



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS**

**DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

*“DESARROLLO DE UN FOTOCATALIZADOR*

*CON ESTRUCTURA TIPO 3DOM”*

**Trabajo de Tesis para obtener el grado de  
MAESTRIA EN CIENCIA DE MATERIALES**

**QUE PRESENTA:**

José Luis Mendoza Castellanos

**ASESOR:**

Dr. Alfredo Aguilar Elguezabal

**CHIHUAHUA, CHIH**

## INDICE

### Contenido

Tablas .....	3
Figuras .....	3
AGRADECIMIENTOS .....	5
RESUMEN.....	5
ABSTRACT.....	6
INTRODUCCIÓN .....	8
Justificación.....	9
Hipótesis.....	9
Objetivos .....	9
ANTECEDENTES.....	11
Catálisis .....	11
Fotocatálisis.....	12
Fotocatálisis heterogénea.....	13
Dióxido de titanio.....	15
TiO <sub>2</sub> P25 Degussa.....	15
Estructuras Tri-Dimensionales Ordenadas Macroporosas (3-DOM) .....	16
TiO <sub>2</sub> en estructura 3DOM para aplicación en fotocatalisis.....	17
Materiales Geopoliméricos.....	20
Geopolímeros con propiedades fotocatalíticas .....	21
Estrategia de trabajo .....	23
PARTE EXPERIMENTAL .....	25
Metodología para la preparación de látex de polimetil meta acrilato (PMMA).....	26
Metodología para la preparación del geopolímero con TiO <sub>2</sub> (Geo TiO <sub>2</sub> ) .....	26
Síntesis del material Geopolímero-TiO <sub>2</sub> tipo 3DOM (Geo-TiO <sub>2</sub> -3DM).....	27
Metodología para la evaluación de desempeño de fotocatalizadores.....	28
Caracterización del Fotocatalizador .....	28
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	31
Análisis Termogravimétrico - Calorimetría Diferencial de Barrido .....	32
Caracterización por Difracción de Rayos X.....	34
Estudio de Composición Química de Geo-TiO <sub>2</sub> -3DM por EDS .....	40
Propiedades Texturales.....	43
Caracterización por espectroscopía UV-Vis.....	45
Pruebas de degradación.....	47
CONCLUSIONES .....	50
TRABAJO FUTURO.....	51
BIBLIOGRAFÍA.....	52

## **Tablas**

*Tabla 1.-*

*¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.*

*Tabla 4. Resultados de la evaluación fotocatalítica de los materiales en estudio..*

## **Figuras**

*Figura 1.- Esquema del proceso fotocatalítico inducido por absorción de radiación de un semiconductor<sup>(5)</sup>.*

*Figura 2. Termograma del P25 Degussa/Geopolímero con PMMA*

*Figura 3. Líneas base obtenida para las condiciones de análisis en TGA y DSC del TA Instruments, modeloTA Q600.*

*Figura 4. Difractograma de una muestra de geopolímero preparada sin estructura 3DM y sin TiO<sub>2</sub>.*

*Figura 5. TiO<sub>2</sub> con geopolímero (disolución parcial de aluminio) formado en monolito con sus respectivas fases (A-anatasa, R-rutilo y G-geopolímero).*

*Figura 6. TiO<sub>2</sub> con geopolímero (disolución completa de aluminio) formado en monolito con sus respectivas fases (A-anatasa, R-rutilo y G-geopolímero).*

*Figura 7. Geo TiO<sub>2</sub> 3DM calcinado de 25 a 600°C con una rampa de 2°C/min, con un tiempo de permanencia de 3 horas y una rampa inversa de 2°C/min hasta 25°C*

*Figura 8. Muestra en polvo del Geo-TiO<sub>2</sub>-3DM tomada con el equipo MEB de emisión de campo, donde se puede apreciar la estructura macroporosa.*

*Figura 9. Muestra en polvo del Geo-TiO<sub>2</sub>-3DM tomada por medio de MEB de emisión de campo, donde se puede ver los poros con un tamaño aproximado de 200nm.*

*Figura 10. Región analizada para análisis de EDS.*

*Figura 11. Resultado del análisis elemental realizado en la zona identificada Spectrum 5.*

*Figura 12. Espectro 6 de análisis de EDS*

*Figura 13 Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno para la muestra Geo-TiO<sub>2</sub>-3DM*

*Figura 14.*

***¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.***

## **AGRADECIMIENTOS**

Esta tesis ha sido uno de los mejores trabajos de vida, lo cual lleva al final de etapa y el comienzo de otra. En primera instancia quisiera agradecer a mi familia: a mi padre y hermano por su ayuda incondicional y el animo que me dieron para seguir adelante y a mi madre, que aunque no esté presente, su influencia sigue conmigo y porque mucho de lo que soy ahora es por ella.

Darle mi más sincero agradecimiento a mi asesor, el Dr. Alfredo Aguilar Elguezabal por brindarme su apoyo incondicional y estar ahí en cada momento que se necesitó en el año y medio que se realizó este trabajo. Al técnico de laboratorio el Ingeniero Luis de la Torre Sáenz cuyo ayuda fue vital en el desarrollo de esta investigación.

Agradezco el apoyo a todo personal de los laboratorios de rayos X, nanotecnología, catálisis y MEB, que incluyen al Manuel Roman, Ernesto Guerrero, Wilber Antúnez, Karla Campos y Cesar Leyva, siendo su colaboración muy importante para este trabajo. Además, es muy importante agradecer a mis sinodales, el mismo Manuel Román y el Dr. Francisco Espinosa por su crítica constructiva, lo cual permitió mejorar mi trabajo de manera significativa. Al CIMAV por haberme permitido realizar mi investigación dentro de sus instalaciones y por haberme dado la oportunidad de estudiar y al CONACYT, que sin su apoyo económico, esto no hubiera sido posible.

## **RESUMEN**

La investigación de materiales para eliminación de contaminantes en agua y aire por vía fotocatalítica es un tema de gran interés en la comunidad científica. En este trabajo se presentan los avances para sintetizar un fotocatalizador basado en nanopartículas de TiO<sub>2</sub>,

formando una estructura macroporosa, que permita su uso en reactores de lecho fijo sin que el fotocatalizador se pierda por arrastre o lixiviación.

El material utilizado como plantilla consiste en esferas de PMMA (polimetil meta acrilato) con un diámetro promedio de 200 nm. A la plantilla se le adicionó una mezcla de precursores del geopolímero y nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  para rellenar los espacios entre las esferas de PMMA.

Tras la formación del geopolímero, se elimina el PMMA, quedando una estructura inversa a las esferas, con alta macroporosidad y un área superficial superior a los  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , que presenta una actividad equivalente a la de polvo de  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25), pero sin los problemas para su recuperación y reutilización.

La ventaja de este fotocatalizador sobre la síntesis de la estructura tipo 3 DOM hecha por sol-gel es que presenta mejores propiedades mecánicas y solo se utiliza una fracción de  $\text{TiO}_2$ , y un aluminosilicato de sodio como matriz, mientras que en el otro caso se utilizan alcóxidos de titanio, elevando el costo del material.

## **ABSTRACT**

Development of photocatalysts for the elimination of contaminants from air and water is a theme of high interest for scientific community. This work presents the advances on the development of a macroporous photocatalytic structure, based on  $\text{TiO}_2$  nanoparticles,

which allows its use in fixed bed reactors, without losing the photocatalyst by entrainment or leaching.

The material used as a template consists of PMMA (polymethyl methacrylate) spheres with an average diameter of 200 nm. A mixture of geopolymer precursors and TiO<sub>2</sub> nanoparticles was added to the template to fill in the spaces between the PMMA spheres.

After the formation of the geopolymer, the PMMA is eliminated, leaving an inverse structure to the spheres, with high macroporosity and a surface area of more than 100 m<sup>2</sup>/g, which has an activity equivalent to that of TiO<sub>2</sub> powder (Degussa P25), but without the problems for its recovery and reuse.

The advantage of this photocatalyst over the synthesis of the structure type 3 DOM made by sol-gel is that it has better mechanical properties and only a fraction of TiO<sub>2</sub> is used and a sodium aluminosilicate was used as matrix, while conventionally, titanium alkoxides are used, raising the cost of the material.

## INTRODUCCIÓN

### *La importancia de la fotocatalisis y sus aplicaciones*

En la actualidad, la preocupación por el impacto que produce la contaminación ha orientado el interés de múltiples investigadores alrededor del mundo en un mismo sentido de búsqueda, orientada a reducir la contaminación, ya que perjudica el equilibrio del medio ambiente en el que vivimos.

A partir de estas investigaciones, se han generado nuevas propuestas para bajar niveles de contaminación y así lograr reducir el impacto negativo que se ha alcanzado. Hoy en día, las autoridades a cargo han puesto límites en la cantidad de contaminantes que pueden emitirse en efluentes y emisiones, con el fin de minimizar los niveles de contaminación. Entre las diversas propuestas para resolver esta problemática está la tecnología de fotocatalisis como una alternativa potencialmente viable. En este caso, el proceso de fotocatalisis se propone como una opción que, no solo puede utilizarse para reducir la contaminación en el planeta, tanto en agua como en el aire, sino que también puede ofrecer un beneficio económico para la industria ante la posibilidad de reutilización de recursos. (1-2)

Las principales aplicaciones de la fotocatalisis se pueden enumerar como eliminación de contaminantes en efluentes y emisiones, superficies autolimpiables y descontaminantes, hidrólisis del agua para generación de hidrógeno y más recientemente, reducción de CO<sub>2</sub> para producción de compuestos orgánicos. Sin embargo, el desarrollo de alternativas para anclar el fotocatalizador en un soporte con elevada área superficial y que permita el paso de la radiación de luz a la mayor profundidad posible, con el fin de aprovechar el área expuesta de los poros es aún un desafío científico.



## **Justificación**

El uso de  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador en la degradación de contaminantes en fase acuosa es limitado debido a la necesidad de anclar el  $\text{TiO}_2$  en una superficie para su reutilización en sistemas en que se da tratamiento a un flujo continuo de agua o aire contaminado. Ante esta demanda, este trabajo plantea la formación de estructuras tridimensionales tipo 3DOM (3 dimensional ordered macroporous) formadas por un soporte base geopolímero, al que se adicionan nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , con lo que la estructura obtenida tiene alta macroporosidad, con una elevada exposición del  $\text{TiO}_2$  en superficie. Debido a las notables propiedades mecánicas del geopolímero, este material puede ser alternativa con potencial para su utilización en reactores fotocatalíticos de lecho fijo.

## **Hipótesis**

Es posible ensamblar un fotocatalizador con estructura 3DOM utilizando geopolimerización para el desarrollo de la matriz, nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  como componente activo en fotocatálisis, y esferas de PMMA como plantilla para obtener la estructura 3DOM, y este ensamble presentará una actividad fotocatalítica similar a la que se obtiene utilizando directamente las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

## **Objetivos**

Desarrollar un fotocatalizador con estructura macroporosa utilizando geopolímero como matriz para su uso en la degradación fotocatalítica de contaminantes en reactores continuos de lecho fijo.

Como objetivos específicos:

1.- Generar micelas de polimetil(metacrilato) (PMMA) que sean de un tamaño de esfera del orden de 200 nm y establecer la metodología para su secado y uso como plantilla en la formación de la estructura 3DOM.

2.- Desarrollar una formulación de precursores de geopolímero que puedan difundirse entre los huecos que quedan entre las esferas de PMMA.

3.- Definir las condiciones óptimas para el fraguado del geopolímero y  $\text{TiO}_2$ , una vez que se han infiltrado en los huecos de las micelas de PMMA.

4.- Determinar el método mas adecuado para la eliminación del PMMA de la muestra PMMA-geopolímero  $\text{TiO}_2$ .

5.- Caracterizar y medir actividad fotocatalítica de los materiales desarrollados.

## **ANTECEDENTES**

### ***Catálisis***

La palabra catálisis se usa para hablar de fenómenos de diversa naturaleza, pero con algo en común. En todos se halla un agente, el catalizador, cuya influencia respecto al cambio que crea es bastante superior a la de cualquier otro agente que no posea esta cualidad. El significado lo dio Berzelius en 1835 para dar a entender el incremento de la velocidad en las reacciones químicas en presencia de sustancias específicas que en apariencia no tenían ningún cambio. De manera lenta, pero progresivamente se fue dando una explicación de este hecho.

Cuando hablamos de catalizadores sólidos, la superficie catalítica da una vía para poner en marcha la reacción, secuencia que está conformada por una serie de transformaciones químicas, con energías de activación que en suma, son menores que la energía de activación del proceso térmico.

Para este caso, al igual que en un catalizador homogéneo o enzimático, la función de los centros activos consiste en orientar y/o aproximar los reactantes en una forma específica de tal forma que baje la barrera energética que tienen que superar las moléculas y se transformen en productos, y el cambio se realice a una mayor velocidad que en ausencia del catalizador.

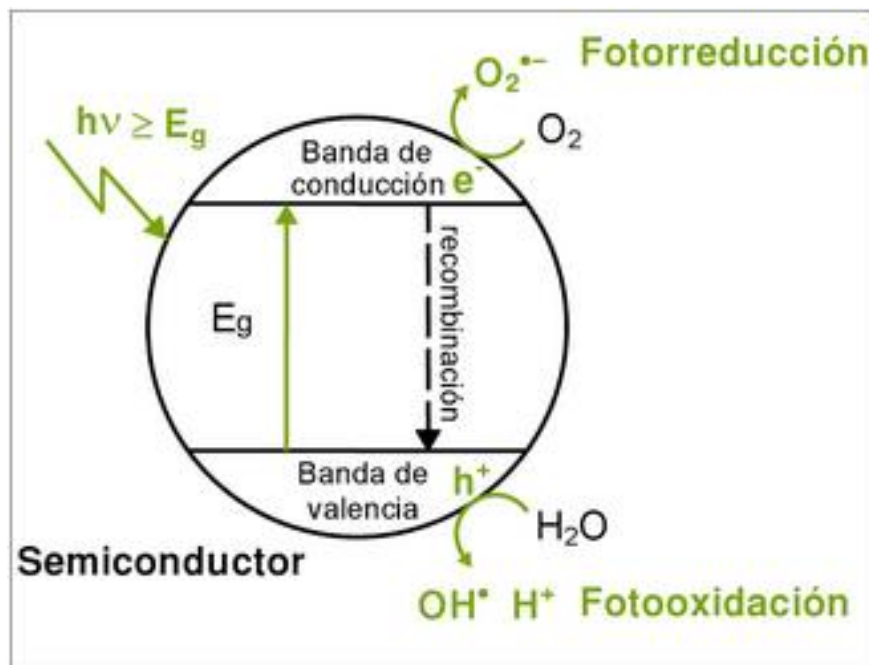
Para que suceda un nuevo evento catalítico es preciso que se realice una secuencia de pasos haciendo que los centros reactivos se vuelvan a regenerar. La posición donde ha ocurrido la reacción debe estar libre para un nuevo evento una vez se haya liberado el producto. La autorregeneración del centro activo es lo que permite la función permanente del catalizador. <sup>(3)</sup>

### ***Fotocatálisis.***

La fotocatalisis consiste en que un semiconductor, el cual es capaz de absorber radiación electromagnética, permite que como consecuencia de la absorción de la radiación, electrones que se encuentran en la banda de valencia, se desplacen a un estado de mayor energía en la banda de conducción. Este electrón en la banda de conducción puede migrar en el material como lo haría un electrón en un compuesto metálico. Simultáneamente, el hueco generado en la banda de valencia, es decir la deficiencia del electrón, también se desplaza en el material.

Puesto que los semiconductores, generalmente son activos con una longitud de onda específica, es importante considerar que la luz solar está compuesta por 52% de radiación infrarroja, (longitud de onda mayor a los 700 nm), 43% de luz visible (400 - 700 nm) y 5% de radiación ultravioleta (longitud de onda menor que 400nm).<sup>(4)</sup> Al considerar el sol como fuente de radiación para utilizar un fotocatalizador en reacciones químicas, es deseable entonces que el fotocatalizador se active con radiación visible.

El par electrón-hueco ( $e^-h^+$ ), una vez que se han formado pueden recombinarse en el material, pero en el caso de alcanzar la superficie del material, inducen reacciones químicas radicáticas con las especies que están en contacto con dicha superficie. El mecanismo se representa en la figura 1, y como puede observarse, en presencia del oxígeno se obtiene un ion reducido que es altamente reactivo al actuar como receptor del electrón generado por incidencia de la radiación. Por otra parte, el hueco toma un electrón de una especie adsorbida, en este caso el agua, para formar un protón y un radical OH que también es altamente reactivo<sup>(5)</sup>.



**Figura 1.-** Esquema del proceso fotocatalítico inducido por absorción de radiación de un semiconductor<sup>(5)</sup>.

**Fotocatálisis heterogénea.**

A través de la fotocatalisis heterogénea es posible inducir una variedad de reacciones: oxidaciones, deshidrogenación, depósito de metales, remoción de gases contaminantes, descontaminación del agua, efecto bactericida, etc. La fotocatalisis heterogénea, al ser utilizada para desinfección o descontaminación, puede ser tratada como una de las nuevas tecnologías avanzadas de oxidación para la purificación del aire y el agua.

El proceso fotocatalítico puede considerarse que consta de 5 pasos independientes:

1. La difusión de reactivos de la fase continua a la superficie del fotocatalizador.
2. Adsorción de los reactivos (al menos uno).

3. Oxidación o reducción de la especie adsorbida por pérdida o ganancia de un electrón desde el fotocatalizador.
4. Desorción del o los productos.
5. Difusión de los productos de la región interfacial a la fase continua. <sup>(6)</sup>

Este último paso es cuando los radicales hidroxilos se generan por las reacciones de oxido-reducción que pasan en la superficie del fotocatalizador por acción de la luz y la formación del par  $e^-h^+$ . En la zona interfacial, entre la solución y el sólido excitado, se llevan a cabo las reacciones de degradación de los contaminantes, sin que el fotocatalizador sufra cambios químicos. El fotocatalizador puede estar en estado de suspensión para incrementar el área de acción o anclado en un soporte para evitar un posible paso de separación, además de poder reutilizar el mismo. El dióxido de titanio comercial Degussa P25, actualmente comercializado como Evonik, es fotocatalizador no soportado más usado por tener una mayor efectividad. <sup>(7)</sup>

Sin importar que se traten de fotorreactores dinámicos, de mezcla o estáticos, se puede ver que la velocidad de reacción es proporcional de manera directa a la cantidad del fotocatalizador cargado en el reactor, hasta un límite, y por arriba de una cantidad de fotocatalizador, la velocidad de reacción se mantiene sin cambios. El límite está ligado a las condiciones de fotorreactor y su geometría y se relaciona con la cantidad de fotocatalizador cuya superficie está expuesta a la incidencia de radiación. Con cantidades mayores de fotocatalizador, ocurre un efecto de filtrado de la radiación, lo cual enmascara la superficie fotoactiva, así que debe utilizarse solo cantidad adecuada de fotocatalizador, favoreciendo la absorción de fotones por parte de toda la superficie disponible.

Cabe mencionar que la absorción de radiación para cada semiconductor es dependiente de su energía, y como se mencionó antes, el salto del electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción se presentará si el fotón incidente tiene la energía mínima para ese cambio de nivel energético. Por ejemplo, para el  $\text{TiO}_2$ , que tiene un band gap (ancho de banda prohibida) de 3.2 eV, se necesita radiación con una longitud de onda no mayor a 387 nm, esto quiere decir que debe ser una longitud de onda cercano al UV. <sup>(6)</sup>

### ***Dióxido de titanio.***

El dióxido de titanio es un óxido alotrópico y presenta diferentes fases cristalinas: rutilo y anatasa, que son tetragonales y brookita, que es romboédrica. Las fases anatasa y rutilo tienen un arreglo  $\text{TiO}_6$ , donde el átomo de titanio está rodeado por 6 átomos de oxígeno, dando forma a un octaedro distorsionado, y su band gap (ancho de banda prohibida) de 3.3 y 3.0 eV respectivamente. La aplicación del  $\text{TiO}_2$  en el área fotocatalítica se debe a su resistencia a la corrosión fotoasistida, y las características de estructura electrónica, el tiempo de vida de los portadores excitados y las posiciones de los bordes de las bandas. <sup>(8)</sup>

### ***TiO<sub>2</sub> P25 Degussa***

El  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 es un fotocatalizador extensamente utilizado por sus altos niveles de actividad en muchos sistemas de reacción fotocatalítica. Actualmente no existe fotocatalizador que muestre actividad tan alta como el  $\text{TiO}_2$  P25, por lo tanto, el  $\text{TiO}_2$  P25 es por defecto el fotocatalizador de referencia; las reacciones del  $\text{TiO}_2$  P25 han sido reportadas en más de 1000 artículos desde 1990. De acuerdo con Ohtani y col.<sup>(9)</sup>, el  $\text{TiO}_2$  P25 está formado por cristales de anatasa y rutilo, y coexisten cristales que presentan proporciones de 80:20 y 70:30 (anatasa:rutilo). En la búsqueda de explicaciones del sobresaliente desempeño del  $\text{TiO}_2$  P25, se ha mencionado que presencia simultánea de

anatasa y rutilo en las partículas del material induce a altos niveles de actividad fotocatalítica, ya que la transferencia electrones fotoexcitados y huecos positivos entre cristalitas de anatasa y rutilo interconectadas pueden mejorar la separación de cargas y por lo tanto la eficiencia de la utilización de los pares electrón-hueco. <sup>(9)</sup>

Los primer trabajo sobre el P25 que correlaciona la estructura del P25 la actividad fotocatalítica fue llevado a cabo por Bickley y col.<sup>(11)</sup>. Posteriormente, Datye y col.<sup>(12)</sup> concluyeron que los cristales simples de anatasa y rutilo existen separados en el P25, sin embargo, no se puede observar una diferencia morfológica entre las partículas de anatasa y rutilo. La clarificación de la morfología de las fases mezcladas sigue siendo de gran importancia para profundizar en el entendimiento de actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub>. <sup>(10-12)</sup>

### ***Estructuras Tri-Dimensionales Macroporosas Ordenadas (3DOM)***

Los materiales macro porosos de orden 3D (3DOM), han despertado el interés en el área de los materiales en años recientes debido a sus características estructurales inusuales, es decir a su estructura con alta macroporosidad interconectada, tamaño extremadamente uniforme y distribuciones periódicas de poros. Estas características estructurales son de mucha importancia en la fabricación de sensores, cristales fotónicos, catálisis, fuentes de poder y otras aplicaciones. El proceso de fabricación más frecuentemente usado para preparar una estructura ordenada es basado en la plantilla del tipo cristal coloidal, que necesita 3 pasos secuenciales. La plantilla de cristal coloidal es fabricada usando látex monodisperso o microesferas de silica. Una vez obtenida la plantilla, una fase matriz o un precursor son infiltrados en los espacios de la plantilla, y finalmente, la plantilla es quitada de manera selectiva quedando una estructura porosa que es inversa a la estructura original de la plantilla.



Entre diversos 3DOM, el que es formado por dióxido de titanio ha ganado una particular atención por sus insólitas propiedades ópticas y electrónicas, alta área superficial y una variedad de usos en la fotocatalisis y celdas solares. El  $\text{TiO}_2$  con estructura 3DOM es elaborado a partir de los alcóxidos de titanio como precursores en sol-gel para la infiltración de estructuras tipo ópalos sintéticos<sup>(13)</sup>. Sin embargo, la estructura 3DOM de dióxido de titanio tiene dificultades asociadas con el orden de formación, esto se puede atribuir a dos razones. Primero, los alcóxidos de titanio son sensibles al aire y a la humedad; por lo tanto, se dificulta la infiltración en la plantilla. La otra razón es el exceso de precursor puede formar capas sobrepuestas sobre el tope de la estructura 3DOM. Dirigiéndonos a esos retos, varios enfoques pueden desarrollarse. Por ejemplo, diluir el precursor en etanol, que puede bajar la viscosidad y mejorar las propiedades húmedas del sol. Pero, esos enfoques pueden requerir múltiples pasos de infiltración a favor de alcanzar una estructura mecánica fuerte.

Holland y col.<sup>(14)</sup>, describen un método de filtración por vacío para la fabricación de plantillas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , y alúmina usando plantillas de látex. A pesar del éxito en la fabricación de ópalos inversos de  $\text{ZrO}_2$  y alúmina, los precursores del  $\text{TiO}_2$  pre-hidrolizan antes de la filtración cuando son expuestos a la atmósfera.

### ***TiO<sub>2</sub> en estructura 3DOM para aplicación en fotocatalisis.***

Existen trabajos en que se han desarrollado estructuras tipo 3DOM para aplicación en fotocatalisis, así J. Jiao y col.<sup>(15)</sup>, reportaron una estructura bien definida de nanopartículas de Au/Pd dispersas de manera homogénea en un soporte 3DOM- $\text{TiO}_2$ . Para la formación de la plantilla se utilizaron nanoesferas de PMMA creando la estructura ordenada por centrifugación. El  $\text{TiO}_2$  se sintetizó por vía sol-gel, que fue depositado en los huecos de la estructura y calcinado a  $600^\circ\text{C}$  por 5 horas para generar la estructura 3DOM.

Usando soluciones con diversas proporciones de los precursores de Au y Pd (1:3, 2:2 y 3:1) y de forma individual, se mezclaron en una solución con el TiO<sub>2</sub> en estructura 3DOM y usando el método GBMR (gas bubbling-assisted membrane reduction), con PVP como agente protector y NaBH<sub>4</sub> como agente reductor se sintetizaron los fotocatalizadores. La actividad fotocatalítica generada se muestra en la siguiente tabla de diferentes muestras.

**Tabla 1.-** Resultados de la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> para la obtención de metano y monóxido de carbono.

Catalizadores	Vel. de formación de CH <sub>4</sub> [μmol/g-h)	Selectividad	
		CO (% mol)	CH <sub>4</sub> (% mol)
P25	1.3	58.06	41.94
3DOM-TiO <sub>2</sub>	1.7	63.04	36.96
Au <sub>4</sub> /3DOM-TiO <sub>2</sub>	5.8	4.92	95.08
Au <sub>3</sub> Pd <sub>1</sub> /3DOM-TiO <sub>2</sub>	18.5	6.09	93.91
Au <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> /3DOM-TiO <sub>2</sub>	16.2	10.00	90.00
Au <sub>1</sub> Pd <sub>3</sub> /3DOM-TiO <sub>2</sub>	14.0	15.66	84.34
Pd <sub>4</sub> /3DOM-TiO <sub>2</sub>	10.1	27.86	72.14

Como puede verse en la tabla 1, ya solo con tener una estructura 3DOM se obtiene un desempeño en la reacción fotocatalítica superior al de TiO<sub>2</sub> P25.

Por otro lado Y. Dong y col.<sup>(16)</sup>, sintetizaron fotocatalizadores de estructura 3DOM de TiO<sub>2</sub> también a partir del método de generar una de cristal coloidal usando el PMMA para generar el soporte, con la diferencia de utilizar nitrógeno como dopante, utilizando urea como fuente de nitrógeno. El fotocatalizador mostró actividad fotocatalítica tanto en luz ultravioleta como en luz visible, debido al contenido de nitrógeno.

En otro trabajo Z. Cai y col.<sup>(13)</sup> utilizaron el método sándwich, el cual consiste en utilizar dos sustratos de sílice y en medio de éstos esferas de poliestireno con tamaños de

esfera de 170 a 1100 nm, que fueron preparadas por método de polimerización por emulsión. Esta estructura fue sumergida en una solución de preparación sol-gel de dióxido de titanio (isopropoxido de titanio, ácido trifluoroacético y ácido clorhídrico) para desarrollar una estructura 3DOM de dióxido de titanio de poros abiertos, ordenada y con relativa uniformidad. La estructura de 3DOM de  $\text{TiO}_2$  mostró una avanzada actividad en la fotodegradación de ácido benzoico, y de acuerdo con los autores, el resultado es debido al paso de luz a través de la estructura mesoporosa del fotocatalizador y la gran área superficial.

Utilizando también el método coloidal, S. Li y col.<sup>(17)</sup>, hicieron una estructura 3DOM de  $\text{TiO}_2$  y otra de  $\text{Gd/TiO}_2$ . Éste último fotocatalizador fue preparado haciendo una solución de HCl, ácido acético y etanol, que después fue mezclado con otra solución de tetrabutoxido de titanio y etanol, manejando el dopado 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0 % de galio. La solución fue depositada en una plantilla de cristal coloidal preparado con esferas de poliestireno. El 3DOM  $\text{Gd/TiO}_2$  fue evaluado como fotocatalizador obteniéndose buenos resultados tanto bajo luz UV como luz visible.

M. Zalfanim y col.<sup>(18)</sup>, sintetizaron una película de  $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$  en estructura 3DOM de  $\text{TiO}_2$  de manera exitosa. Una solución de  $\text{Bi(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  fue utilizada para formar  $\text{BiVO}_4$  sobre estructuras 3DOM de  $\text{TiO}_2$ , el cual se elaboró usando el método de cristal coloidal para síntesis a partir de una plantilla de esferas de poliestireno, el  $\text{TiO}_2$  formado por vía sol-gel infiltrando, el precursor para que cubrir los huecos de las esferas. La posterior calcinación dio lugar a la formación de la estructura 3DOM de  $\text{TiO}_2$ . Como resultado se aumentó la absorción en la región visible de este fotocatalizador, además de que su actividad fotocatalítica fue significativa empleando luz visible.

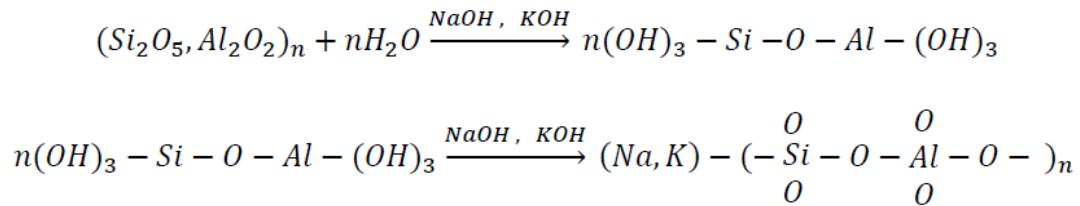
Como puede verse de la revisión, es posible tener estructura 3DOM con propiedades fotocatalíticas, sin embargo las técnicas de obtención aun son procedimientos que, a escala de laboratorio y para validar el concepto son interesantes, sin embargo debido al costo de emplear síntesis por sol-gel, la posibilidad de su uso a escala industrial se limita. Por esta razón es atractivo buscar alternativas que permitan obtener fotocatalizadores con estructuras tipo 3DOM, utilizando una matriz con buenas propiedades mecánicas, estabilidad química y un método de síntesis mas práctico. Una posible alternativa para el desarrollo de una matriz de bajo costo y con propiedades mecánicas aceptables para el desarrollo de un material con estructura tipo 3DOM es el uso de geopolímeros.

### ***Materiales Geopoliméricos***

La geopolimerización es una reacción química para la obtención de aluminosilicatos con estructura tipo cemento, en medio fuertemente alcalino y a temperatura baja, con lo cual se evita el uso de una etapa de calcinación a 1400 °C y con ello emisión de una tonelada de CO<sub>2</sub> por cada tonelada de cemento.

En la geopolimerización, los precursores de silicio y aluminio, que pueden ser arcillas o residuos industriales con alto contenido de sílice y aluminio, se ponen en contacto con una solución alcalina. Tras la disolución del aluminio y silicio, da lugar la formación de cadenas poliméricas de los iones aluminatos y silicatos, formando unidades llamadas sialatos de forma tetraédrica. La estructura de las cadenas poliméricas es función de la relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La densificación y desarrollo de la microestructura del geopolímero es la etapa final del proceso, que lleva al endurecimiento del material.

El proceso propuesto por Davidovits para la geopolimerización utilizando como activador NaOH o KOH, es el siguiente: <sup>(20)</sup>



En función de la proporción de reactivos, es posible hacer diseñar las características del producto final, siendo posible estructura fundamentalmente reticuladas en forma tridimensional o bidimensional.

### ***Geopolímeros con propiedades fotocatalíticas***

Un gran número de materiales para la construcción como el vidrio para ventanas, losetas cerámicas, materiales basados en cemento, y ladrillos, han sido utilizados para soportar fotocatalizadores para aplicaciones ambientales como la purificación del aire y fabricación de superficies autolimpiables. En caso de los materiales basados en cemento, las nanopartículas de dióxido de titanio, han sido agregadas en forma de polvo y como suspensión. Sin embargo, la combinación de materiales basados en cemento y TiO<sub>2</sub> en sus distintas formas, tanto en polvo como en suspensión, sufren de baja actividad fotocatalítica, poca resistencia al desgaste y posible corrosión de los materiales basados en cemento.

El uso de geopolímeros como soporte de fotocatalizadores es una opción atractiva al considerar las ventajas de los geopolímeros sobre el cemento. Al utilizar al geopolímero como soporte, se tienen las mismas aplicaciones que al utilizar el cemento, tal como recubrimientos de paredes para edificios, túneles, pisos, así como ladrillos, bloques y fachaletas. Así las superficies tendrían capacidad autolimpiante y/o capacidad para reducir la contaminación como lo son del monóxido de carbono, NO<sub>x</sub>, y compuestos orgánicos volátiles.

L. Chen y col. <sup>(21)</sup> sintetizaron películas de TiO<sub>2</sub> soportadas sobre sustratos de geopolímero, utilizando impregnación por inmersión en sol-gel. Como resultado del estudio se logró obtener películas libres de fracturas con actividad fotocatalítica (evaluada por degradación de azul de metileno). Las mejores propiedades se obtuvieron por aplicación de tres capas, generando un material mesoporoso que con un tratamiento de 600 °C mantiene estructura cristalina anatasa.

A. Strini y col. <sup>(22)</sup> estudiaron geopolímeros preparados a partir de metacaolinita, ceniza volante, así como metacaolinita y siloxanos en forma de espuma, la adición de TiO<sub>2</sub> fue en todos los casos del 3 % en peso. Los mejores resultados se obtuvieron para el compuesto fotocatalizador-geopolímero sintetizado a partir de la ceniza volante, llevando el curado a 60 °C. En este trabajo la actividad fotocatalítica se midió por degradación de NO<sub>x</sub>.

Syamsidar y col. <sup>(23)</sup> sintetizaron también geopolímeros utilizando ceniza volante y metacaolinita como precursores del geopolímero, y evaluaron su funcionalidad como materiales auto-limpiables. Desde el punto de vista de propiedades mecánicas del material, se encontró que con 10 % de carga de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se tienen los mejores resultados. La prueba de evaluación como material autolimpiante es limitada y solo se valida la propiedad por inmersión en una suspensión de arcilla roja y observación de la no-retención de las partículas de arcilla en la superficie.

En otra investigación, Zheng y col. <sup>(24)</sup> estudiaron el uso de materiales geopoliméricos como soporte de TiO<sub>2</sub>. El procedimiento consistió en preparar monolitos con diferentes fuentes de aluminosilicatos y una vez obtenido el soporte, impregnar con una solución

precursora del  $\text{TiO}_2$ . Una vez aplicada por sol gel la cubiera de  $\text{TiO}_2$  las piezas se calcinaron a diversas temperaturas y se caracterizaron las propiedades mecánicas de las piezas, así como las fases cristalinas obtenidas en la película de  $\text{TiO}_2$ . En función de la temperatura de calcinación las fases obtenidas con una combinación de anatasa y rutilo, predominando anatasa a tratamientos de baja temperatura y el rutilo en tratamientos de alta temperatura. En el artículo se concluye que el geopolímero es un buen soporte del  $\text{TiO}_2$ , aunque no se determina su actividad fotocatalítica.

Partiendo de la información antes mencionada, se puede concluir que es factible utilizar la geopolimerización para obtener un soporte de fotocatalizador.

### ***Estrategia de trabajo***

En base a la revisión bibliográfica, se propone lo siguiente:

Generar un fotocatalizador de  $\text{TiO}_2$  con una estructura 3DOM, que, a diferencia de lo reportado en la literatura científica tenga una matriz geopolimérica, con el fin de obtener un material con propiedades mecánicas superiores a las que se pueden obtener con una matriz hecha solo con  $\text{TiO}_2$  con el método convencional de sol-gel y ventajas en el costo de preparación.

Para la síntesis se pretende utilizar el  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, que consiste en nanopartículas con un diámetro de 30 nm y que es el fotocatalizador de referencia en el campo de la fotocatalisis.

La plantilla se formará utilizando un látex de polimetilmetacrilato, para lo que se sintetizará con micelas de un tamaño promedio de 200 nm, puesto que un tamaño menor

llevaría a problemas de difusión de las esferas de  $\text{TiO}_2$  que serán utilizadas para dar la propiedad fotocatalítica al material.

El diseño del método de síntesis debe considerar que es necesario tener un fluido que pueda infiltrarse en la plantilla, por lo que la forma convencional de preparación del geopolímero no es adecuada, ya que se requiere de caolinita, ceniza volante o de otras fuentes de aluminio y silicio que consisten en material compuesto de partículas cuyo tamaño es al menos micrométrico.

Por lo anterior, después de ensayos preliminares se decidió utilizar para la síntesis del geopolímero hidróxido de aluminio, metasilicato de sodio y nanopartículas de sílice, además de las nanopartículas de titanio.

El producto final debe tener una estructura macroporosa con huecos de diámetro del orden de 200 nm, dejados por las esferas de PMMA removidas durante la calcinación, con propiedades mecánicas adecuadas para su potencial uso en reactores continuos de lecho fijo.



## PARTE EXPERIMENTAL

Para la síntesis del fotocatalizador se utilizaron los siguientes materiales

- P25 (Dióxido de titanio). NANOSHEL 85/15 anatasa/rutilo, 99.9 %, 20 nm diámetro
- Agua desionizada.
- Metil metacrilato. Across, 99% en peso.
- Persulfato de amonio. Sigma Aldrich, 98% en peso.
- Dodecil Sulfato de sodio. Acros, 85% en peso.
- Aceite de silicón reciclado
- 4-Clorofenol. Acros 99% en peso.
- Al (OH)<sub>3</sub>. J.T. Baker, 98.5% en peso.
- Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Aldrich, SiO<sub>2</sub>, 50-53% en peso.

Los equipos utilizados fueron los siguientes

- Equipo para reflujo.
- Celdas de cuarzo de 10 mm para Espectrómetro UV-visible.
- Espectrómetro UV-visible Thermo Scientific Evolution 220
- Equipo de Difracción de Rayos X Bruker D8 Advance
- TGA SDT Q600 TA Instrument con crisol de alúmina
- JEOL JSM-7401 Field Emission SEM
- Hitachi SU3500 SEM

### ***Metodología para la preparación de látex de polimetil meta acrilato (PMMA)***

1. Se montó el equipo para la síntesis del PMMA: refrigerante, matraz de 3 bocas, Flecha de vidrio con propela de teflón, manguera para transporte de nitrógeno, agitador con motor, durante el montaje.
2. Una vez montado el equipo, se adicionó por una de las bocas 0.022 gr de dodecil sulfato de sodio (SDS) disueltos en 90 ml de agua desionizada, después se agregó 26.63 ml de metil meta acrilato (MMA) y se puso en marcha el agitador y se mantuvo durante la síntesis.
3. Se colocaron los tapones en el puerto de adición de reactivos y en el extremo del refrigerante para evitar la entrada de oxígeno al sistema, por el puerto de adición de reactivos se introdujo un flujo de nitrógeno para generar un ambiente libre de oxígeno, para lo cual se abrió la válvula, permitiendo el flujo de nitrógeno.
4. La reacción se mantuvo a 70 °C, mediante un baño de temperatura controlada. Una vez alcanzada la temperatura, se agregaron 0.04 gr de persulfato de amonio disueltos en 10 ml de agua desionizada con una jeringa, a través del tapón donde está conectado la manguera del tanque de nitrógeno. La reacción se mantiene por un tiempo de 4 horas y posteriormente se deposita en un recipiente de vidrio.

### ***Metodología para la preparación del geopolímero con $TiO_2$ (Geo $TiO_2$ )***

1. Se mezcló 10 ml de agua destilada con 1 gr de  $Al(OH)_3$  y un 1 ml de una solución de  $Na(OH)$  10M hasta que se homogenizó con agitador magnético (un tiempo de 5 minutos).

2. Se mezcló 5 gr de una solución de silicato de sodio al 65% w/w con la solución previamente hecha hasta que homogenizó (un tiempo de 10 minutos).
3. Se agregó 1 gr de P25 (dióxido de titanio 70% anatasa-30% rutilo) hasta que homogenizó.
4. La suspensión obtenida se pasa a una caja Petri de vidrio y se deja a condiciones ambientales para dar lugar a la formación del monolito por un tiempo de 24 horas.

#### ***Síntesis del material Geopolímero-TiO<sub>2</sub> tipo 3DOM (Geo-TiO<sub>2</sub>-3DM)***

1. Se colocaron 15 ml del látex de PMMA en un tubo de ensaye y el material se centrifugó a 4400 rpm durante un tiempo de 15 minutos.
2. Por decantación se retiró el agua sobrenadante y el tubo de ensaye se colocó en una estufa para secado a 60°C.
3. Posteriormente, se vertió la suspensión del geopolímero sobre el PMMA seco y el material se centrifugó durante 15 minutos a 4400 rpm.
4. Se decantó el agua existente sobre la pasta y posteriormente el material se transfirió a una caja Petri de vidrio, tras lo cual se puso en estufa para secado a 60 °C.
5. En una etapa final, la muestra se transfirió de la caja Petri a un crisol para dar un tratamiento de calcinación consistente en elevar la temperatura desde la temperatura ambiente hasta 600 °C utilizando una rampa de calentamiento de 2

°C/min y permaneció por tiempo de 3 horas a dicha temperatura para asegurarse de la eliminación total de compuestos orgánicos.

### ***Metodología para la evaluación de desempeño de fotocatalizadores.***

1. Se ensambló el equipo de para degradación por luz ultravioleta, el cual incluye una lámpara UV y un soporte.
2. Para la evaluación de la actividad fotocatalítica se depositaron 0.05 gr del P25 y P25 3DOM en dos vasos de precipitado de 10 ml, a cada uno se le agregaron 5 ml de una solución de clorofenol a 100 ppm. Como referencia se colocó la solución de clorofenol sin fotocatalizador en un recipiente equivalente.
3. Estos 3 recipientes de reacción fueron colocados bajo la luz de la lámpara UV para dar inicio al estudio de la actividad fotocatalítica.
4. El seguimiento a la reacción fue durante tres horas, y se determinó el avance de la reacción cada hora, utilizando Espectroscopía UV-Vis como técnica para determinar la concentración de clorofenol.

### ***Caracterización del Fotocatalizador***

#### **Análisis Termogravimétrico - Calorimetría Diferencial de Barrido**

Para encontrar la temperatura de calcinación adecuada no solo para la degradación del PMMA si no para la eliminación del carbono presente en la muestra después de la degradación del PMMA, después de la formación de la estructura Geo-TiO<sub>2</sub>-3DM, se utilizó un TGA de la marca TA Instruments, modeloTA Q600. El análisis se realizó calentando la muestra en un depósito de alúmina desde la temperatura ambiente hasta 800°C, usando una rampa de 10 °C por minuto.

### Estudio por Difracción de rayos X

La identificación de las fases formadas en el Geo-TiO<sub>2</sub>-3DM y la estructura del TiO<sub>2</sub> se realizó por medio de difracción de rayos X, para lo cual se utilizó un difractómetro PANalytical Bruker D8 advance. Las condiciones de análisis fueron un barrido de 20 a 80° en ángulo 2θ y un paso de 0.05 grados, con un tiempo de 1 segundo por paso.

### Espectroscopía UV/vis

La caracterización de los materiales para la obtención de la banda de energía prohibida se realizó por reflectancia difusa utilizando un espectrómetro UV Visible modelo Evolution 220 Thermo, equipado con una esfera de integración. El análisis se realizó en el intervalo de 190 a 1100 nm de longitud de onda .

### Estudio por Microscopía Electrónica

Usando Hitachi SU3500 SEM se analizó la muestra por medio de un análisis EDS (energy dispersive spectroscopy) para conocer la composición elemental de la muestra Geo-TiO<sub>2</sub>-3DM.

Empleando un JEOL JSM-7401 Field Emission SEM se tomaron micrografías para observar con mayor definición la superficie de la muestra.

### Análisis de propiedades texturales

Se utilizó el equipo Autosorb-1c de la marca Quantachrome para el estudio de las propiedades texturales del material. Para el análisis se determinó el área superficial por el método BET, utilizando N<sub>2</sub> para la fisisorción.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Antes de obtener los resultados que se presentan en este trabajo, fue necesario realizar una extensa experimentación hasta alcanzar cada uno de los objetivos específicos antes mencionados. Inicialmente se sintetizó la estructura 3DOM de  $\text{TiO}_2$  utilizando las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, las cuales se dispersaron un agua adicionando un compuesto químico para interconectar las partículas. La suspensión fue introducida en una estructura de PMMA ordenada utilizando el método de vacío. Así se elaboraron varias muestras para posteriormente calcinarse en una mufla a  $500^\circ\text{C}$  por 3 horas con una rampa de  $2^\circ\text{C}$  por minuto. El resultado fue un material sin propiedades mecánicas aceptables.

Aunque una alternativa era la formación de una estructura utilizando el método de sol-gel, como se puede apreciar de la revisión bibliográfica, ese método ya está ampliamente reportado y tiene las desventajas de alto costo. Entonces se consideró utilizar la geopolimerización, tomando en cuenta que es un método para obtener materiales con excelentes propiedades mecánicas y con estabilidad química. A la matriz de geopolímero se incorporaron las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en la preparación de la suspensión precursora del geopolímero.

Como primer intento para integrar en una suspensión los elementos requeridos para la geopolimerización, se planteó el uso de nanopartículas de alúmina y de sílice alúmina. Tras múltiples pruebas de síntesis, se determinó que la velocidad de formación del geopolímero es lenta, con lo que la formación de un material sólido con integridad mecánica aceptable para su manejo, se obtenía en un tiempo no menor a tres días. La limitación en la velocidad de formación seguramente es consecuencia de que es necesaria la disolución de la

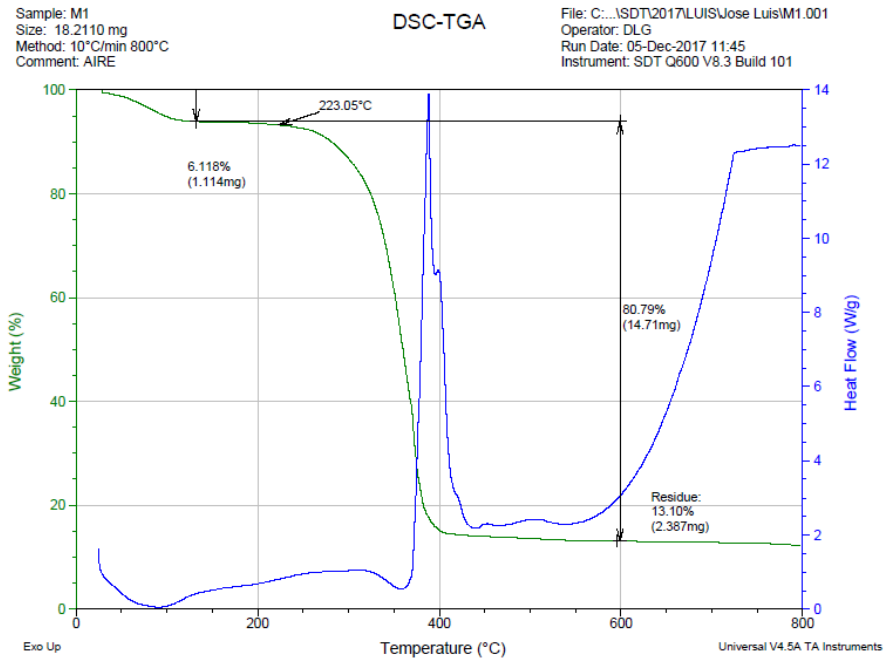
alúmina y la sílice para dar lugar a la formación del geopolímero, y aunque se parte de materiales nanométricos, esa velocidad limita la velocidad global del proceso.

Finalmente, se decidió utilizar hidróxido de aluminio considerando que su disolución sería mas rápida. Como fuente de silicio al silicato de sodio ya que es un líquido de baja viscosidad. La solución de hidróxido de sodio para alcanzar el pH básico que se requiere en la formación del geopolímero. En estas condiciones, se forma una estructura sólida que propiedades mecánicas aceptables para su manejo en la evaluación fotocatalítica. Inicialmente se utilizó un tiempo de calcinación de una hora, sin embargo probablemente a la estructura porosa, se tuvieron problemas de difusión de aire y la estructura quedaba de color negro como consecuencia de carbono dejado por la degradación del PMMA. El problema se solventó aumentando la temperatura de calcinación hasta 600 °C y un dando tiempo de calcinación de 3 horas para la eliminación del carbono.

#### ***Análisis Termogravimétrico - Calorimetría Diferencial de Barrido***

El material obtenido una vez que se ha infiltrado la mezcla de precursores del geopolímero en la plantilla de PMMA fue analizado por análisis termogravimétrico para determinar la temperatura adecuada de calcinación, y validar la composición cuantitativa del producto final.





*Figura 2. Termograma del P25 Degussa/Geopolímero con PMMA*

Como puede verse en la Figura 2, aproximadamente queda un 6 % de agua libre en el material, alrededor de un 80 % de orgánico, quedando del orden de 13 % de geopolímero con TiO<sub>2</sub>. Considerando que el agua proviene de la formulación del geopolímero, la proporción de agua/precursores del geopolímero se mantuvo del orden de 0.6 durante el fraguado. La elevación en la línea del DSC, después de los 550°C es producto de la línea base en el análisis, como se muestra en la figura 3, y que corresponde a un barrido en las mismas condiciones, pero sin poner una muestra.

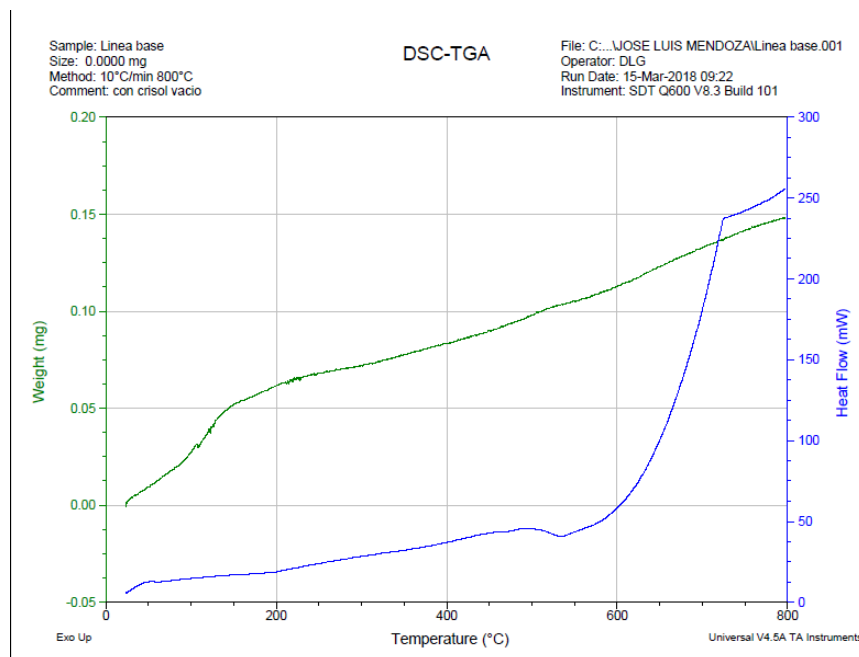


Figura 3. Líneas base obtenida para las condiciones de análisis en TGA y DSC del TA Instruments, modeloTA Q600.

### ***Caracterización por Difracción de Rayos X.***

Con el fin de estudiar las fases obtenidas tras la síntesis del material geopolimérico, los materiales fueron caracterizados por DRX. La figura 4 presenta el difractograma de una muestra de geopolímero sintetizado con las fuentes de aluminio y silicio utilizadas en el desarrollo del material 3DM. Como puede observarse, la identificación obtenida corresponde a un aluminosilicato de sodio. Las figuras 5 y 6 presentan el análisis obtenido de dos muestras de geopolímero que contienen  $\text{TiO}_2$ , pero que no tienen la estructura 3DM y como puede verse, además de las señales identificadas como aluminosilicatos, el material geopolimérico preparado sin conformar en estructura 3DM muestran señales características del  $\text{TiO}_2$  que contiene las fases anatasa y rutilo.

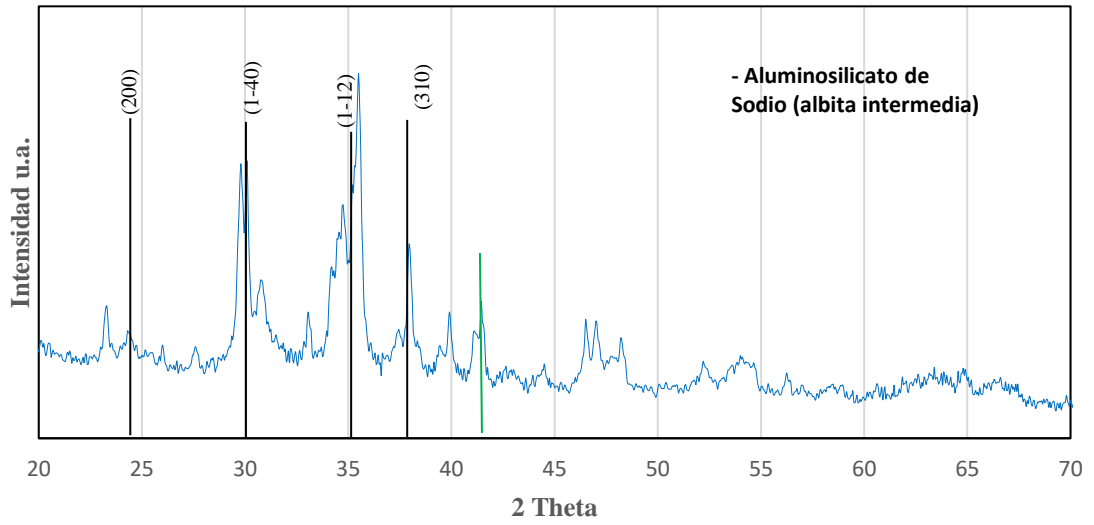


Figura 4. Muestra de geopolímero preparada sin estructura 3DM y sin  $TiO_2$ .

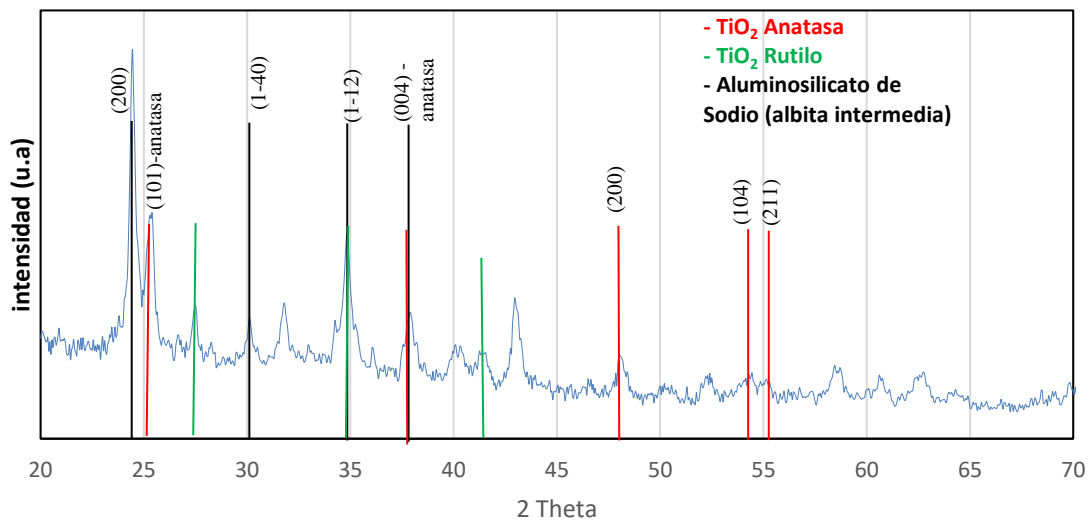


Figura 5.  $TiO_2$  con geopolímero (disolución parcial de aluminio en la síntesis) formado en monolito con sus respectivas fases

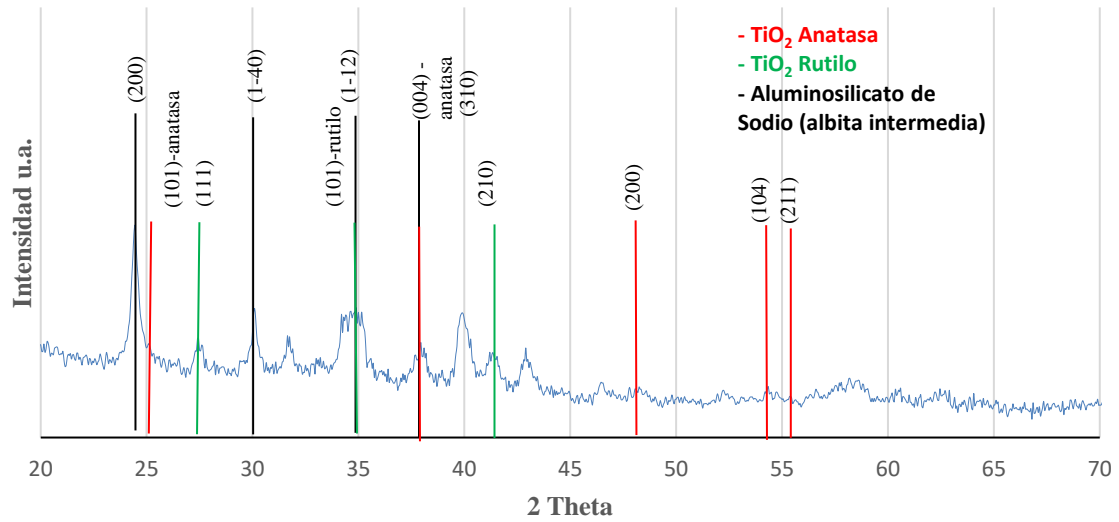


Figura 6.  $\text{TiO}_2$  con geopolímero (disolución completa de aluminio en la síntesis) formado en monolito con sus respectivas fases

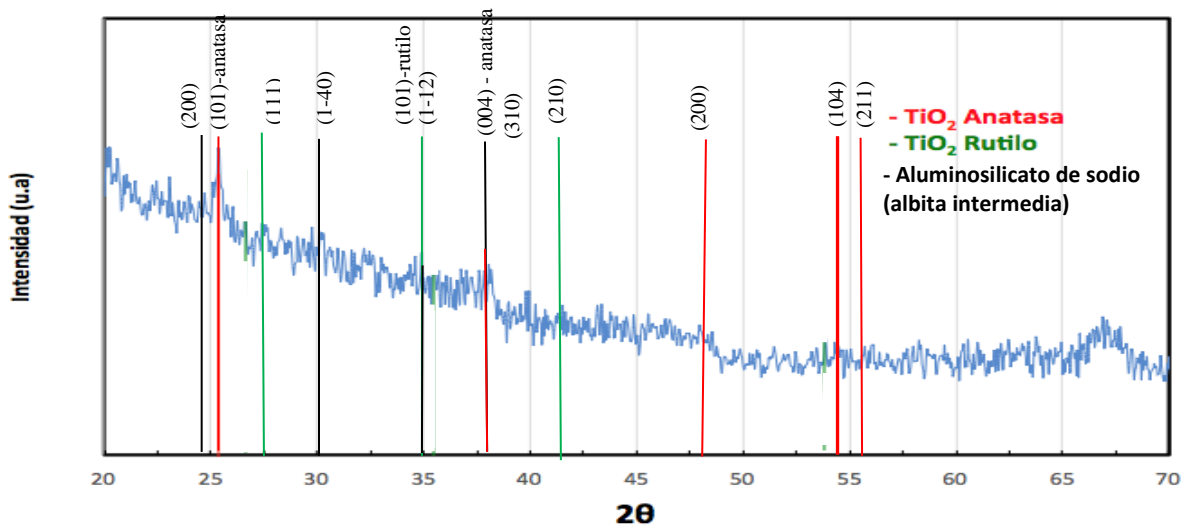
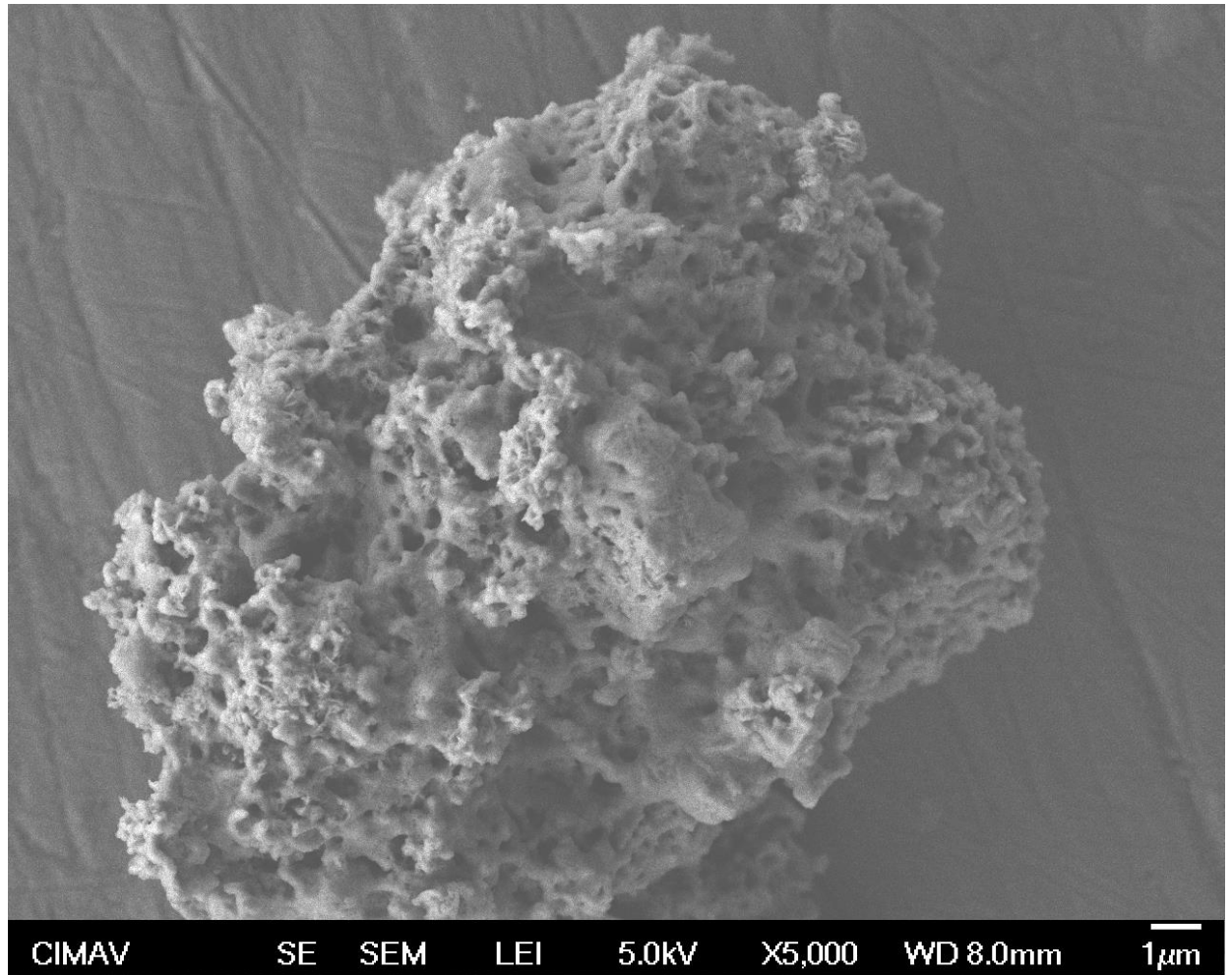


Figura 7. Geo  $\text{TiO}_2$  3DM calcinado de 25 a 600°C con una rampa de 2°C/min, con un tiempo de permanencia de 3 horas y una rampa inversa de 2°C/min hasta 25°C

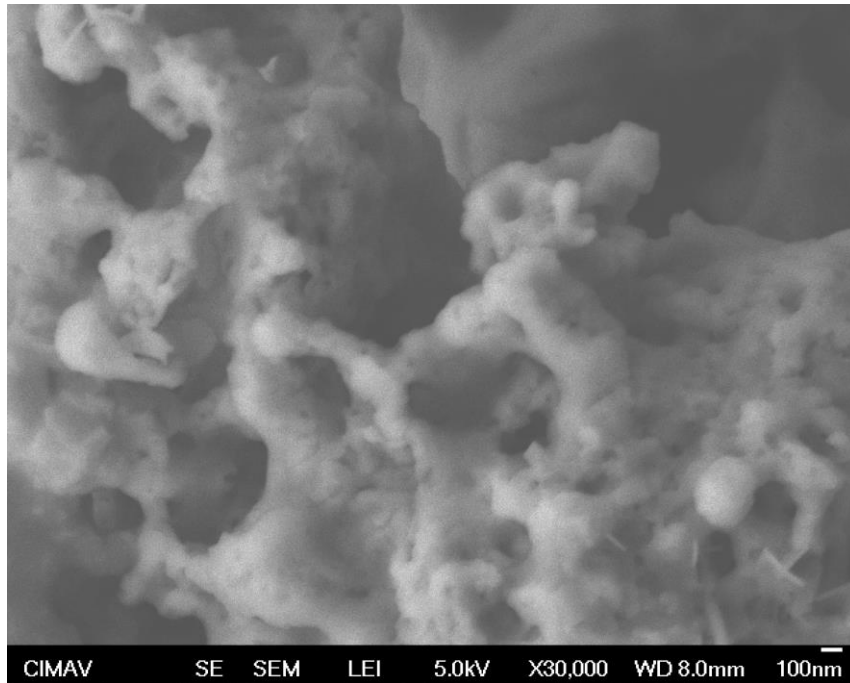
En la figura 7 se muestra el geopolímero ahora si con estructura 3DM y una vez que ha sido calcinado a 600 °C. En el difractograma se aprecian las señales correspondientes al  $\text{TiO}_2$ , sin embargo a diferencia de los difractogramas anteriores, no se observan las claras señales de la fase de aluminosilicato de sodio. Esto se debe a que para tener un sistema con la suficiente fluidez para hacer que fluya el precursor del geopolímero al interior de la plantilla de látex, el hidróxido de aluminio está parcialmente disuelto en la mezcla de reactivos, así que la formación del geopolímero se realiza a una velocidad menor en comparación a cuando el precursor de aluminio está totalmente disuelto. A pesar de la ausencia de las señales del aluminosilicato de sodio, el compuesto obtenido tiene una integridad mecánica aceptable para su utilización como fotocatalizador sin que se presenten problemas de lixiviación o pulverización.

### ***Estudio de Geo-TiO<sub>2</sub>-3DM por Microscopía Electrónica de Barrido***

La figura 8 muestra una partícula del material Geo-TiO<sub>2</sub>-3DM, y como puede observarse se obtuvo una estructura macroporosa. La partícula completa tiene una apariencia de esponja, con lo que el material presentará facilidad para la difusión de moléculas a través de la red macroporosa. En la figura 9, se puede apreciar que el tamaño de los poros, aunque irregulares, muestra un tamaño aproximado de diámetro de 200 nm, lo cual corresponde al diámetro de las esferas de PMMA que fueron utilizadas como plantilla. Durante la calcinación, las esferas debieron en principio colapsar y posteriormente quemarse y salir de la estructura cerámica como CO<sub>2</sub>, dejando huecos interconectados, tal como puede apreciarse en la figura mencionada.



*Figura 8. Muestra en polvo del Geo-TiO<sub>2</sub>-3DM tomada con el equipo MEB de emisión de campo, donde se puede apreciar la estructura macroporosa.*



*Figura 9. Muestra en polvo del Geo-TiO<sub>2</sub>-3DM tomada por medio de MEB de emisión de campo, donde se puede ver los poros con un tamaño aproximado de 200nm.*

Como puede observarse en la figura 9, algunas de las paredes tienen un espesor de 100 nm, y existen zonas del orden de 200 nm. Considerando que las partículas de TiO<sub>2</sub> utilizadas tienen un diámetro promedio de 30 nm, es muy probable que la mayoría de las partículas de TiO<sub>2</sub> incorporadas en la formulación del geopolímero tengan al menos una fracción de superficie expuesta, es decir accesible para actuar durante la reacción fotocatalítica.

#### ***Estudio de Composición Química de Geo-TiO<sub>2</sub>-3DM por EDS***

La figura 10 muestra la imagen de la muestra que fue analizada por ésta técnica para determinar la proporción de elementos en la muestra Geo-TiO<sub>2</sub>-3DM, las zonas marcadas 5



y 6 corresponden a los resultados que se presentan en las figura 8 y 9. De acuerdo con los resultados obtenidos por EDS se tiene un 9.6 % de carbono, lo cual corresponde al residuo de la calcinación del PMMA. Además, no existen diferencias significativas entre las dos zonas analizadas, lo que indica homogeneidad, al menos en la partícula analizada.

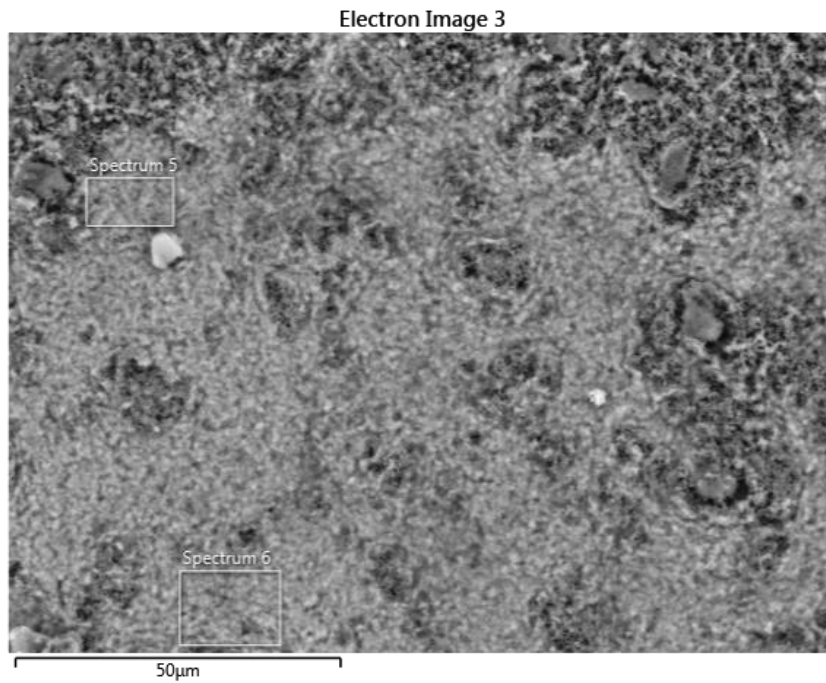


Figura 10. Región analizada para análisis de EDS.

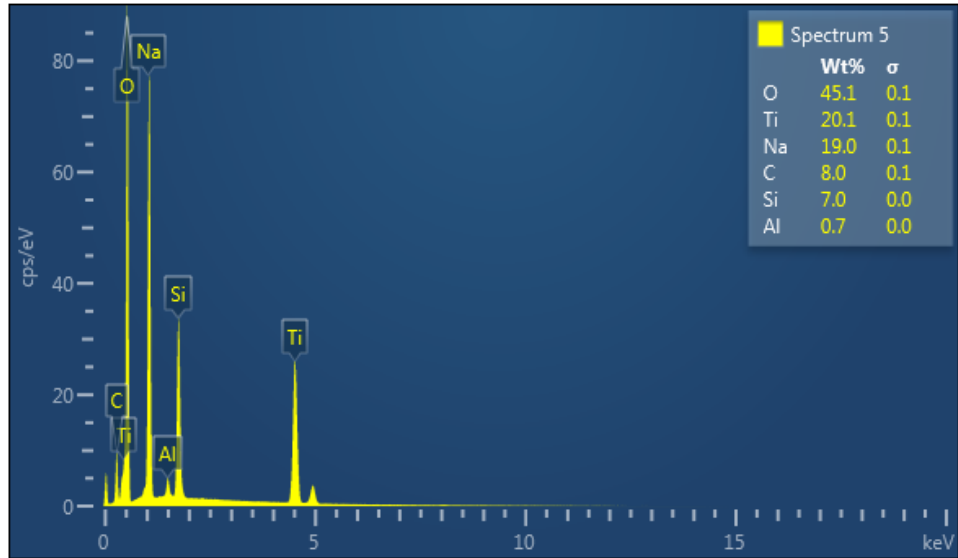


Figura 11. Resultado del análisis elemental realizado en la zona identificada Spectrum 5.

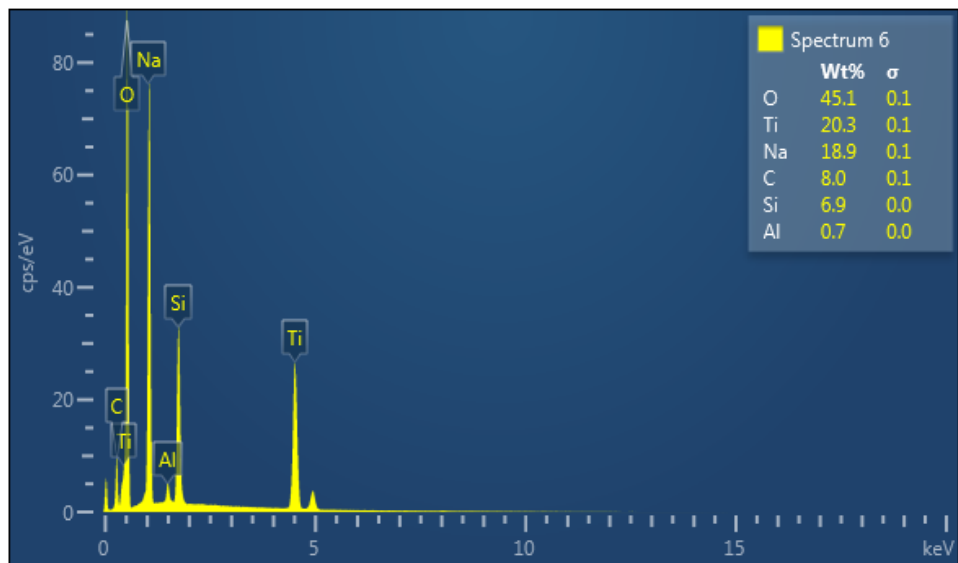


Figura 12. Espectro 6 de análisis de EDS elemental realizado en la zona identificada Spectrum 6.

La siguiente tabla presenta una comparación de la composición de acuerdo a la proporción de reactivos utilizada y lo obtenido por EDS, sin considerar el contenido de carbono.

**Tabla 2.- Comparación de la composición de la muestra Geo-TiO<sub>2</sub>-3DM en base a su formulación y al análisis por EDS.**

Óxido en Muestra	De acuerdo a formulación (% en peso)	Zona 5 (% en peso)	Zona 6 (% en peso)
SiO <sub>2</sub>	23.7	19.9	19.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.0	1.8	1.8
Na <sub>2</sub> O	30.0	33.9	33.9
TiO <sub>2</sub>	27.6	44.5	44.5

La comparación entre la composición teórica y la composición encontrada indica una deficiencia en el contenido de alúmina, lo cual puede deberse a una segregación del hidróxido de aluminio durante la infiltración del material en la plantilla de PMMA. Durante la síntesis del material se observó que la disolución del hidróxido de aluminio es un paso lento, lo cual puede explicar lo mostrado en la tabla 2, puesto que pudieran quedar partículas no solubilizadas distribuidas en la estructura del geopolímero, como es el caso de las partículas de TiO<sub>2</sub>.

***Propiedades Texturales.***

Con el fin de determinar el área disponible en el material sintetizado, se realizó la medición del área superficial por medio de adsorción de nitrógeno. La figura 10 muestra la isoterma obtenida en el análisis y como puede verse, se trata de un material con aparente baja porosidad, ya que para p/p<sub>0</sub> igual a 0.5, el volumen de adsorción es de menos de 60

mL/g y por ejemplo, para una zeolita microporosa el valor es superior a 150 mL/g, para un material mesoporoso como la MCM-41 el valor del nitrógeno adsorbido es superior a 450 mL/g. Esta técnica permite cuantificar porosidad hasta poros del orden de 50 nm, por lo que no es de esperar que la estructura que tiene canales formados por la remoción del PMMA con diámetro de 200 nm se vea reflejada en las isothermas. En materiales como el Kit-6, con poros del orden de 8 a 10 nm la subida que se observa en cantidad adsorbida de nitrógeno está entre 0.7 a 0.8 de  $p/p_0$ , por lo que la adsorción de nitrógeno en cantidades significativas estaría por encima del límite de  $p/p_0$  igual a 1 que presenta la figura 10.

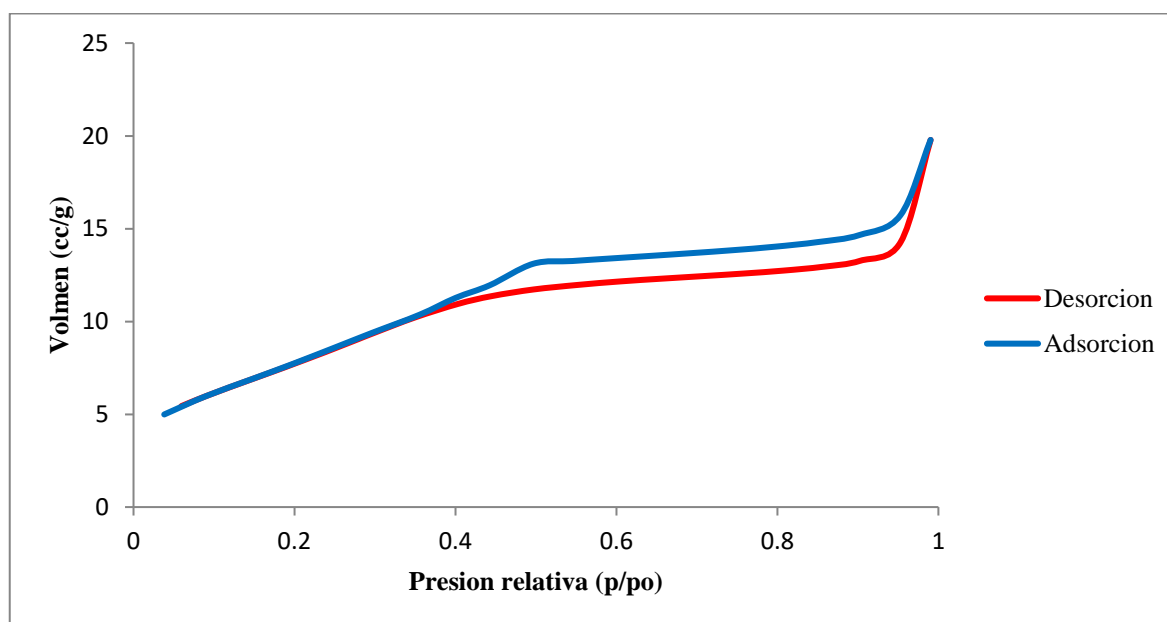


Figura 13 Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno para la muestra  $Geo-TiO_2-3DM$

En la tabla 3 se presenta el resultado del área superficial del material  $Geo-TiO_2-3DM$  y otros materiales base  $TiO_2$ , y como puede apreciarse, el resultado obtenido por el método desarrollado en este trabajo es superior por más del doble para el mejor de los resultados. La explicación a este resultado deberá ser que el material  $Geo-TiO_2-3DM$  tiene un espesor de

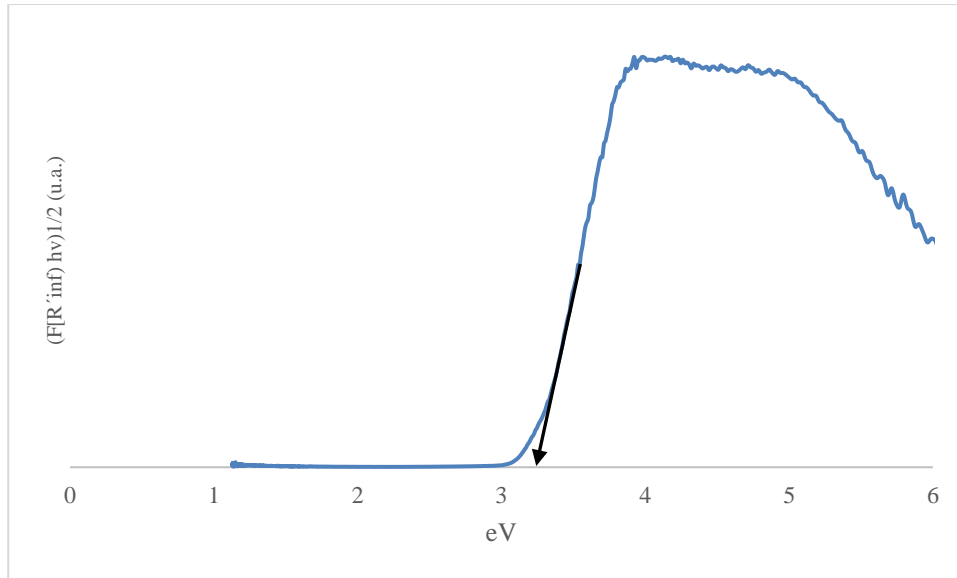
pared menor al que presentan los otros materiales, lo que lleva a una mayor superficie por unidad de masa del material.

**Tabla 3.- Comparación del área superficial de la muestra Geo-TiO<sub>2</sub>-3DM y otros materiales 3DOM reportados en la bibliografía.**

	Fotocatalizador con estructura macroporosa				
	Geo-TiO <sub>2</sub> -3DM	3DOM TiO <sub>2</sub> <sup>20</sup>	3DOM TiO <sub>2</sub> <sup>22</sup>	0.04 BiVO <sub>4</sub> /3DOM TiO <sub>2</sub> <sup>23</sup>	CeO <sub>2</sub> /3DOM TiO <sub>2</sub> <sup>19</sup>
Área BET (m <sup>2</sup> /g)	134	58	58	25	61

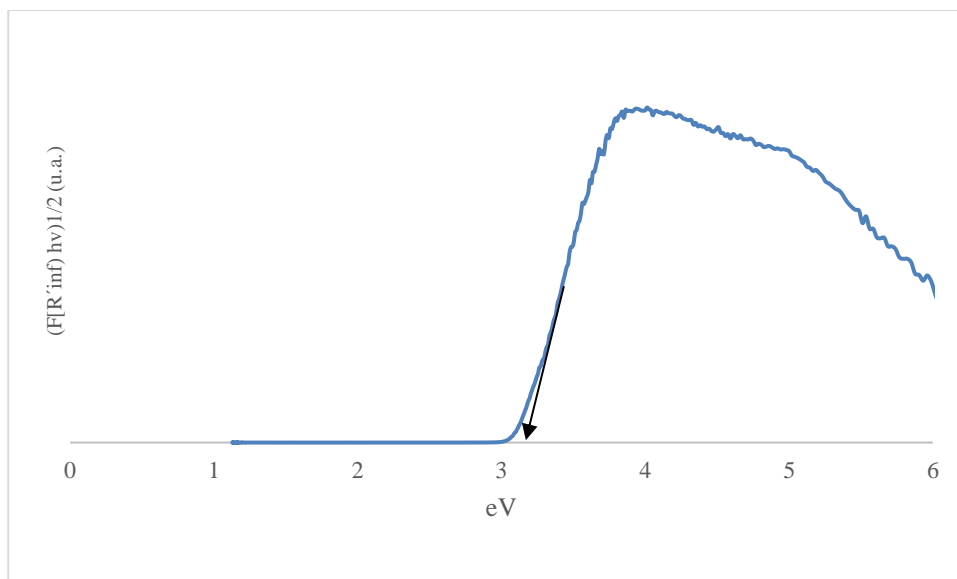
**Caracterización por espectroscopía UV-Vis.**

Uno de los parámetros fundamentales en la caracterización de Fotocatalizadores es la determinación del espectro de absorción de radiación, ya que a partir del espectro es posible determinar el valor de la energía de radiación necesaria para formar el par electrón-hueco que da lugar al fenómeno fotocatalítico. La figura 10 muestra como referencia el espectro obtenido para absorción de radiación del TiO<sub>2</sub> utilizado en la formulación de Geo TiO<sub>2</sub> 3DM. Como puede observarse la absorción inicia alrededor de 3 eV, lo cual concuerda con lo reportado por la literatura especializada en el tema<sup>(25)</sup>.



*Figura 14. Espectro de absorción de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> utilizadas en la formulación del material con estructura macroporosa.*

Por otra parte, el espectro obtenido del material Geo-TiO<sub>2</sub> 3DM (figura 14) no muestra diferencias significativas en cuanto a la absorción de radiación, lo que indica que a pesar del tratamiento térmico no hubo un cambio de fases en las nanopartículas del TiO<sub>2</sub> utilizado, puesto que si hubiera tenido lugar la transformación de anatasa a rutilo, se hubiera apreciado un desplazamiento de la absorción hacia la radiación visible <sup>(26)</sup>.



*¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.*

### ***Pruebas de degradación.***

Con el fin de verificar que con la estructura 3DM desarrollada se mantiene la actividad fotocatalítica del  $TiO_2$  y que éste se encuentra disponible en la superficie para ejercer su capacidad de degradación de compuestos orgánicos, se midió la velocidad de degradación de clorofenol, un compuesto orgánico difícil de eliminar en corrientes acuosas, sobre todo porque está en baja concentración y las tecnologías convencionales para tratamiento de agua residual aún están limitadas para su eliminación. A continuación se presentan los resultados de tres pruebas, lo cual es representativo de las evaluaciones que se realizaron durante todo el desarrollo del material.

La medición de actividad se realizó con los siguientes parámetros: Cantidad de fotocatalizador, 0.05 g, y en cada evaluación se utilizaron tres reactores con las muestras

Geo-TiO<sub>2</sub> 3DM, TiO<sub>2</sub> P25, y reactor sin fotocatalizador, solo con la solución de clorofenol.

En cada caso el volumen fue 5 mL de solución con una concentración de clorofenol de 100 ppm, el seguimiento a la conversión de clorofenol se realizó con muestreos cada hora.

**Tabla 4.** Resultados de la evaluación fotocatalítica de los materiales en estudio..

Tiempo de la Evaluación (horas)	Concentración de clorofenol (ppm)								
	Geo TiO <sub>2</sub> 3DM			TiO <sub>2</sub> P25			Blanco sin fotocatalizador		
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
Inicio	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1 hora	87.3	85.4	96.3	97.6	92.0	93.2	100	100	100
2 horas	79.0	72.71	84.3	65.6	71.6	72.7	100	100	100
3 horas	71.3	65.65	78.2	63.4	56.0	63.8	100	100	100

Tiempo de la Evaluación (horas)	Velocidad de reacción en la degradación del clorofenol (mmol/hr por gr de TiO <sub>2</sub> )								
	Geo TiO <sub>2</sub> 3DM			TiO <sub>2</sub> P25			Blanco		
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
Inicio	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1 hora	6.5863E-06	7.5716E-06	1.919E-06	3.734E-07	1.245E-06	1.058E-06	0	0	0
2 horas	4.3044E-06	6.5811E-06	6.223E-06	4.979E-06	3.174E-06	3.189E-06	0	0	0
3 horas	3.9933E-06	3.6614E-06	3.163E-06	3.423E-07	2.427E-06	1.385E-06	0	0	0

La evaluación fotocatalítica valida que el material Geo TiO<sub>2</sub> 3DM puede degradar el clorofenol de manera significativa apenas por debajo con que lo realiza el TiO<sub>2</sub> P25, además de hacerlo con una mayor velocidad, debido al aprovechamiento una mayor área expuesta



del P25. Este resultado es atractivo al considerar que la fracción de  $\text{TiO}_2$  en el material Geo- $\text{TiO}_2$  3DM es del orden de 30 %.

Durante la evaluación fotocatalítica también se validó el hecho de que el material Geo  $\text{TiO}_2$  3DM no se suspende en la solución y queda en el fondo del reactor, a diferencia de lo que pasa con el fotocatalizador  $\text{TiO}_2$  P25.

## CONCLUSIONES

Se logró desarrollar un fotocatalizador con estructura macroporosa (3DM) utilizando una matriz geopolimérica y nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

Aunque el material desarrollado no tiene una estructura porosa ordenada del tipo 3DOM, al utilizar una plantilla de esferas de PMMA, los huecos que permanecen después de eliminar por calcinación a la plantilla dejan una estructura con macroporosidad interconectada.

A diferencia de lo reportado en la literatura científica del tema, este proceso no utiliza el método sol-gel, que es un método que requiere reactivos de alto costo, y se basa en geopolimerización en presencia de partículas de  $\text{TiO}_2$ .

La síntesis del geopolímero con disolución parcial del aluminio es la ideal para la preparación del geopolímero, debido que la solución geopolimérica puede introducirse entre los espacios dejados por las nanoesferas de PMMA, además de tener excelentes propiedades mecánicas y estabilidad térmica.

Durante la eliminación de la plantilla de PMMA se calcinó el material a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  durante tres horas, y la actividad fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$  no se vio afectada por el tratamiento, lo que sugiere que la matriz utilizada da estabilidad al  $\text{TiO}_2$ .

Este material ofrece la posibilidad de su uso en reactores continuos, sin pérdida por lixiviación del fotocatalizador.

Puede considerarse que la contribución científica y tecnológica de este trabajo consiste en proponer un material con base en geopolímeros, con propiedades mecánicas adecuadas para su uso como fotocatalizador al ser incorporada nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y que presenta una elevada actividad fotocatalítica a pesar de estar en forma de monolito.

## **TRABAJO FUTURO**

Los principales retos aún por resolver de este desarrollo son:

- Dar homogeneidad a la composición química de la estructura 3DM.
- Evaluar propiedades mecánicas para su optimización
- Evaluar la efectividad del fotocatalizador en función del espesor de las piezas o monolitos producidos.
- Evaluar su reutilización en reacciones de degradación y/o método para regeneración en caso de agotamiento.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1.- M. Jahurul Islam, D. Amaranatha Reddy, R. Ma, Y. Kim, T. K. Kim.  
Reduced-graphene-oxide-wrapped BiOI-AgI heterostructured nanocomposite as a high-performance photocatalyst for dye degradation under solar light irradiation.  
*Solid State Sciences (2016) 61 32-39*
- 2.- R. P. Rodriguez.  
Eliminación fotocatalítica de H<sub>2</sub>S en aire mediante TiO<sub>2</sub> soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A.  
*Editorial CIEMAT. (2009) Pag. 19-20*
- 3.- A. Romero-Salvador.  
Catalizadores y procesos catalíticos.  
*Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales(2004) Págs. 13-16*
- 4.- A. Nikokavoura, C. Trapalis.  
Alternative photocatalysts to TiO<sub>2</sub> for the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>.  
*Applied Surface Science (2017), Volume 391, Part B, 1, Pages 149-174*
- 5.- D. Kanakaraju, S. Ravichandar, Y. Chin-Lim  
Combined effects of adsorption and photocatalysis by hybrid TiO<sub>2</sub>/ZnO-calcium alginate beads for the removal of copper.  
*J. Environ. Sci. (2017), Volume 55, Pages 214-223*
- 6.- J. M. Herrmann  
Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea.  
*Solar Safe Water (2005), capítulo 10 págs. 153-170*
- 7.- G. M. Hincapié-Mejía, D. Ocampo, G. M. Restrepo, J. M. Marín  
Fotocatalisis Heterogénea y Foto-Fenton Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel.  
*Información Tecnológica (2011) Vol. 22 N° 2 pags 33-42.*
- 8.- A. Mamoine, S. camero, S. Blanco.  
Caracterización del óxido de titanio obtenido mediante el tratamiento térmico y anodizado electroquímico.  
*Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V. (2015), Vol. 30, N° 1, pp. 189-200,*
- 9.- B Ohtani, O.O.Prieto-Mahaney, D.LiR.Abe.  
What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test.  
*J. of Photochem. and Photobiol. (2010), A: Chem. Vol. 216, Pages 179-182*
- 10.- T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura.  
Morphology of a TiO<sub>2</sub> Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases.

*Journal of Catalysis (2001), Volume 203, Pages 82-86*

- 11.- R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley<sup>§</sup>.  
A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts.  
*Journal of Solid State Chemistry (1991) Vol 92, Pages 178-190*
- 12.- A.K. Datye, G. Riegel, J. R. Bolton, M. Huang, M. R. Prairie.  
Microstructural characterization of a fumed titanium dioxide photocatalyst.  
*Journal of Solid State Chemistry (1995), Vol 115, 236-239*
13. – Z. Cai, J. Teng, Z. Xiong, Y. Li, Q. Li, X. Lu, and X. S. Zhao  
Fabrication of TiO<sub>2</sub> Binary Inverse Opals without Overlayers via the Sandwich-Vacuum Infiltration of Precursor.  
*J Langmuir (2011) 27, 5157–5164*
- 14.- B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein  
Synthesis of macroporous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids.  
*Science (1998) 281, 538–540.*
- 15.- J. Jiao, Y. Wei, Y. Zhao, Z. Zhao, A. Duan, J. Liu, Y. Pang, J. Li, G. Jiang, Y. Wang.  
3DOM-TiO<sub>2</sub> catalysts for photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> High efficient separation of photogenerated charge carriers.  
*Applied Catalysis B: Environmental (2017), Volume 209, 15, Pages 228-239.*
- 16.- Y. Dong, Y. Wang, T. Cai, L. Kou, G. Yang, Z. Yan.  
Preparation and nitrogen-doping of three-dimensionally ordered macroporous TiO<sub>2</sub> with enhanced photocatalytic activity.  
*Ceramics International (2014), Volume 40, Issue 7, Part B, Pages 11213-11219*
- 17.- S. Li, C. Du, D. Zhao, H. Liu, Y. Wang.  
Synthesis of three-dimensional ordered macroporous TiO<sub>2</sub>, Gd/TiO<sub>2</sub> and their photocatalytic activity.  
*J Porous Mater (2014), 21:939–945*
- 18.- M. Zalfanim, B. van der Schueren, Zhi-Yi Hu, J. C. Rooke, R. Bourguiga, M. Wu, Y. Li, G. Van Tendeloo and Bao-Lian Su  
Novel 3DOM BiVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites for highly enhanced photocatalytic activity.  
*J. Mater. Chem. A (2015), 3, 21244*
- 19.- J. Jiao, Y. Wei, Z. Zhao, J. Liu, J. Li, A. Duan, and G. Jiang  
Photocatalysts of 3D Ordered Macroporous TiO<sub>2</sub>-Supported CeO<sub>2</sub> Nanolayers: Design, Preparation, and Their Catalytic Performances for the Reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O under Simulated Solar Irradiation  
*Ind. Eng. Chem. Res. (2014), 53, 17345–17354*

20. - A. Villamor-Lora.  
Geopolímeros sintetizados a partir de distintos materiales residuales. Activación alcalina de cenizas de cascarilla de arroz. *Universidad de Sevilla. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental (2016)*
21. – L. Chen, K. Zheng, Y. Liu.  
Geopolymer-supported photocatalytic TiO<sub>2</sub> film: Preparation and characterization. *Construction and Building Materials (2017) 151, pp 63-70*
- 22.- A. Strini, G. Roviello, Laura Ricciotti, C. Ferone, F. Messina, L. Schiavi, D. Corsaro, R. Cioffi.  
TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalytic Geopolymers for Nitric Oxide Degradation. *Materials (2016) 9, 513*
- 23.- D. Syamsidar, Nurfadilla, Subaer  
The properties of Nano TiO<sub>2</sub>-Geopolymer composite as material for functional surface application  
*Matec Web of Conferences (2017) 97, 01013*
- 24.- K. Zheng L. Chen, M. Gbozee.  
Thermal stability of geopolymers used as supporting materials for TiO<sub>2</sub> film coating through sol-gel process: Feasibility and improvement  
*Construction and Building Materials (2016) 125, 1114–1126*
- 25.- T. Siva Rao, T.A. Segne, T. Susmitha, K.A. Balaram, C. Subrahmanyam, Photocatalytic Degradation of Dichlorvos in Visible Light by-Nanocatalyst.  
*Adv. in Mater. Sci. & Eng. (2012), Vol. (2012) Art. ID 168780 9 pages.*
- 26.- J. Yan, G. Wu, N. Guan, L. Li, Z. Li, X. Cao.  
Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>: anatase versus rutile.  
*Physical Chemistry Chemical Physics (2013), 15(26), 10978-10988.*