SiO₂ y esta interacción del titanio en sitios tetraédricos y octaédricos parece ser la responsable de la estabilización. Además con la presencia del CuO se inhibe el sinterizado (en la presencia de TiO₂/ SiO₂) y aumenta el área superficial específica [89, 90].

La posición de las bandas de valencia y conducción es importante para saber si se pueden llevar a cabo las reacciones rédox, debido a que la banda de valencia del CuO es más negativa que el potencial necesario para la generación de los radicales hidroxilo, este semiconductor no puede producir ·OH. Sin embargo, al estar presente como dopante en el TiO₂, favorece la separación de cargas y al ser irradiados por la luz UV

los electrones excitados de la banda de conducción del CuO son transferidos al TiO₂, mientras que los huecos generados en la titania pasan al óxido de cobre reduciendo la recombinación. Entonces es en los sitios del CuO donde se llevan a cabo las reacciones de oxidación del agua para formar los radicales hidroxilo, del TCE y del O₂ al radical superóxido [55, 61].

La diferencia en la actividad con los catalizadores dopados con diferentes porcentajes, se debe a que en fotocatalisis usualmente existe una cantidad óptima de dopante [55]. En el presente estudio se encontró que para el método de preparación seguido, el porcentaje óptimo fue 0.5%, el catalizador modificado con 0.1% no fue suficiente para que ocurriera la separación de cargas mientras que el porcentaje de 1%, el CuO tiene que estar bien disperso en el fotocatalizador para favorecer su actividad de lo contrario la formación de clústeres por un alto contenido hace que el proceso de recombinación se lleve a cabo y disminuya su actividad, por otro lado pueden estarse bloqueando los sitios activos por moléculas de agua fuertemente adheridas [59]. Para este último fotocatalizador los valores de ΔS son mayores que los demás fotocatalizadores, lo cual está relacionado con una mayor adherencia de las moléculas.

La razón por la que con el TiO₂ se obtuvo una mayor conversión a una temperatura de 90°C puede deberse a que en estas condiciones se favorezca una mayor formación de radicales hidroxilo en su superficie. La conductividad se incrementa al aumentar la temperatura por lo que esto puede tener un efecto negativo en los fotocatalizadores dopados con Cu II, al modificarse la densidad de cargas así como su movilidad.

CONCLUSIONES

Se logró la obtención de un sol transparente y estable (debido a que este permaneció transparente por más de una semana) con una relación molar de alcóxido: H₂O 1:7.6 y alcóxido: solvente 1:32.3.

Las películas obtenidas se observaron uniformes con pequeñas aglomeraciones, mayores en el caso del fotocatalizador dopado. Dentro del espesor de la película se observó una morfología compacta para el catalizador puro, mientras que para el fotocatalizador dopado con 0.5% la mitad del espesor del lado del soporte se observó compacta y la mitad expuesta hacia la superficie presentó mayor espacio entre las partículas, lo cual favorece la actividad debido a que la molécula de tricloroetileno puede difundirse en el fotocatalizador con más facilidad.

Mediante las curvas de análisis termogravimétrico y térmico diferencial en conjunto con los patrones de difracción, se confirmó la formación de la fase cristalina anatasa para todos los fotocatalizadores. También mediante el análisis por DRX y la ecuación de Scherrer, se obtuvo el tamaño de cristalito que fue de 33nm para el TiO₂ puro y dopado con 0.1%, para el fotocatalizador dopado con 0.5% el tamaño de cristalito fue 29nm inclusive menor que la titania pura, pero con el 1% fue de 35nm. Lo anterior se debe a que el porcentaje óptimo de cobre como dopante se encuentra

alrededor del 0.5% en peso y que su interacción estabilizó la fase evitando el crecimiento del cristalito, mientras que a porcentajes mayores el Cu tiene un efecto

negativo incrementando el tamaño de cristalito y disminuyendo su área superficial específica.

De los análisis por microscopía electrónica de barrido se observaron morfologías muy similares en forma de placas de distintos tamaños. Los catalizadores que presentaron más aglomeraciones fueron el puro y el dopado con 0.5%, pero este último mostró rugosidad lo que favorece la actividad fotocatalítica y un área de superficie específica mayor. Esto se puede confirmar con los análisis de fisisorción de nitrógeno debido a que el catalizador que presentó mayor área superficial fue el de 0.5% seguido por el de 0.1%, la titania pura y el modificado con 1%.

A partir de los análisis de fisisorción de nitrógeno también se obtuvo la distribución de tamaño de poro y el volumen de poros, la distribución de poros se mostró un comportamiento bimodal para todos los fotocatalizadores excepto para el dopado con 0.5% de acetato de cobre que presenta un comportamiento casi monomodal, lo cual significa que la distribución de tamaño de poro es más homogénea.

El $\text{TiO}_2/0.5\%$ presentó un volumen mayor de poros y un área superficial más grande comparada con los demás fotocatalizadores, estas propiedades están relacionadas con su actividad y después de realizar las pruebas de degradación de TCE fue éste el que tuvo un mejor desempeño a 70 y 80°C.

A partir de los resultados de la cinética de reacción y la caracterización se infiere que la reacción con el fotocatalizador $\text{TiO}_2/0.5\%$ se da en la superficie y que se favorece la adsorción del agua para la generación de los radicales $\cdot\text{OH}$, así como la adsorción de las moléculas de TCE manteniendo cierta movilidad para que ocurran las reacciones y dejen libres los sitios activos. Con el fotocatalizador dopado al 1% el decremento de la actividad se debe a que las moléculas de agua quedan fuertemente adsorbidas, bloqueando los sitios activos y evitando la formación de radicales hidroxilo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Amama, P.B., K. Itoh, and M. Murabayashi, *Photocatalytic degradation of trichloroethylene in dry and humid atmospheres: role of gas-phase reactions*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004. **217**(1–2): p. 109-115.
2. Benmami, M., K. Chhor, and A.V. Kanaev, *Supported Nanometric Titanium Oxide Sols as a New Efficient Photocatalyst*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(42): p. 19766-19771.
3. Dibble, L. and G. Raupp, *Kinetics of the gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene by near UV illuminated titanium dioxide*. Catalysis Letters, 1990. **4**(4-6): p. 345-354.
4. Hegedüs, M. and A. Dombi, *Comparative study of heterogeneous photocatalytic decomposition of tetrachloroethene and trichloroethene in the gas phase*. Applied Catalysis A: General, 2004. **271**(1–2): p. 177-184.
5. Hewer, T.L.R., et al., *Hybrid photocatalysts for the degradation of trichloroethylene in air*. Catalysis Today, 2009. **143**(3–4): p. 302-308.
6. Pruden, A.L. and D.F. Ollis, *Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water*. Journal of Catalysis, 1983. **82**(2): p. 404-417.
7. Son, H.-S., et al., *Kinetics and mechanism of TNT degradation in TiO₂ photocatalysis*. Chemosphere, 2004. **57**(4): p. 309-317.
8. Lucio-Ortiz, C.J., et al., *La-, Mn- and Fe-doped zirconia catalysts by sol-gel synthesis: TEM characterization, mass-transfer evaluation and kinetic determination in the catalytic combustion of trichloroethylene*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010. **371**(1-3): p. 81-90.
9. De la Rosa, J.R., et al., *Sol-gel synthesis and characterization of novel La, Mn and Fe doped zirconia: Catalytic combustion activity of trichloroethylene*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008 **315**(1-3): p. 147-155.
10. Lucio-Ortiz, C.J., et al., *Synthesis and characterization of Fe doped mesoporous Al₂O₃ by sol-gel method and its use in trichloroethylene combustion*. . Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2011 **58**(2): p. 374-384
11. Linsebigler, A.L., G. Lu, and J.T. Yates, *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*. Chemical Reviews, 1995. **95**(3): p. 735-758.
12. Rodríguez, R.P., *Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A*. 2008, Universidad de Santiago de Compostela.
13. Roberto J. Candal, Sara A. Bilmes, and M.A. Blesa, *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, Capítulo 4 Semiconductores con actividad fotocatalítica*. Editado por Miguel A. Blesa (para CYTED), 2001: p. 79-101.

14. Shi, L. and D. Weng, *Highly active mixed-phase TiO₂ photocatalysts fabricated at low temperature and the correlation between phase composition and photocatalytic activity*. Journal of Environmental Sciences, 2008. **20**(10): p. 1263-1267.
15. Sang Bum Kim, et al., *Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ by Metal Doping for Degradation of VOCs in Air*. J. Ind.Eng. Chem., 2003. **9**: p. 440-446.
16. Ou, H.-H. and S.-L. Lo, *Effect of Pt/Pd-doped TiO₂ on the photocatalytic degradation of trichloroethylene*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007. **275**(1-2): p. 200-205.
17. Young, C., et al., *Photocatalytic oxidation of toluene and trichloroethylene in the gas-phase by metallised (Pt, Ag) titanium dioxide*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **78**(1-2): p. 1-10.
18. Puddu, V., et al., *TiO₂ photocatalyst for indoor air remediation: Influence of crystallinity, crystal phase, and UV radiation intensity on trichloroethylene degradation*. Applied Catalysis B: Environmental 2010. **94**(3-4): p. 211-218.
19. Julián Blanco Gálvez, et al., *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, Capítulo 11 Diseño de reactores para fotocatálisis: evaluación comparativa de las distintas opciones*. Editado por Miguel A. Blesa (para CYTED), 2001: p. 243-266.
20. Amama, P.B., K. Itoh, and M. Murabayashi, *Effect of RuO₂ deposition on the activity of TiO₂ : Photocatalytic oxidation of trichloroethylene in aqueous phase* Denki Kagaku 2004. **9**: p. 4349-4351.
21. Tanimura, T., A. Yoshida, and S. Yamazaki, *Reduced formation of undesirable by-products from photocatalytic degradation of trichloroethylene*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **61**(3-4) p. 346-351.
22. Nishikiori, H., M. Furukawa, and T. Fujii, *Degradation of trichloroethylene using highly adsorptive allophane-TiO₂ nanocomposite*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **102**(3-4): p. 470-474.
23. Blanc, D., et al., *Hard UV-curable organo-mineral coatings for optical applications*. Thin Solid Films, 2006. **515**(3): p. 942-946.
24. Rodríguez Martín, J.M., *Elipsometría espectral y espectroscopías de modulación en aleaciones y superredes semiconductoras*. Universidad Complutense de Madrid, 1991.
25. Jung, H.S., et al., *Mobility Enhanced Photoactivity in Sol-Gel Grown Epitaxial Anatase TiO₂ Films*. Langmuir, 2008. **24**(6): p. 2695-2698.
26. Dale E. Morton, Blaine Johns, and Jeff Hale, *Optical Monitoring of Thin-films Using Spectroscopic Ellipsometry*. Society of Vacuum Coaters, 2002. **505**: p. 856-7188.
27. Ehrstein, J., et al., *Thickness Evaluation for 2nm SiO₂ Films, a Comparison of Ellipsometric, Capacitance-Voltage and HRTEM Measurements*. AIP Conference Proceedings, 2003. **683**(1): p. 331-336.
28. Wehmeyer, J.L., et al., *Dynamic adsorption of albumin on nanostructured TiO₂ thin films*. Materials Science and Engineering: C, 2010. **30**(2): p. 277-282.
29. Ku, Y., C.-M. Ma, and Y.-S. Shen, *Decomposition of gaseous trichloroethylene in a photoreactor with TiO₂-coated nonwoven fiber textile*. Applied Catalysis B: Environmental, 2001. **34**(3): p. 181-190.
30. Jacoby, W.A., et al., *Kinetics of the Oxidation of Trichloroethylene in Air via Heterogeneous Photocatalysis*. Journal of Catalysis, 1995. **157**(1): p. 87-96.

31. Yamazaki-Nishida, S., et al., *Photocatalytic degradation of trichloroethylene in the gas phase using titanium dioxide pellets*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1993. **70**(1): p. 95-99.
32. Kutsuna, S., et al., *Heterogeneous photochemical reactions between volatile chlorinated hydrocarbons (trichloroethene and tetrachloroethene) and titanium dioxide*. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 1993. **27**(4): p. 599-604.
33. Wang, K.-H., H.-H. Tsai, and Y.-H. Hsieh, *The kinetics of photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas phase over TiO₂ supported on glass bead*. Applied Catalysis B: Environmental, 1998. **17**(4): p. 313-320.
34. Dibble, L.A. and G.B. Raupp, *Fluidized-bed photocatalytic oxidation of trichloroethylene in contaminated air streams*. Environmental Science & Technology, 1992. **26**(3): p. 492-495.
35. Peral, J., X. Domènech, and D.F. Ollis, *Heterogeneous Photocatalysis for Purification, Decontamination and Deodorization of Air*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 1997. **70**(2): p. 117-140.
36. Li Puma, G., et al., *Kinetics rate model of the photocatalytic oxidation of trichloroethylene in air over TiO₂ thin films*. Separation and Purification Technology, 2009. **67**(2): p. 226-232.
37. Yu, J., et al., *Fabrication and characterization of Ag-TiO₂ multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **60**(3-4): p. 211-221.
38. Vives, S. and C. Meunier, *Influence of the synthesis route on sol-gel SiO₂-TiO₂ (1:1) xerogels and powders*. Ceramics International, 2008. **34**(1): p. 37-44.
39. Egashira, M., et al., *Temperature programmed desorption study of water adsorbed on metal oxides. 2. Tin oxide surfaces*. The Journal of Physical Chemistry, 1981. **85**(26): p. 4125-4130.
40. Yaghoubi, H., et al., *Nanomechanical Properties of TiO₂ Granular Thin Films*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010. **2**(9): p. 2629-2636.
41. Avci, N., et al., *Characterization of TiO₂ powders and thin films prepared by non-aqueous sol-gel techniques*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2009. **52**(3): p. 424-431.
42. Li, G.L. and G.H. Wang, *Synthesis of nanometer-sized TiO₂ particles by microemulsion method*. NanoStructured Materials, 1999. **11**: p. 663-668.
43. Llano, B., et al., *Síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de óxidos mixtos titanio-silicio*. Scientia et Technica Año XIII, 2007. **36**: p. 319-323.
44. Boréave, A., A. Auroux, and C. Guimon, *Nature and strength of acid sites in HY zeolites: a multitechnical approach*. Microporous Materials, 1997. **11**(5-6): p. 275-291.
45. Erdem, B., et al., *XPS and FTIR Surface Characterization of TiO₂ Particles Used in Polymer Encapsulation*. Langmuir, 2001. **17**: p. 2664-2669.
46. Kang, Y.S. and D.R. Zhang, *Synthesis and characterization of titanium dioxide doped with Sc³⁺ ions*. International Journal of Nanoscience, 2006. **5**: p. 351-357.
47. Kumar, B.N., Y. Anjaneyulu, and V. Himabindu, *Comparative studies of degradation of dye intermediate (H-acid) using TiO₂/UV/H₂O₂ and Photo-Fenton process*. J. Chem. Pharm. Res, 2011. **3**.

48. Ochoa, Y., Y. Ortégón, and J.E.R. Páez, *Synthesis of TiO₂, anatase phase by the sol-gel method: study of the effect of the presence of AcacH in the system*. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia 2010. **52**: p. 29-40.
49. Guzmán, A.M., et al., *Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona*. Rev. Acad. Colomb. Cienc, 2007. **31**: p. 529-536.
50. Chang, J.A., et al., *Morphological and phase evolution of TiO₂ nanocrystals prepared from peroxotitanate complex aqueous solution: Influence of acetic acid*. Journal of Solid State Chemistry, 2009. **182**(4): p. 749-756.
51. Oro, P.P.d., *Desarrollo de materiales basados en TiO₂ mesoestructurado con aplicaciones fotocatalíticas*, in *Departamento de tecnología uímica y ambiental*. 2005, Universidad Rey Juan Carlos.
52. Yu, J.C., et al., *Light-induced super-hydrophilicity and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ thin films*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002. **148**: p. 331-339.
53. Nagaveni, K., et al., *Synthesis and Structure of Nanocrystalline TiO₂ with Lower Band Gap Showing High Photocatalytic Activity*. Langmuir, 2004. **20**: p. 2900-2907.
54. Yamazaki, S., et al., *Effect of thermal treatment on the photocatalytic degradation of ethylene, trichloroethylene, and chloroform*. Research on Chemical Intermediates, 2009. **35**(1): p. 91-101.
55. Nishikiori, H., et al., *Preparation of Cu-doped TiO₂ via refluxing of alkoxide solution and its photocatalytic properties*. Research on Chemical Intermediates, 2011. **38**(2): p. 595-613.
56. Nishikawa, M., Y. Mitani, and Y. Nosaka, *Photocatalytic Reaction Mechanism of Fe(III)-Grafted TiO₂ Studied by Means of ESR Spectroscopy and Chemiluminescence Photometry*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(28): p. 14900-14907.
57. Shahini, S., M. Askari, and S.K. Sadrnezhad, *Gel-sol synthesis and aging effect on highly crystalline anatase nanopowder*. Bull. Mater. Sci, 2011. **34**: p. 1189-1195.
58. Martyanov, I., *Comparative study of TiO₂ particles in powder form and as a thin nanostructured film on quartz*. Journal of Catalysis, 2004. **225**(2): p. 408-416.
59. Li, G., et al., *Role of Surface/Interfacial Cu²⁺ Sites in the Photocatalytic Activity of Coupled CuO-TiO₂ Nanocomposites*. J. Phys. Chem. C, 2008. **112**: p. 19040-19044.
60. Yao, M., et al., *Photocatalytic activities of Ion doped TiO₂ thin films when prepared on different substrates*. Thin Solid Films, 2009. **517**(21): p. 5994-5999.
61. Yang, L., et al., *High Efficient Photocatalytic Degradation of p-Nitrophenol on a Unique Cu₂O/TiO₂ p-n Heterojunction Network Catalyst*. Environ. Sci. Technol., 2010. **44**: p. 7641-7646.
62. Batista, A.P.L., et al., *Preparation of CuO/SiO₂ and photocatalytic activity by degradation of methylene blue*. Environmental Chemistry Letters, 2008. **8**(1): p. 63-67.
63. Rico, V., et al., *Wetting angles and photocatalytic activities of illuminated TiO₂ thin films*. Catalysis Today, 2009. **143**(3-4): p. 347-354.
64. Krýsa, J., et al., *Effect of glass substrate and deposition technique on the properties of sol gel TiO₂ thin films*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2011. **222**(1): p. 81-86.

65. Paz, Y. and A. Heller, *Photo-oxidatively self-cleaning transparent titanium dioxide films on soda lime glass: The deleterious effect of sodium contamination and its prevention*. Journal of Materials Research, 1997. **12**(10): p. 2759-2766.
66. Tai-Hua Xie and J. Lin, *Origin of Photocatalytic Deactivation of TiO₂ Film Coated on Ceramic Substrate*. J. Phys. Chem. C 2007. **111**: p. 9968-9974.
67. Xie, T.-H. and J. Lin, *Origin of Photocatalytic Deactivation of TiO₂ Film Coated on Ceramic Substrate*. J. Phys. Chem. C, 2007. **111**: p. 9968-9974.
68. Hui- Fang Zhuang, et al., *Some Critical Structure Factors of Titanium Oxide Nanotube Array in Its Photocatalytic Activity*. Environ. Sci. Technol, 2007. **41**: p. 4735-4740.
69. Choi, W., et al., *Photocatalytic Degradation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins on TiO₂ Film under UV or Solar Light Irradiation*. Environ. Sci. Technol, 2000. **34**: p. 4810-4815.
70. Jinkai Zhoua, et al., *Photocatalytic decomposition of formic acid under visible light irradiation over V-ion-implanted TiO₂ thin film photocatalysts prepared on quartz substrate by ionized cluster beam (ICB) deposition method*. Catalysis Letters, 2006. **106**: p. 67-70.
71. Zhou, J., et al., *Photocatalytic Decomposition of Formic Acid Under Visible Light Irradiation Over V-ion-implanted TiO₂ Thin Film Photocatalysts Prepared on Quartz Substrate by Ionized Cluster Beam (ICB) Deposition Method*. Catalysis Letters, 2006. **106**(1-2): p. 67-70.
72. Dong, F., et al., *Enhancement of the Visible Light Photocatalytic Activity of C-Doped TiO₂ Nanomaterials Prepared by a Green Synthetic Approach*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(27): p. 13285-13292.
73. Yu, J., et al., *Preparation and photocatalytic activity of multi-modally macro/mesoporous titania*. Research on Chemical Intermediates, 2009. **35**(6-7): p. 653-665.
74. Choi, S.K., et al., *Photocatalytic Comparison of TiO₂ Nanoparticles and Electrospun TiO₂ Nanofibers: Effects of Mesoporosity and Interparticle Charge Transfer*. J. Phys. Chem., 2010: p. 16475-16480.
75. Sreethawong, T. and S. Yoshikawa, *Comparative investigation on photocatalytic hydrogen evolution over Cu-, Pd-, and Au-loaded mesoporous TiO₂ photocatalysts*. Catalysis Communications, 2005. **6**: p. 661-668.
76. Miyake, T. and M. Hanaya, *Carbon-coated material with bimodal pore-size distribution*. Journal of Materials Science 2002. **37**: p. 907-910.
77. Fang, J., et al., *One-Step Synthesis of Bifunctional TiO₂ Catalysts and Their Photocatalytic Activity*. J. Phys. Chem. C 2010. **114**: p. 7940-7948.
78. D. Franta, et al., *Characterization of the boundaries of thin films of TiO₂ by atomic force microscopy and optical methods*. Surf. Interface Anal., 2002. **34**: p. 759-762.
79. Alvarez-Herrero, A., et al., *Ellipsometric characterization and influence of relative humidity on TiO₂ layers optical properties*. Thin Solid Films, 1999. **349**(1-2): p. 212-219.
80. Rao, Y. and S. Chen, *Molecular Composites Comprising TiO₂ and Their Optical Properties*. Macromolecules, 2008. **41**(13): p. 4838-4844.
81. Saleem, M.R., et al., *Thermal properties of TiO₂ films grown by atomic layer deposition*. Thin Solid Films, 2012. **520**(16): p. 5442-5446.
82. Flores, J.C.M., *Análisis por elipsometría espectrosópica de películas de óxido de cobalto sobre sustratos metálicos*. Universidad Autónoma Metropolitana.

83. Tompkins, H.G., E.A. Irene, and Edition, *Handbook of ellipsometry*. William Andrew, 2005.
84. Wang, Z., U. Helmersson, and P.-O. Käll, *Optical properties of anatase TiO₂ thin films prepared by aqueous sol-gel process at low temperature*. *Thin Solid Films*, 2002. **405**(1-2): p. 50-54.
85. C. M. Herzinger, et al., *Ellipsometric determination of optical constants for silicon and thermally grown silicon dioxide via a multi-sample, multi-wavelength, multi-angle investigation*. *Journal of Applied Physics*, 1998. **83**: p. 3323-3336.
86. Herrero, A.Á., *Caracterización elipsométrica de materiales dieléctricos de aplicación en el desarrollo de sensores evanescentes de fibra óptica para el sector aeroespacial*. Universidad Complutense de Madrid, 2002.
87. Catalano, M., et al., *Síntesis de Films y nanopartículas de TiO₂. Caracterización por SEM, DRX, Elipsometría y DLS*. Complementos de Química Inorgánica y Analítica. Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, 2012: p. 1-15.
88. Sun, L. and P. Hou, *Spectroscopic ellipsometry study on e-beam deposited titanium dioxide films*. *Thin Solid Films*, 2004. **455-456**(0): p. 525-529.
89. Francisco, M.S.P. and V.R. Mastelaro, *Inhibition of the Anatase-Rutile Phase Transformation with Addition of CeO₂ to CuO-TiO₂ System: Raman Spectroscopy, X-ray Diffraction, and Textural Studies*. *Chem. Mater*, 2002. **14**.
90. Ma, T.-Y., et al., *Hierarchically Structured Squama-like Cerium-Doped Titania: Synthesis, Photoactivity, and Catalytic CO Oxidation*. *J. Phys. Chem. C* 2009. **113**: p. 16658-16667.