



Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

**RELACIÓN ENTRE LAS PROPIEDADES
TEXTURALES DE LOS RECUBRIMIENTOS DE
TiO₂ CON LA DEGRADACIÓN
FOTOCATALITICA DE ÁCIDOS GRASOS**

Tesis que para obtener el grado de:

MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta:

DORA ANDREA CRUZ RODRIGUEZ

Director de tesis:

DRA. VIRGINIA COLLINS MARTÍNEZ

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a todas las personas que formaron parte de este proyecto, muy en especial a:

Mis papas por todo su apoyo, amor y esfuerzos realizados a lo largo de todo este tiempo para hoy en día ver una meta más cumplida en mi camino.

Mi hermano por su ejemplo, apoyo y cariño, por estar siempre a mi lado.

Mi familia por estar siempre a mi lado, por la confianza y apoyo.

Mi novio por estar siempre a mi lado, por su cariño y apoyo en todo este tiempo.

A mis compañeros y amigos por las experiencias compartidas en este tiempo.

A la *Dra . Virginia Hidolina Collins Martínez* y su equipo de trabajo por su disposición y apoyo en lo necesario para la realización de este trabajo.

A los técnicos *Jesús Salinas, Enrique Torres, Luis de la Torre, Karla Campos, Wilber Antunez, Pedro Piza Iván Templeton y Luis Lozoya* por su apoyo en la realización de los análisis.

A los técnicos del taller de CIMAV por su disposición en la realización de los sistemas utilizados.

A CONACYT por su apoyo en la realización de este trabajo.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	2
CONTENIDO.....	3
RESUMEN	5
1 INTRODUCCIÓN	9
1.1 <u>Procesos de oxidación avanzada (POA)</u>	12
1.2 <u>Mecanismo de la fotocatalisis</u>	14
1.3 <u>TiO₂ como fotocatalizador</u>	16
1.4 <u>Síntesis de TiO₂</u>	19
1.5 <u>Justificación</u>	25
1.6 <u>Hipótesis</u>	26
1.7 <u>OBJETIVOS</u>	26
1.7.1 <u>Objetivo general</u>	26
1.7.2 <u>Objetivos particulares</u>	26
2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	27
2.1 <u>Síntesis de las soluciones de TiO₂</u>	27
2.2 <u>Preparación del sustrato</u>	30
3 CARACTERIZACIÓN.....	31
3.1 <u>Difracción de rayos X</u>	31
3.2 <u>Microscopia electrónica de barrido</u>	32
3.3 <u>Fisorción de nitrógeno</u>	34
3.4 <u>Análisis de adsorción y desorción de agua</u>	36
3.5 <u>Reflectancia Difusa</u>	39
3.6 <u>Espectroscopia Raman</u>	40
4 RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	42
4.1 <u>Difracción de rayos X (DRX)</u>	42
4.2 <u>Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)</u>	45
4.3 <u>Fisorción de Nitrógeno</u>	53
4.4 <u>Capacidad de adsorción y desorción</u>	55
4.5 <u>Reflectancia Difusa</u>	57
4.6 <u>Evaluación de los materiales</u>	58

5	CONCLUSIONES	61
6	TRABAJO A FUTURO	62
7	REFERENCIAS	63

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Propiedades físicas de los ácidos orgánicos.....	10
Tabla 2: Clasificación de los procesos de oxidación avanzada.....	12
Tabla 3: Valores de energía prohibida para diversos semiconductores.....	16
Tabla 4: Grupos alcoxi comúnmente utilizados en síntesis Sol-Gel.....	21
Tabla 5: Tamaño de cristal de los recubrimientos sintetizados.....	45
Tabla 6: Análisis de EDS del sustrato y recubrimientos.....	50
Tabla 7: Área superficial de los materiales sintetizados.....	54
Tabla 8: Datos de adsorción y desorción.....	56
Tabla 9: Capacidad de deshidroxilación /hidroxilación.....	57
Tabla 10: Valores de banda prohibida (E_g) de los materiales sintetizados..	58
Tabla 11: Degradación del ácido butírico y la capacidad de deshidroxilación /hidroxilación del material.....	60

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismo de la degradación del ácido butírico por fotocátalisis	12
Figura 2: Estructuras cristalinas de TiO ₂ obtenidas del programa Powder Cell de: a) Anatasa y b) Rutilo.....	18
Figura 3: Diagrama de lavado y secado del sustrato	30
Figura 4: Diagrama de recubrimiento del sustrato.	30
Figura 5: Tipos de isothermas e histéresis según la clasificación de IUPAC .	35
Figura 6: Proceso de adsorción e hidroxilación del TiO ₂	38
Figura 7: Comparación de la solución SH, A) antes de calcinación,	42
B) después de calcinación.	42
Figura 8: Difractograma de las soluciones antes del tratamiento térmico A) SVM1 y SVM2 en las cuales se observa la fase Anatasa y	43
B) solución ETH la cual se observa amorfa	43
Figura 9: Difractograma de los materiales sintetizados, después del tratamiento térmico de 450°C	44
Figura 16: Mapeo de la distribución elemental del sustrato	51
Figura 17: Distribución de titano en los recubrimientos sintetizados y P25. A) SH, B) SVM1, C) SVM2, D) ETH y E) P25.....	52
Figura 18: Isothermas de fisisorción de los materiales A) SH, B) ETH,	53
C) SVM1, D) SVM2 y E) P25	53
Figura 19: Termograma de adsorción y desorción de agua de la muestra de P25.....	55
Figura 20: A) Adsorción, B) Desorción de agua de las muestras sintetizadas y el TiO ₂ P25	56
Figura 21: Degradación del ácido butírico determinado por el área bajo la curva del pico a 600 cm ⁻¹	59

RESUMEN

La limpieza de superficies como techos, paredes o pisos en áreas de elaboración de alimentos, así como equipos para el procesamiento de éstos, generalmente son difíciles de limpiar, ya que pueden ser porosos e irregulares facilitando la incrustación de sustancias tales como los ácidos grasos volátiles (AGV) provenientes principalmente de la cocción de ciertos tipos de alimentos. Para facilitar la limpieza de estas superficies, se propone utilizar la fotocatalisis para la degradación de los AGV como un proceso de oxidación avanzada.

El dióxido de titanio (TiO_2) es un material ampliamente empleado en fotocatalisis para la degradación de materia orgánica, por ello se seleccionó a éste para la realización de este trabajo.

Se evaluaron películas de TiO_2 sobre porcelana (sustrato modelo), las cuales se sintetizaron a partir de 4 soluciones precursoras obtenidas bajo diferentes condiciones. La película SH fue sintetizada utilizando solo la técnica de sol – gel, las películas SVM1, SVM2 y ETH se generaron por la combinación de las técnicas sol – gel e hidrotérmica. Las muestras sintetizadas fueron caracterizadas por difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, fisorción de nitrógeno, adsorción y desorción de agua, reflectancia difusa y evaluadas fotocatalíticamente mediante espectroscopia Raman y fueron comparadas con el TiO_2 P25 como material de referencia.

Todas las películas sintetizadas presentan la fase Anatasa y valores de banda prohibida entre 3 y 3.2 eV, los cuales concuerdan con los reportados para el TiO_2 . Las muestras SVM1 y SVM2 presentan un recubrimiento continuo y uniforme, a diferencia de las muestras ETH y SH que muestran agrietamiento y discontinuidades. Las películas obtenidas base agua (SH, SVM1 y SVM2) presentan áreas superficiales mayores a 100 m^2/g y capacidades de adsorción de agua superiores a 1.2 mmoles de agua/g fotocatalizador. Sin embargo, la relación de deshidroxilación a hidroxilación es mayor para SVM2.

Los recubrimientos SVM1 y SVM2 presentan una degradación de AGV igual o superior a aquella que presenta el TiO_2 P25.

ABSTRACT

Cleaning surfaces such as ceilings, walls or floors and equipment in food processing areas, are generally difficult to clean as they may contain porous and irregular surfaces facilitating the embedding of substances such as volatile fatty acids (VFA) mainly from the cooking of certain foods. To facilitate cleaning of these surfaces, the use of photocatalysis for the degradation of VFA as an advanced oxidation process is here proposed.

Titanium dioxide (TiO_2) is a material widely used in photocatalysis for the degradation of organic matter; therefore it was selected to carry out the present research.

TiO_2 films were evaluated on porcelain (model substrate), and these were synthesized from four precursor solutions obtained under different conditions. The so called SH film was synthesized using the sol - gel technique. While, films SVM1, SVM2 and ETH were produced by combining the sol - gel and hydrothermal techniques.

The synthesized samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, nitrogen physisorption, water adsorption and desorption, diffuse reflectance and photocatalytically evaluated through Raman spectroscopy and compared with the TiO_2 -P25 as reference material.

All synthesized films presented the anatase phase and bandgap values from 3 to 3.2 eV, which were consistent with those reported for TiO_2 . Samples SVM2 and SVM1 exhibited a continuous and uniform coating, unlike samples SH and ETH that showed cracking and some discontinuities.

Water-base obtained films (SH, SVM2 and SVM1) presented surface areas greater than 100 m^2/g and water adsorption capacities greater than 1.2 mmol of water / g photocatalyst. However, the dehydroxylation to hydroxylation ratio was greater for the SVM2 film.

SVM2 and SVM1 coatings exhibited VFA degradation equal or superior to that presented by the TiO_2 -P25.

1 INTRODUCCIÓN

Los ácidos grasos (AG) son cadenas alifáticas hidrocarbonadas, las cuales se caracterizan por la presencia del grupo carbonilo (-COOH), estos son obtenidos por la hidrólisis de las grasas. Dentro de sus clasificaciones se encuentra la estructura de la cadena, esto es por los enlaces presentes en ella, los cuales pueden ser saturados o insaturados, la diferencia entre ellos es que los primeros presentan enlaces sencillos (-C-C-) a lo largo de la cadena entre los átomos de carbono y en los segundos existen uno o más enlaces dobles o triples (-C=C-) entre sus átomos.

En los AG saturados se encuentran principalmente ácidos de 4 a 24 átomos de carbono, su punto de fusión aumenta con forme aumenta el peso molecular, como se puede observar en la Tabal 1, los AG de 1 a 8 átomos de carbono son líquidos a 25°C mientras que los de 10 en adelante son sólidos.

El grupo carboxilo -COOH confiere carácter polar a los ácidos y permite la formación de puentes de hidrógeno entre la molécula de ácido carboxílico y la molécula de agua. La presencia de dos átomos de oxígeno en el grupo carboxilo hace posible que dos moléculas de ácido se unan entre sí por puente de hidrógeno, formando un dímero cíclico. Esto hace que los primeros cuatro ácidos monocarboxílicos alifáticos sean líquidos completamente solubles en agua. La solubilidad disminuye a medida que aumenta el número de átomos de carbono.

Los ácidos fórmico y acético (1, 2 carbonos respectivamente) son líquidos de olores irritantes. Los ácidos butíricos, valérico y capriónico (4, 5 y 6 carbonos respectivamente) presentan olores desagradables. Los ácidos con mayor cantidad de carbonos presentan poco olor (Requena, 2001).

Tabla 1: Propiedades físicas de los ácidos orgánicos

NOMBRE	PUNTO DE FUSIÓN °C	PUNTO DE EBULLICIÓN °C	SOLIBILIDAD EN AGUA
Acido fórmico	8	100.5	Muy soluble
Acido acético	16.6	118	Muy soluble
Acido propiónico	-22	141	Muy soluble
Acido butírico	-6	164	Muy soluble

Los ácidos grasos están presentes en los alimentos y aceites que se utilizan para cocinar, estos contribuyen al aroma y sabor característico de cada alimento. Los AG de cadena corta (menos de C₁₀) contribuyen al aroma y sabor de productos lácteos, los cuales depende de su concentración. En los productos lácteos se encuentra la grasa butírica llamada así por el ácido butírico. Los ácidos grasos saturados que se encuentran en los alimentos con mayor frecuencia son el láurico (C₁₀), mirístico (C₁₄), palmítico (C₁₆) y esteárico (C₁₈).

Las lecherías son reconocidas como fuentes significativas de emisión de compuestos orgánicos volátiles (COV), sin embargo, uno de los grupos menos caracterizados de dichos compuestos son los ácidos grasos volátiles (AGV), las mediciones en fase gas se ven obstaculizados por su afinidad para fijarse a las superficies. Los flujos estimados de AGV totales varían de 0,3 a 11 kg vaca⁻¹año⁻¹ (Alanis et.al 2008).

Algunas de las consecuencias que se presentan por las emisiones de los AGV son: alergias, fiebre por toxinas, la enfermedad conocida como pulmón del granjero presente en los trabajadores expuestos a altos niveles de materia orgánica (Mårtensson et.al. 1999).

Los ácidos grasos son muy difíciles de eliminar y se encuentran presentes tanto en productos de origen animal como vegetal, su limpieza requiere

normalmente detergentes alcalinos con un alto contenido de agente tensoactivo y agua a temperaturas elevadas (Jurado-Alameda et al. 2012).

Guillard C. (2000) realizó un estudio para comparar la degradación de ácidos grasos utilizando el ácido butírico como molécula modelo por las técnicas de fotocátalisis con TiO_2 vs ozonización asistido con irradiación UV, en el cual se encontró que la ozonización/UV presenta menos productos intermediarios y es más rápida, el inconveniente que presenta esta técnica es mas costosa y el ozono no se puede reutilizar a diferencia del TiO_2 que si se puede seguir utilizando.

En el 2003 Peris et. al. quienes realizaron un estudio en el cual degradaban ácido esteárico disuelto en etanol con películas de TiO_2 depositadas sobre vidrio, se observo que en 4 horas de irradiación con luz UV se obtenía una disminución considerable.

Serpone N. et al. (2005) realizaron un estudio en el cual se degradaron ácidos de cadena corta (C_1 - C_5), por medio de la fotocátalisis con P25, se encontró que para el ácido valérico se obtenían diversos intermediarios, considerándose a la fotocátalisis como alternativa para la degradación.

En el 2007 Bories et al. realizaron un estudio para determinar la degradación del ácido butírico, en el cual utilizaron un análisis sensorial para la cuantificación de la degradación.

Biard P. et al. (2007) y Boulinguez et al. (2008) realizaron un estudio cinético de degradación del ácido butírico y ácido propiónico, cada uno propone por su cuenta un modelo de degradación como se observa en la Figura1, el cual consiste en la eliminación simultanea del grupo carboxílico y la formación de un grupo alcohol, este nuevo grupo es inmediatamente oxidado a una cetona e inicia una nueva formación del grupo carboxílico con un átomo menos de carbón, hasta llegar a la mineralización completa del compuesto.

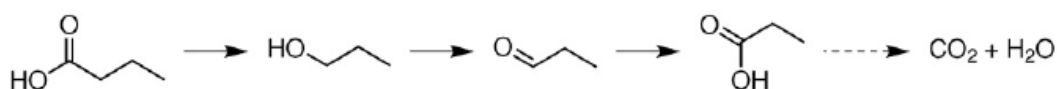


Figura 1: Mecanismo de la degradación del ácido butírico por fotocatalisis

Fuente: Boulinguez et al. 2008

1.1 Procesos de oxidación avanzada (POA)

Los procesos convencionales para la eliminación de contaminantes orgánicos solo llegan a removerlos, generando contaminación en otros ambientes, debido a esto surgen los procesos de oxidación avanzada, los cuales son ampliamente utilizados para la desinfección de agua, aire y suelo. El objetivo de esta técnica es llegar a la mineralización de los contaminantes, es decir, convertirlos completamente en CO₂, H₂O y ácidos minerales. (Boulinguez et al. 2008)

La clasificación de los procesos de oxidación avanzada se establece dependiendo del estado físico de los componentes que participan en la reacción, por lo cual se divide en dos: homogéneos y heterogéneos, como se muestra en la Tabla 2, los POA homogéneos son aquellos en los cuales tanto el catalizador como los componentes a degradar se encuentran en el mismo estado físico, los POA heterogéneos son aquellos en los que el catalizador y los componentes a degradar se encuentran en diferente estado físico, generalmente sólido – líquido o bien sólido – gas (Osorio R. et al. 2010).

Tabla 2: Clasificación de los procesos de oxidación avanzada

PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA	
HOMOGENEOS	HETEROGENEOS
Ozonización y radiación UV	Ozonización catalítica O ₃ /cat.
Peróxido de hidrogeno y radiación UV	Ozonización fotocatalítica O ₃ /TiO ₂ / UV
Foto- Fenton	Fotocatalisis TiO ₂ /UV

Dentro de los procesos heterogéneos se encuentra la fotocatalisis la cual se refiere al cambio de velocidad en una reacción química, en presencia de un catalizador al ser activado por la absorción de una fuente de energía en forma de fotones, generando radicales hidroxilo (OH^\bullet) y ion superoxido (O_2^-) sobre la superficie del catalizador, para reaccionar con los contaminantes orgánicos, inorgánicos y microorganismos. (Boulinguez et al. 2008)

La fotocatalisis inicia en 1972 cuando Fujishima y Honda llevaron a cabo la fotolisis del agua en los combustibles ambientalmente limpios (hidrogeno y oxigeno) utilizando una celda electroquímica, marcando el comienzo de una nueva era para la fotocatalisis heterogénea, desde entonces, ha sido ampliamente aceptada y explotada como una tecnología eficiente para eliminar diversos contaminantes. (Hamal et al. 2007; Benedix et al. 2000). Estos autores reportan los estudios realizados por Frank y Bard, quienes fueron los primeros en proponer que el TiO_2 iluminado podía ser utilizado para la purificación de agua. Posteriormente se realizaron estudios de reacciones fotocatalíticas en otros semiconductores tales como: ZnO , CdS , Fe_2O_3 y WO_3 , siendo el más activo el ZnO .

Durante algunos años, el área de fotocatalisis continuó estudiando esta tecnología tanto para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos, así como para la oxidación no selectiva de estos, con motivo de la purificación de agua y aire. Para el uso de esta tecnología se requieren grandes fuentes de luz en el rango del ultra violeta, el TiO_2 , requiere un menor numero de fotones para llevar a cabo las reacciones en su superficie, tiene un buen rendimiento, es estable, de bajo costo y durable; por estos motivos se retoman los estudios en el TiO_2 (Fujishima et al. 2008; Boulinguez et al. 2008). Los sistemas a base de TiO_2 son más costeables ya que se puede utilizar la luz proveniente del sol para suministrar la radiación UV, pero solo alrededor de un 3 - 5% se encuentra en el rango adecuado y es absorbido por el sólido (Benedix et al. 2000).

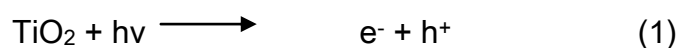
La degradación fotocatalítica depende de varios parámetros, tales como la temperatura, pH, la concentración inicial del contaminante, la concentración del catalizador, la intensidad de la luz y las propiedades físico- químicas y ópticas del semiconductor (Singh et al. 2010).

1.2 Mecanismo de la fotocatalisis

El catalizador o también llamado fotocatalizador empleado en este fenómeno debe contar las siguientes características: debe ser un material semiconductor, no ser consumido durante la reacción, ser muy estable química y térmicamente.

Los materiales pueden clasificarse en conductores, semiconductores y aislantes, los materiales conductores presentan una banda prohibida (E_g) nula, al aplicar una corriente eléctrica o aumentar un poco la temperatura los electrones migran fácilmente de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC). Mientras que los materiales aislantes presentan una banda prohibida muy grande por lo cual los electrones no alcanzan a migrar de la banda de valencia a la de conducción.

Los materiales semiconductores a baja temperatura presentan una banda de valencia llena de electrones, una banda prohibida estrecha y una banda de conducción vacía; para que la conducción se lleve a cabo se requiere que un fotón de energía $h\nu$ exceda la energía de la banda prohibida, para así promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción dejando un hueco con carga positiva (h^+) en la banda de valencia, del mismo modo los huecos contribuyen a la conducción migrando en dirección opuesta a la de los electrones.



En semiconductores una porción del par electrón – hueco excitado se difunde a la superficie de la partícula del catalizador y forma parte de la reacción química. Los huecos se oxidan con moléculas donantes mientras que los electrones se reducen con moléculas aceptores (Benedix et al. 2000). El oxígeno del aire actúa como un aceptor de electrones para formar el ion superóxido $O_2^{\circ-}$ el cual es altamente reactivo y capaz de oxidar materia orgánica (Gaya et al. 2008).

Las reacciones que ocurren en la superficie del catalizador son:



Las reacciones 5 y 6 se dan para evitar la recombinación del par electrón – hueco ($e^- - h^+$), ya que si se da la recombinación se ve interrumpida la degradación del contaminante. Las reacciones 2, 3 y 4 forman diversos radicales, los cuales ayudan a la degradación de contaminantes orgánicos.

Los semiconductores cuentan con diferentes bandas de energía prohibida, así como diferentes propiedades químicas, eléctricas y ópticas. De acuerdo a estas propiedades se les dan diferentes aplicaciones industriales.

En la Tabla 3, se presentan los valores de energía prohibida (E_g) de algunos semiconductores. (Benedix et al. 2000)

Tabla 3: Valores de energía prohibida para diversos semiconductores

SEMICONDUCTOR	Eg (eV)
CdS	2.5
ZnO	3.37
SnO ₂	3.8
WO ₃	3.2
TiO ₂	3.2

Los semiconductores presentan diferente estabilidad frente al agua, siendo el CdS y el ZnO solubles en agua, por lo cual no se recomienda que sean utilizados en sistemas acuosos. Los semiconductores que son mas utilizados en fotocátalisis deben presentar un ancho de banda prohibida menor a 3.5 eV, otra de las cualidades es que no deben ser tóxicos. Siendo así el TiO₂ el semiconductor mas utilizado para la fotocátalisis. (Candal et al.)

El agua y el oxígeno son necesarios para iniciar la reacción, deben estar presentes en la superficie del TiO₂ en capas delgadas. Para mantener la degradación se requiere un transporte estable de oxígeno, el transporte de agua no es tan crítico debido a que durante la reacción se produce agua. Los productos intermedios que se llegan a formar durante la degradación se pueden disolver en fase acuosa como molécula monoméricas o como miselas. (Kallio T. et al. 2006)

1.3 TiO₂ como fotocatalizador

El dióxido de titanio (TiO₂) presenta diversas características que lo hacen el semiconductor más utilizado para la fotocátalisis como: su bajo costo, no es tóxico, alta estabilidad y disponibilidad, es utilizado tanto en la industria cosmética, en pinturas y en la vida diaria, es un compuesto multifacético, debido a que se puede utilizar ya sea como un material de auto limpieza, como bactericida, en la purificación de agua y aire (Chen F. et al. 2009; Anbagi et al. 2009; Puzenat, 2009).

Dentro de las aplicaciones del TiO_2 se encuentra la fotocatalisis y la hidrofiliidad presentes en la superficie del catalizador simultáneamente a pesar de ser dos mecanismos completamente diferentes, la luz del sol y el agua de lluvia contribuyen a la propiedad de auto-limpieza del TiO_2 en exteriores gracias a estos dos fenómenos. Por un lado el aceite orgánico que se deposita en paredes y suelo se descompone por la propiedad fotocatalítica, mientras que las partículas orgánicas y el polvo pueden ser eliminadas por el agua debido a su propiedad superhidrófila (Määttä et al. 2007; K. Guan 2004).

Anteriormente el dióxido de titanio era muy utilizado en polvo, siendo el mas conocido el P25 de la marca Degussa. Con los avances en la ciencia se han desarrollado películas de este semiconductor por diversos métodos de síntesis, dando una amplia gama de aplicaciones. Dentro de los estudios realizados por algunos investigadores se encuentran películas delgadas de TiO_2 , sobre la superficie de un sólido como vidrio, sílice o alúmina, también se han utilizado materiales cerámicos recubiertos con TiO_2 para su aplicación en paredes y suelos en interiores y exteriores de edificios. Los fotocatalizadores son materiales silenciosos, discretos y purificadores (Baird, 2004).

El TiO_2 cuenta con tres diferentes fases las cuales son: Anatasa, Rutilo y Brookita. La estructura más estable termodinámicamente es Rutilo, mientras que Anatasa y Brookita son estructuras metaestables. Recientemente se ha informado que la fase Rutilo es mas estable en partículas con tamaño superior a 35 nm, Anatasa por debajo de 11 nm y Brookita en un rango entre 11 y 35 nm (Fujishima et al. 2008; Qiu et.al 2006; Hamal et.al, 2007).

El TiO_2 presentan una gran banda prohibida (3.2 eV para Anatasa, 3.0 eV para Rutilo y 3.13 Brookita), lo que provoca que solo pueda ser activada por la luz UV, la cual representa un 5% aproximadamente de la luz visible. Anatasa como Rutilo tienen actividad fotocatalítica, siendo mayor para

Anatasa debido a su capacidad de adsorber agua (Sun et al. 2010; Kääriäinen et al. 2009).

Las fases de Anatasa y Rutilo presentan una estructura tetragonal, mientras que la fase Brookita tiene una estructura romboédrica. Las tres estructuras difieren por el ensamblaje de sus octaedros, en el caso de Anatasa están conectados por los vértices, los de Rutilo por los bordes y los de Brookita por ambos. Aunque el TiO_2 presenta tres estructuras, las fases más importantes son Anatasa y Rutilo, esto debido a sus múltiples aplicaciones y características. La fase Anatasa comienza su transformación en Rutilo a partir de los 500°C , esto dependiendo de la muestra sintetizada. En la Figura 2, se presentan las estructuras de Anatasa y Rutilo, siendo la estructura de Anatasa la más utilizada en fotocatalisis, por lo cual la de mayor interés en este trabajo.

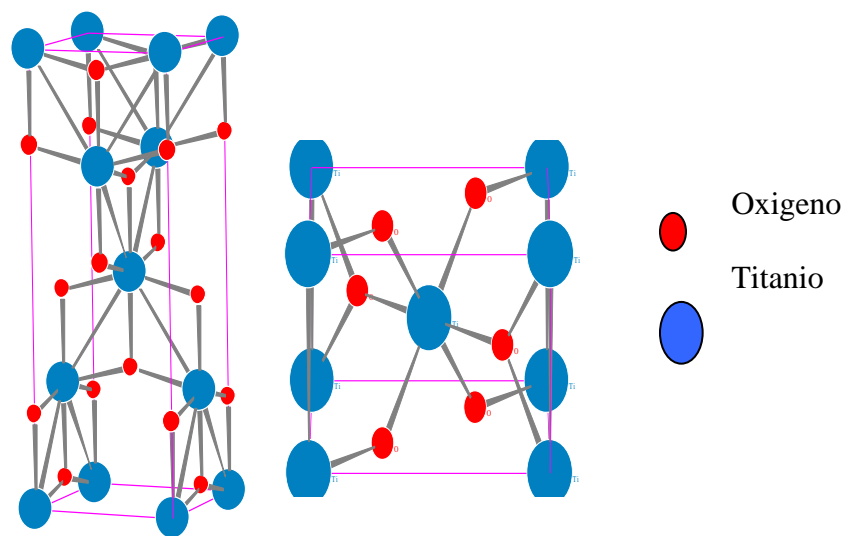


Figura 2: Estructuras cristalinas de TiO_2 obtenidas del programa Powder Cell de: a) Anatasa y b) Rutilo

1.4 Síntesis de TiO₂

Existen varias formas de sintetizar el fotocatalizador de TiO₂ como: la síntesis spray pirolisis, síntesis de flama, hidrotérmica, sol – gel, entre otras técnicas.

➤ Síntesis spray pirolisis

Es muy utilizada en la industria cerámica para obtener partículas de diferentes tamaños, morfologías y composiciones. Se basa en la descomposición de pequeñas gotas en forma de aerosol, las cuales son transportadas por un gas portador hasta depositarse en la superficie del sustrato, el cual se encuentra a temperatura elevada dentro de un horno, en la superficie del sustrato se dan las reacciones de difusión, adsorción y reacción química de los reactantes, con una posterior desorción y difusión de los productos para la obtención de la película. (Candal et al. 2001)

➤ Síntesis a la flama

Es un proceso basado en la combustión con oxígeno en una flama de una mezcla de hidrógeno y tetracloruro de titanio, las gotas formadas por el óxido líquido llevan a cabo una nucleación rápida en el vapor con una posterior condensación en forma de polvo. (Candal et al. 2001)

➤ Síntesis hidrotérmica

Esta síntesis se realiza en un sistema cerrado de acero inoxidable, conocido como autoclave, la cual lleva un vial de teflón para asegurar la obtención de productos puros.

Ha sido ampliamente utilizada en la preparación de polvos, nanotubos, nanocables, películas (Ueda et al. 2008), se caracteriza por que se pueden controlar fácilmente los parámetros físico - químicos del sistema tales como la temperatura, presión, duración del proceso, pH, concentración de especies reactivas, etc. (Sun H. et al. 2010) y (Kolen'ko et al. 2003).

La síntesis hidrotérmica ayuda al aumento de la cristalinidad, cambios de morfología y microestructura, mediante la variación de los parámetros de reacción (Dong et al. 2007). Las ventajas que ofrece esta síntesis son:

- ❖ Elevada pureza
- ❖ Productos muy homogéneos
- ❖ Temperatura de sinterización baja
- ❖ Proceso en un solo paso
- ❖ Densificación del material
- ❖ Tiempo de reacción rápido

Se llama síntesis hidrotérmica, cuando se utiliza un solvente acuoso, pero pueden ser solventes no acuosos como alcoholes, glicerina, amonio; es este caso se conoce como síntesis solvotermal.

Muchos autores han estudiado los factores que intervienen en la síntesis hidrotérmica como: temperatura, presión, pH y tipo de solvente. Se recomienda trabajar con temperaturas menores a la supercrítica (375°C en el caso de usar agua como solvente), esto si se desean obtener estructuras cristalinas metaestables como es el caso de Anatasa, para la obtención de partículas más dispersas se recomienda trabajar con temperaturas <150°C y una presión <100 bar, también se ha encontrado que una relación de agua/alcoxido elevada ayuda a la nucleación del cristal en lugar del crecimiento. (Byrappa et al. 2007)

➤ *Síntesis sol-gel*

Consiste en la evolución de redes inorgánicas a través de la formación de una suspensión coloidal y su gelificación para formar una red en una fase líquida continua. Un sol es una suspensión estable de partículas sólidas en un líquido, las partículas deben tener un tamaño entre 1 y 1000 nm. El solvente usado para la dispersión puede ser agua o bien alcohol. El gel presenta una red sólida rellena de componentes líquidos. (Pierre, 1998; Prasad et al. 2010).

El primer paso en la síntesis por sol – gel consiste en seleccionar al precursor, este precursor debido a su naturaleza química debe conducir a la formación de partículas coloidales. Las partículas coloidales obtenidas pueden precipitarse y tratarse con diferentes técnicas, también pueden dispersarse en un sol estable antes de transformarse en gel (Pierre, 1998).

Los precursores pueden ser inorgánicos (percloratos, nitratos, cloruros entre otros) u orgánicos (acetatos, acetilacetonatos y alcoxidos), los más utilizados son los alcóxidos metálicos (Brinker et al. 1990). Los alcoxidos se forman al remover un protón (H) del grupo hidroxilo de un alcohol, formando un grupo alcoxi, el cual se une a un metal. Los alcoxidos son grupos muy voluminosos, retardan la hidrólisis y condensación, favoreciendo la formación de pequeños cúmulos, obteniéndose tamaños de partícula pequeños y uniformes (Chen- Chi et al. 1999; Yanagisawa et al. 1999; Brinker et al.1990). En la Tabla 4, se presenta una lista con los grupos alcoxi mas utilizados.

Tabla 4: Grupos alcoxi comúnmente utilizados en síntesis Sol-Gel

ALCOXI	FORMULA
Metoxi	•OCH ₃
Ethoxi	•OCH ₂ CH ₃
n-propoxi	•O(CH ₂) ₂ CH ₃
Iso- propoxi	H ₃ C(•O)CHCH ₃
n- butoxi	•O(CH ₂) ₃ CH ₃
Sec-butoxi	H ₃ C(•O)CHCH ₂ CH ₃

Existen tres pasos principales en el proceso de sol – gel: formación del Sol, formación del Gel y eliminación del solvente.

Durante la formación de Sol se encuentran las reacciones de *hidrólisis y condensación*. La hidrólisis es llamada así ya que el Ion hidróxido del agua se une al metal. Un factor importante es la relación agua/alcóxido, debido a

que una elevada relación asegura una hidrólisis completa, favoreciendo la nucleación a comparación con el crecimiento de la partícula (Chen- Chi et.al 1999; Yanagisawa et.al 1999).

La condensación se lleva a cabo normalmente por gelación y calcinación. La condensación reúne las partículas del gel en una masa compacta para construir así el cristal de TiO₂.

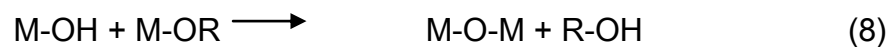
Si el metal se encuentra saturado por grupos alcoxido y la relación de agua/alcoxido es elevada, se da la formación de un hidróxido metálico y alcohol.



Donde M es el metal, -(OR) el alcoxido y R el grupo alquilo.

Después de la hidrólisis, pueden ocurrir dos reacciones conocidas como *alcoxolación* y *oxolación*.

En la reacción de *alcoxolación*, una molécula de hidróxido metálico reacciona con una molécula de alcoxido que no ha reaccionado formando así el dióxido metálico y liberando alcohol.



En la reacción de *oxolación*, dos moléculas de hidróxido metálico reaccionan formando así el dióxido metálico y liberando agua.



Al trabajar con tetra- isopropoxido de titanio como alcoxido, isopropanol y agua como solventes y ácido acético como un catalizador, se modifican las reacciones de hidrólisis y condensación mencionadas anteriormente,

siguiendo una ruta distinta como se muestra a continuación (Choi et al. 2006). Los solventes tienen la función de mantener las partículas en suspensión para la formación del Sol.

El alcohol isopropílico (iPrOH) tiene dos formas de participar en la reacción una es por la adición directa y la otra al formarse durante la síntesis.

El isopropanol reacciona con el ácido acético (AcOH), para la formación de acetato isopropílico (iPrOAc) y agua.



Para la formación del isopropanol reacciona el tetra- isopropóxido de titanio (TTIP) con ácido acético, formando al acetato de titanio (Ti-OAc) y el alcohol isopropílico.



Para la formación de los enlaces de Ti-O-Ti por las reacciones de hidrólisis y condensación se dan por los intermediarios de Ti-OAc, que pueden reaccionar con el iPrOH y el TTIP que está sin reaccionar, como se muestra en las siguientes ecuaciones:



Los factores que influyen en la velocidad de la hidrólisis y condensación del sol- gel son: temperatura, pH del catalizador, naturaleza del disolvente y precursores.

Después de la formación del Sol comienza la formación del Gel, el cual se forma por la aglomeración de las partículas suspendidas, las cuales en un

principio coexisten con el Sol y poco a poco se forma una red elástica continua rodeada de líquido (solvente), al aumentar el proceso de gelación, el líquido es expulsado de la red, aumentando la viscosidad del gel, cuando se requiere preparar películas el proceso de secado se debe dar después de su formación.

Ventajas del proceso Sol- Gel: (Pierre, 1998)

- Es una técnica económica ya que no requiere de equipos sofisticados.
- Los materiales obtenidos presentan gran homogeneidad.
- Se puede trabajar a temperatura ambiente.
- Las películas son fácilmente adheridas al sustrato con superficies complejas o grandes.
- Se pueden obtener materiales amorfos como cristalinos al manipular la temperatura.
- Se controlan las reacciones, así como también el tamaño de la partícula
- Permite obtener diferentes formas como: películas, fibras, monolitos y polvos de alta pureza.

Inconvenientes del proceso sol- gel:

- Elevado costo de los materiales de partida
- Grupos hidroxilo residuales
- Carbono residual
- Larga duración del proceso

1.5 Justificación

Las operaciones de limpieza y saneamiento son de vital importancia para la industria alimenticia, con el fin de cumplir con los niveles requeridos de calidad de los alimentos y la seguridad. Estas actividades requieren de tiempo y energía, así como también genera un gran impacto en el medio ambiente, debido a que solo se eliminan de las superficies, al disolverse en el agua, generando así una contaminación en ella, al momento de ser tratada el agua con dicha carga, solo se elimina una parte ya sea en los procesos de filtrado o en los tanques de biorreactores. Por ello surge la necesidad de nuevas formas de limpieza que sean eficientes y amigables con el medio ambiente (Jurado-Alameda et al. 2012).

Se han realizado diversos estudios, que proponen la cinética, descomposición y modelos de degradación del ácido grasos. Los métodos de evaluación para la degradación han sido más de tipo sensorial, dejando un camino abierto a encontrar técnicas más confiables, económicas y rápidas para determinar la degradación.

Los estudios con TiO_2 P25 en suspensión, tienen como inconveniente adicionar un proceso de filtrado para la recuperación del fotocatalizador, para el desarrollo de este trabajo, se sintetizaron películas de TiO_2 y se selecciono un sustrato de porcelana, ya que son materiales presentes en techos, paredes y pisos, las cuales son zonas más difíciles de limpiar al presentar una superficie rugosa.

1.6 Hipótesis

La actividad fotocatalítica de las películas de TiO₂ fase anatasa hacia la degradación de ácidos grasos, es proporcional a la capacidad de adsorción de OH y esta en función a la relación entre las capacidades de deshidroxilación y de hidroxilación.

1.7 OBJETIVOS

1.7.1 Objetivo general

Desarrollar por sol – gel un recubrimiento de dióxido de titanio (TiO₂) el cual pueda ser aplicado por inmersión sobre porcelana y que posea una actividad fotocatalítica para la degradación de ácidos grasos.

1.7.2 Objetivos particulares

- Adquirir los conocimientos referentes a la fotocatalisis, revisando la literatura existente.
- Sintetizar una película fotocatalítica de TiO₂ continua, uniforme y de fácil aplicación
- Caracterizar el fotocatalizador por medio de las técnicas de:
 - Difracción de rayos X (DRX)
 - Espectroscopia UV- visible
 - Microscopia electrónica de barrido (MEB)
 - Fisisorción de N₂ (BET)
 - Análisis termogravimétrico (TGA)
- Determinar la capacidad de hidroxilarse y deshidroxilarse
- Evaluar el recubrimiento mediante la degradación fotocatalítica del ácido butírico (como molécula modelo) y comparar con la que presente el TiO₂ P25.

2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de las soluciones de TiO₂

Las soluciones fueron sintetizadas utilizando al tetraisopropoxido de titanio (TTIP) como precursor. Se prepararon 4 soluciones las cuales fueron sintetizadas de la siguiente manera:

Solución SH

La solución SH fue sintetizada tomando como referencia el trabajo de Sheng et al. (2007), para la formación de la solución precursora, se utilizó 1.9 ml de tetraisopropoxido de titanio (TTIP) al 97% marca Aldrich, 1 ml alcohol isopropílico al 99% ambos de la marca Aldrich, 12.8 ml de agua destilada, la acidificación se llevo a cabo con acido acético glacial al 99% marca J.T. Baker. Todos los reactivos fueron utilizados sin ningún otro proceso de purificación adicional.

Se mezclaron el agua y el alcohol, posteriormente se adiciono el TTIP gota a gota, en seguida se añadió 0.5 ml de acido acético y se dejo en agitación durante 1 hora, posteriormente se adiciono 0.5 ml de acido acético y se envejeció por un periodo de 24 horas en agitación constante, al termino de este, se adiciono 0.5 ml de acido acético manteniendo en agitación por 24 horas más.

Solución SVM1

La solución SVM1 fue sintetizada tomando como referencia el trabajo de Sheng et al. (2007), al cual se le hicieron una modificaciones en cuanto al acido y el alcohol, así como la implementación de una tratamiento hidrotérmico. Se utilizó 1.9 ml TTIP al 97% marca Aldrich, 1 ml alcohol isopropílico al 99% marca Aldrich, 12.8 ml agua destilada, la acidificación se

llevo a cabo con 6 ml de ácido acético glacial al 99% marca J.T. Baker. Todos los reactivos fueron utilizados sin ningún otro proceso de purificación adicional.

Se mezclaron el agua y el alcohol, posteriormente se adiciono el TTIP gota a gota, en seguida se añadió 6 ml de ácido acético y se dejó en agitación durante 1 hora, posteriormente se le dio un tratamiento hidrotérmico en una autoclave de acero inoxidable con vial de teflón, en una mufla convencional a 80°C por 1 hora con una rampa de calentamiento de 10°C por minuto.

Solución SVM2

La solución SVM2 fue sintetizada tomando como base la solución anterior. Se utilizó 1.9 ml TTIP al 97% marca Aldrich, 1 ml alcohol isopropílico al 99% marca Aldrich, 12.8 ml agua destilada, la acidificación se llevo a cabo con 6 ml de ácido acético glacial al 99% marca J.T. Baker. Todos los reactivos fueron utilizados sin ningún otro proceso de purificación adicional.

Se mezclaron el agua y el alcohol, posteriormente se adiciono el TTIP gota a gota, en seguida se añadió 6 ml de ácido acético y se dejó en agitación durante 1 hora, posteriormente se le dio un tratamiento hidrotérmico en una autoclave de acero inoxidable con vial de teflón, en una mufla convencional a 80°C por 2 horas con una rampa de calentamiento de 10°C por minuto.

Solución ETH

Esta solución se preparo tomando como referencia una síntesis propuesta por Erkan et al. (2006), se le realizaron diversas modificaciones como fue el caso del contenido de agua, así como el tratamiento hidrotérmico. Se utilizó 1ml de TTIP al 97%marca Aldrich, 1.5ml de agua destilada, 53 ml de etanol al 99% marca J.T. Baker y para la acidificación 2.5 µl ácido clorhídrico al 37% marca J.T. Baker. Todos los reactivos fueron utilizados sin ningún otro proceso de purificación adicional.

En este caso se prepararon dos soluciones A y B, las cuales fueron mezcladas por separado y al final se formó una sola.

Solución A

Se mezclaron 1.5 ml de agua destilada, 43 ml de etanol en un baño de hielo con sal para bajar la temperatura a 0°C, posteriormente se adiciona 2.5 µl de ácido clorhídrico para obtener una solución con un pH aproximado a 3.

Solución B

Se mezclan 10 ml de etanol con 1 ml de TTIP adicionado gota a gota, se deja en agitación.

Cuando la temperatura de la solución A es obtenida se inicia la adición de manera lenta de la solución B en A. se deja en agitación a 0°C por 1 hora y posteriormente es sometida a un tratamiento hidrotermico en una autoclave de acero inoxidable con un vial de teflón, en una mufla convencional a 80°C por 2 horas con una rampa de calentamiento de 10°C por minuto.

Solución de P25

Se preparó una suspensión de dióxido de titanio P25 en agua. Se pesaron 11g de P25 y se disolvieron en 100 ml de agua. Se dejó en agitación constante por 24 horas.

2.2 Preparación del sustrato

El sustrato utilizado durante la elaboración de este trabajo fue porcelana compuesta principalmente de aluminio y silicio.

Lavado y secado

El sustrato fue lavado con agua destilada y etanol para eliminar residuos de polvo que podrían estar presentes, se secaron en una mufla a 60°C hasta obtener un peso constante, como se observa en la Figura 3.

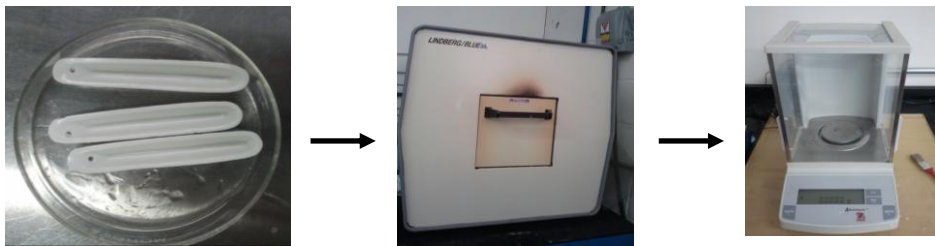


Figura 3: Diagrama de lavado y secado del sustrato

Recubrimiento del sustrato

El sustrato fue recubierto por la técnica de inmersión o también conocida como Dip-Coating a una velocidad constante de entrada y salida de 7cm/min con las soluciones precursoras sintetizadas y la solución de P25, posteriormente se les aplicó un tratamiento térmico en una mufla convencional con dos temperaturas, la primera a 100°C durante 20 min y la segunda a 450°C durante 1 hora con 40 min como se observa en la Figura 4.

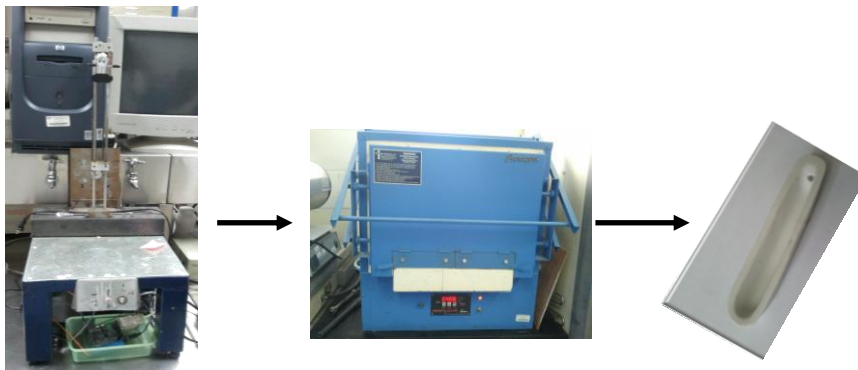


Figura 4: Diagrama de recubrimiento del sustrato.

3 CARACTERIZACIÓN

3.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica no destructiva, permite conocer el acomodo de los átomos en el material, es decir, si se encuentra en forma cristalina (arreglo periódico) o bien si es amorfo (arreglo desordenado), si el material es cristalino, nos permite identificar las fases presentes, así como también el tamaño del cristal y con ayuda de programas computacionales como el Rietveld cuantificar cada una de las fases.

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Roentgen, en ese momento aun se desconocía su naturaleza, sin embargo si se utilizaba para estudiar materiales opacos sin ninguna comprensión precisa de la radiación utilizada, ya que no fue hasta 1912 que la naturaleza ondulatoria de los rayos X se estableció.

Se sabe ahora que los rayos X son radiaciones electromagnéticas de la misma naturaleza que la luz pero de longitudes de onda mucho mas cortas. Los rayos X ocupan la región entre los rayos gama y los rayos ultra violeta.

Para la obtención de Rayos X se emplean tubos de Cu, Ni, W, los cuales están formados por: un cátodo, un ánodo, sistema de refrigeración y ventanas de salida. Los electrones, una vez emitidos por el cátodo, son acelerados hacia el ánodo por un potencial. En el ánodo, los rayos X se generan por el frenado de los electrones incidentes y por la excitación de los átomos en el "blanco". El primer proceso da lugar a un espectro continuo; el segundo genera líneas afiladas, ubicadas en longitudes de onda bien definidas, llamado espectro discreto o característico.

La Ley de Bragg representada en la ecuación 14, es la ecuación básica de la difracción por cristales. Ella expresa la condición imprescindible que se debe cumplir para que puedan tener lugar los haces difractados.

$$\lambda n = 2d \sin \phi \quad (14)$$

Para que la ley de Bragg se cumpla es necesario que el ángulo de incidencia del haz sea complementario al ángulo de salida. Para ello es necesario variar la longitud de onda (λ) de los rayos X o bien los ángulos de entrada y salida.

Los rayos X son dirigidos a una muestra en la cual solo los cristales que cumplen la ley de Bragg difractan a los rayos X y los dirige al detector, para así ser cuantificados y obtener el espectro de difracción (L. Fuentes et al. 2002).

Para la caracterización del material se utilizó el equipo de difracción de rayos X, modelo X Pert Pro, el cual utiliza una $\lambda=1.54060 \text{ \AA}$ proveniente del Cu $K\alpha$. La muestra fue analizada de 20° a 80° , con un paso de 0.033 y 160 segundos por cada paso.

3.2 Microscopia electrónica de barrido

Se utilizó el Microscopio electrónico de barrido JSM- 5800LV, equipado con un sistema de espectroscopia de energía dispersa (EDS) para el análisis elemental.

La microscopia electrónica de barrido (MEB) es una técnica no destructiva. Brinda información como morfología y composición del material, cuenta con una resolución de 1nm .

Los componentes principales del MEB son: las bombas de vacío, el cañon de electrones, lentes electromagnéticas, las bobinas de barrido, los

detectores y la electrónica. En el MEB, la zona a examinar se irradia con un haz de electrones enfocado, que puede ser barrido en líneas paralelas en un tramo a través de la superficie de la muestra para formar imágenes o puede ser estática para obtener un análisis en una posición.

Los tipos de señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra incluyen electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos x característicos y otros fotones de energías diferentes. Estas señales se obtienen a partir de las emisiones específicas en el volumen dentro de la muestra. Las señales de imagen de mayor interés son los electrones secundarios y retrodispersados debido a que estos varían como resultado de las diferencias en la topografía de la superficie.

Los electrones del haz incidente interactúan con la nube electrónica de la muestra generando electrones secundarios los cuales proporcionan las imágenes topográficas de la muestra. Cuando los electrones del haz incidente solo son desviados de su trayectoria por los electrones presentes en la muestra se les llama electrones retrodispersados, estos proporcionan una imagen por contraste de composición, ya que los átomos mas pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados.

El microscopio electrónico de barrido puede contar con un detector EDS el cual recibe la señal de los rayos X provenientes de la muestra y analizar su composición, así como su distribución en la muestra realizando un mapeo (Goldestein et al. 2003).

Para el análisis del material de TiO_2 y del sustrato, primero se recubrieron con oro ya que los materiales no son conductores y se cargan, al ocurrir esto no se pueden apreciar las imágenes.

3.3 Fisisorción de nitrógeno

La fisisorción de nitrógeno o también conocida como área BET por las iniciales de quienes desarrollaron esta técnica Brunquer, Emmett y Teller, la cual permite determinar el área superficial así como la distribución de tamaño de poro.

Esta técnica se basa en la impregnación de un material sólido con un gas inerte por lo general es nitrógeno (N_2). La adsorción del gas en materiales porosos (adsorbatos) se lleva a cabo sobre toda la superficie del material, hasta que se establece un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y no adsorbidas.

La isoterma de adsorción se construye punto por punto por la admisión en el adsorbente de sucesivas cargas de gas con la ayuda de una técnica de dosificación volumétrica y la aplicación de las leyes de los gases.

El área superficial es el área ocupada por el gas en el material por unidad de masa (m^2/g). Se denomina poro aquel defecto superficial el cual tiene una profundidad más grande que su apertura.

En el contexto de fisisorción, es conveniente clasificar los poros según su tamaño:

- los poros con anchos superiores a 50 nm se denominan macroporos.
- los poros de anchuras entre 2 nm y 50 nm se denominan mesoporos.
- los poros con anchuras no mayores de 2nm se denominan microporos.

Estos límites son, en cierta medida arbitraria ya que los mecanismos de llenado de los poros depende de la forma de los poros y son influenciados por las propiedades del gas y por las interacciones gas - sólido.

Las isothermas de adsorción se clasifican en 6 tipos como se muestra en la Figura 5.

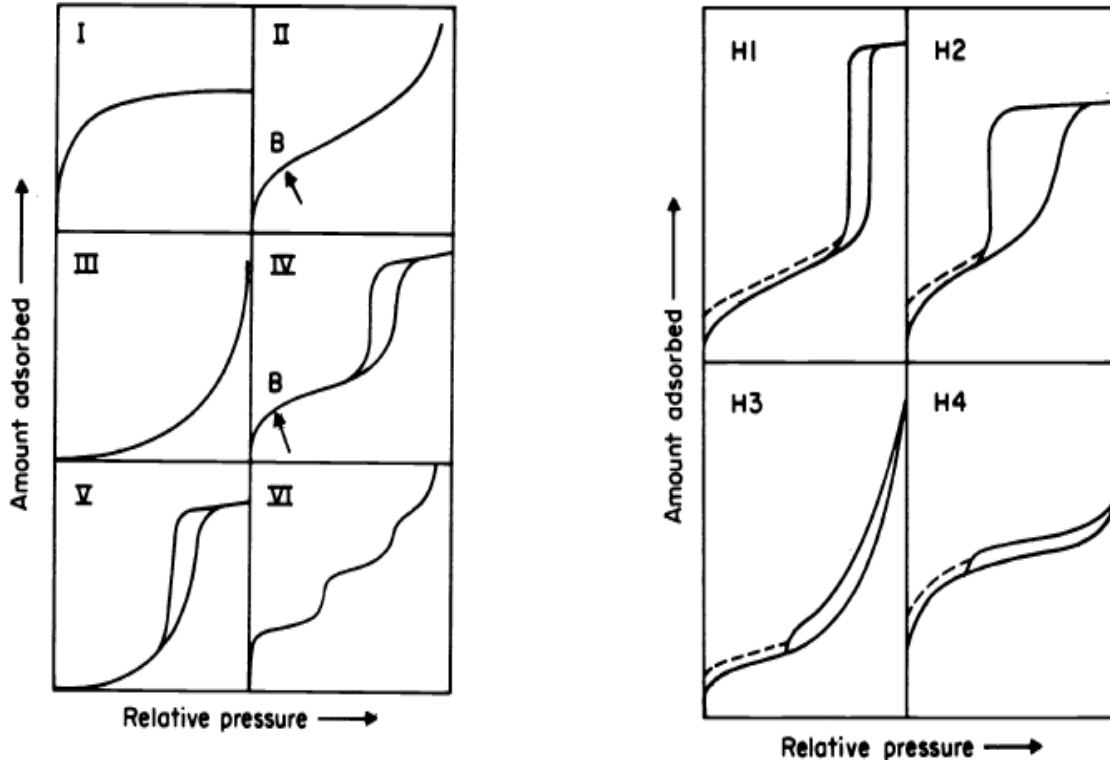


Figura 5: Tipos de isothermas e histéresis según la clasificación de IUPAC

- *Tipo I* están dadas por los sólidos microporosos que tienen superficies externas relativamente pequeñas, la absorción se limita al estar regulada por el volumen de microporos accesible más que por el área de superficie interna.
- *Tipo II* representa la formación de múltiples capas, el punto B, indica que la monocapa fue completada, seguida de las diversas multicapas.
- *Tipo III* es una isoterma en multicapas, la cual no presenta un punto B ya que la constante de equilibrio de formación de la monocapa es mayor a las capas siguientes.
- *Tipo IV y V* son isothermas de absorción en multicapas presentes en materiales porosos, tienen una rama horizontal de saturación y un ciclo de histéresis debido a la concentración y forma irregular de los capilares.

- *Tipo VI*, en la que la nitidez de los pasos depende del sistema y de la temperatura, representa etapas múltiples de capas de adsorción en una superficie uniforme no porosa. El paso de altura representa ahora la capacidad de monocapa para cada capa adsorbida y, en el caso más simple, se mantiene casi constante durante dos o tres capas adsorbidas.

La histéresis presente en la isoterma tipo IV y V, proporcionan información acerca de la forma del poro.

Para el análisis de las soluciones precursoras, primeramente fueron sometidas al tratamiento térmico que se les da a los sustratos recubiertos con el material precursor para la obtención de polvo de TiO_2 , posteriormente fueron analizadas por la técnica de BET. Para la obtención del área superficial, se empleó el método de adsorción de nitrógeno a su temperatura de condensación (77.35°K), se tomaron 11 puntos de adsorción desde 0.05 hasta 0.3 de presión relativa (p/p_0). Se realizó una isoterma completa de 24 puntos desde 0.05 hasta 0.995 p/p_0 para la adsorción y 20 puntos desde 0.995 hasta 0.05 p/p_0 para la desorción. El equipo usado fue el caracterizador superficial Autosorb-1, marca Quantachrome. Para limpiar la superficie se trató la muestra a 250°C por un mínimo de 3 horas con vacío (Sing et al. 1985).

3.4 Análisis de adsorción y desorción de agua

En 1979 Mackenzie definió de forma general el análisis térmico, como el grupo o conjunto de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la variación de la temperatura, mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlada.

La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado y los gases más habituales son N_2 , aire, Ar, CO_2 . La temperatura puede ser constante (isotermas) o bien con rampas de calentamiento o enfriamiento.

Debido a que el equipo solo puede detectar una variación en el peso de la muestra se pueden tener pérdidas o ganancias de peso, esto debido a adsorciones, desorciones, descomposiciones, reducciones, etc.

El fenómeno de adsorción, es aquel en el cual un líquido o gas (adsorbato) presentan interacción con un sólido (adsorbente), quedando retenido en la superficie del sólido, formando así ya sea una monocapa o bien multicapas.

Dentro de los fenómenos de superficie se encuentra la adsorción, la cual se lleva a cabo por tres fenómenos: adsorción por intercambio, por fuerzas de Van Der Waals y adsorción química. Las dos primeras son atracciones electrostáticas y el adsorbato conserva su naturaleza química, en la adsorción química el adsorbato cambia su naturaleza.

Las fuerzas electrostáticas, se forman debido a que los átomos en la superficie del material no se encuentran estables, ya que el titanio se encuentra pentacoordinado y el oxígeno presenta un número de coordinación de dos, haciendo que estos sean más reactivos que los átomos en el interior del material, dicha reactividad aumenta en las aristas, vértices y otros defectos en donde el número de coordinación es menor.

En la Figura 6 se observa el proceso de adsorción de agua, así como la hidroxilación del TiO_2 , los átomos de titanio pentacoordinados actúan como ácidos de Lewis, mientras los oxígenos dicoordinados actúan como bases de Bronsted. Al adsorberse el agua en la superficie del TiO_2 , se generan tres tipos de grupos hidroxilo (OH), A) los que se unen al titanio provenientes del agua, B) por deformación de la molécula el oxígeno atrae al hidrógeno del agua y C) en los vértices con dos grupos OH (Henderson 1996; Candal et al.).

Los resultados son presentados en una gráfica conocida como termograma, en el eje de las ordenadas (eje Y) se grafica la pérdida o ganancia de peso,

en el eje de las abscisas (eje X) se puede graficar el tiempo o la temperatura.

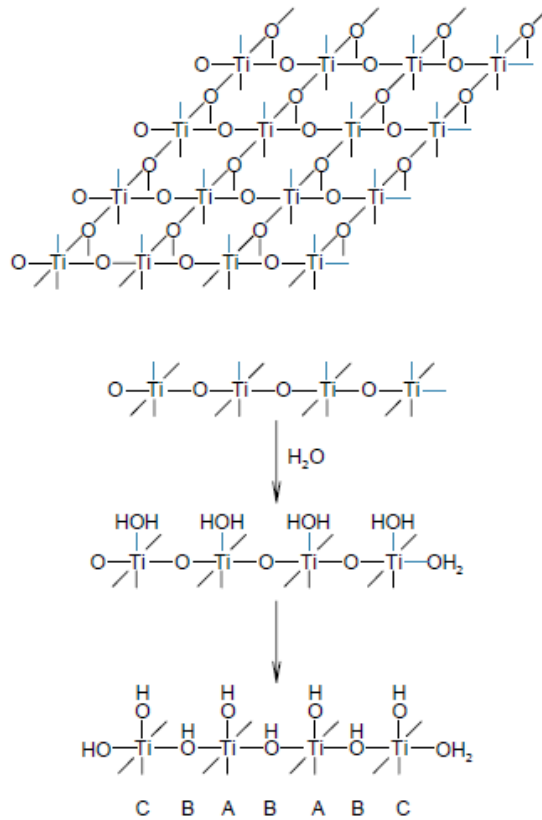


Figura 6: Proceso de adsorción e hidroxilación del TiO₂

Para el análisis de la soluciones precursoras, primeramente fueron sometidas al tratamiento térmico que se les da a los sustratos recubiertos con el material precursor para la obtención de polvo de TiO₂, posteriormente fueron analizados por la técnica de termogravimetría, en el equipo TA Q500 marca TA Instruments, con una canastilla de platino. Primero se dio una limpieza con N₂ a 200°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min, posteriormente se cambio el flujo de nitrógeno por aire saturado de humedad, para hacer una adsorción de agua, al estar estabilizada la muestra se retira el flujo de aire y se cambia a nitrógeno para la desorción, con una isoterma de 30 °C.

3.5 Reflectancia Difusa

Cuando la luz incide sobre un material, puedes sufrir 3 fenómenos, la reflexión, absorción o transmisión; cada uno de estos fenómenos dependen de la naturaleza de la muestra, así como de su geometría. El análisis de estos fenómenos proporciona información de las propiedades ópticas del material.

Dentro de las propiedades ópticas de los materiales semiconductores, las energías de banda prohibida E_g son muy importantes, ya que con ello se determina la longitud de onda a la cual el material trabaja.

Kubelka y Munk llevan a cabo un análisis simplificado de la interacción de la luz entrante con una capa de material, para el análisis se asume que el material es uniforme, isotrópico, no fluorescente, sin brillo y la muestra tiene que ser iluminada por una luz difusa monocromática. Para el análisis de las componentes difusas se requiere de un espectrofotómetro de UV-vis con esfera integradora.

La esfera integradora es una cavidad esférica cuya pared interior ha sido recubierta con un material blanco de muy poca absorción. La esfera puede trabajar con la fracción de luz transmitida o bien con la fracción de luz reflejada.

En el modo de reflexión, el haz de luz incide en la muestra, parte de la luz reflejada por la muestra es dirigida al detector con ayuda de la esfera de integración. Para normalizar las mediciones, se utiliza como espectro de referencia el que corresponde al material que recubre la pared interior de la esfera integradora (Vargas 2011).

Los valores de energía de banda prohibida se determinan mediante la siguiente ecuación:

$$\alpha(h\gamma) = A(h\gamma - E_g)^{m/2} \quad (15)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, A es una constante y m es la unidad para la transición directa entre la banda de valencia y la banda de conducción. La medición de la E_g se determina con el espectro obtenido por el espectrofotómetro de UV-vis, en el cual se extrapola una línea recta tangente en la curva de absorción hacia el eje de las abscisas, es decir $\alpha=0$. (Hernández et al. 2011).

Cuando $\alpha=0$ la ecuación 2 se simplifica de la siguiente manera:

$$E_g = h\gamma = \frac{hc}{\lambda} \quad (16)$$

Para la obtención de los valores de banda prohibida (E_g) de los óxidos de titanio, se empleó un espectrofotómetro UV-vis marca Prekin Elmer modelo lambda 10 con esfera de integración. Los espectros se corrieron en un rango de 190 a 700nm de longitud de onda (λ), se llevaron a unidades de Kubelka–Munk y en el eje de las abscisas se realizó la conversión a electrón volts (eV) con la ecuación 3, se traza la línea tangente que corta el eje de las abscisas obteniéndose así la banda prohibida.

3.6 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman fue descubierta en 1928 por el físico hindú Sir Chandrasekhara Venkata Raman. La fuente de luz incidente debe de ser láser.

Existen 3 fenómenos que pueden ocurrir:

- 1) cuando la luz incide sobre una molécula, interacciona con ella, pero el intercambio neto de energía (E) es cero, por lo que la frecuencia de la luz dispersada es la misma que la de la luz incidente ($E = E_0$). Este proceso es conocido como *dispersión de Rayleigh*.
- 2) La luz puede interactuar con la molécula y el intercambio neto de energía, es la energía vibracional de la molécula. Si la interacción es causada por un fotón de luz para obtener energía vibracional de la

molécula, entonces la frecuencia de la luz dispersada será mayor que la de la luz incidente ($E = E_0 + E_v$), conocido como anti-Stokes.

- 3) Si la interacción es causada por una molécula para obtener energía a partir de el fotón, entonces la frecuencia de la luz dispersada será menor que la de la luz incidente ($E = E_0 - E_v$), este proceso se conoce como Dispersión Raman Stokes.

Un espectrómetro Raman se compone de fuente de luz, monocromador, portamuestras y el detector. El desarrollo de eficaces espectrómetros FT Raman utilizando NIR o excitación con láseres resuelve el problema de la fluorescencia evitando que afecte a las señales de Raman. Se dice que una molécula es Raman activa si hay un cambio en su polaridad, además es muy importante la simetría de la molécula para la obtención de los espectros Raman.

La muestra puede ser sólida o líquida. Para la obtención del espectro Raman, la muestra se coloca en un ángulo de 90° con respecto al haz incidente, el cual es una luz monocromática, los fotones del haz incidente interaccionan con la muestra y se generan nuevos fotones produciéndose una diferencia de frecuencias entre ambos, lo que se conoce como corrimiento Raman. Este proceso se denomina Stokes.

Se puede determinar la degradación del ácido butírico, al determinar el área bajo la curva del pico a los 600 cm^{-1} , al ser este en el que se observa la deformación del grupo $-\text{COOH}$.

4 RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Difracción de rayos X (DRX)

La síntesis por la técnica de sol - gel, es muy sencilla y se puede trabajar a temperatura ambiente, pero requiere de un procesos de calcinación para llegar a formar la fase requerida, combinar la técnica de sol-gel con el tratamiento hidrotérmico es una alternativa para llevar a la solución precursora a la fase deseada a temperaturas más bajas que las de calcinación (Chen-Chi et al. 1999).

En el difractograma que se muestra en la Figura 7, se observa la solución sintetizada por el proceso de sol – gel SH, antes del tratamiento térmico de 450°C (A) en el cual se puede observar que el material presenta el pico de difracción (101) de la fase Anatasa, pero en mayor proporción es amorfo. Después del tratamiento térmico (B) el material presenta la fase Anatasa más definida y con una mayor cristalinidad.

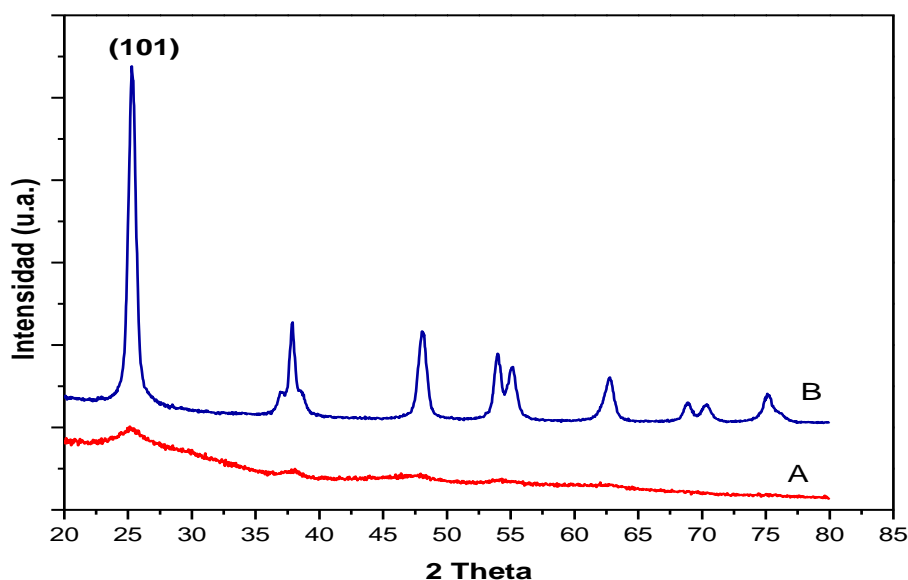


Figura 7: Comparación de la solución SH, A) antes de calcinación, B) después de calcinación.

Los materiales sintetizados con una combinación de tratamiento sol –gel/ hidrotérmico, fueron analizados antes del tratamiento de calcinación. Los recubrimientos SVM1 y SVM2, sintetizados con una relación elevada de agua/alcoxido, se observa la fase Anatasa pura. El tratamiento hidrotérmico ayuda a la cristalización del material, como se observa en la Figura 7 A).

En la síntesis con una relación menor de agua/alcoxido, pero con mayor contenido de etanol ETH se observa la muestra amorfa como se observa en la Figura 8 B) esto es atribuido a la relación de agua/alcoxido, ya que una relación elevada, favorece a la nucleación del material, tal y como lo reporta Chen- Chi et al. (1999) y Wang G. (2007).

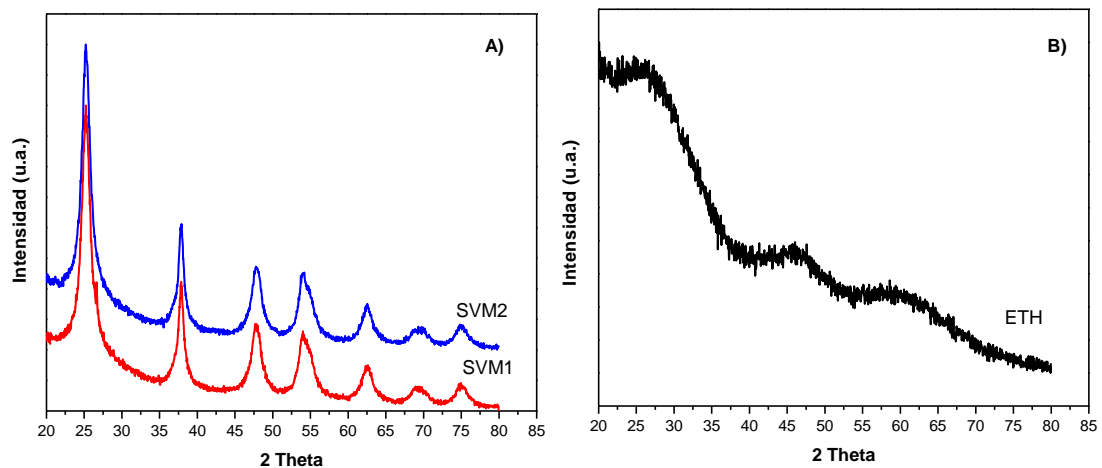


Figura 8: Difractograma de las soluciones antes del tratamiento térmico A) SVM1 y SVM2 en las cuales se observa la fase Anatasa y B) solución ETH la cual se observa amorfa

Para el anclaje del material, se aplico un tratamiento térmico a los sustratos recubiertos, en los cuales se observa un aumento en el grado de cristalinidad, así como la fase Anatasa se encuentra pura al compararla con el TiO₂ P25, como se observa en la Figura 9. Lo cual coincide con los estudios realizados por Qiu S. et al. (2006), ellos sintetizaron polvos de TiO₂ y los calcinaron a diferentes temperaturas de 400, 600 y 800 °C durante 3 horas; observando que se obtenía la fase Anatasa pura, una mezcla de Anatasa – Rutilo y Rutilo puro respectivamente. Por otro lado en el 2007

Jiang W. et al. Sintetizaron películas de TiO_2 , las cuales también fueron sometidas a diferentes temperaturas de calcinación desde 400°C hasta 700°C durante 1 hora, manteniendo la fase anatasa en el rango de temperaturas de 400 a 600°C y una mezcla de fases de Anatasa- Rutilo a 700°C .

En el 2011 Kaleji B. et al. Prepararon recubrimientos de titanio llevándolo solo a una temperatura de calcinación de 450°C por 1 hora, por otro lado Hernández et al. en ese mismo año sintetizaron polvos de titanio, con un tratamiento de calcinación a la misma temperatura durante 3 horas, ambos grupos obtuvieron la fase Anatasa pura.

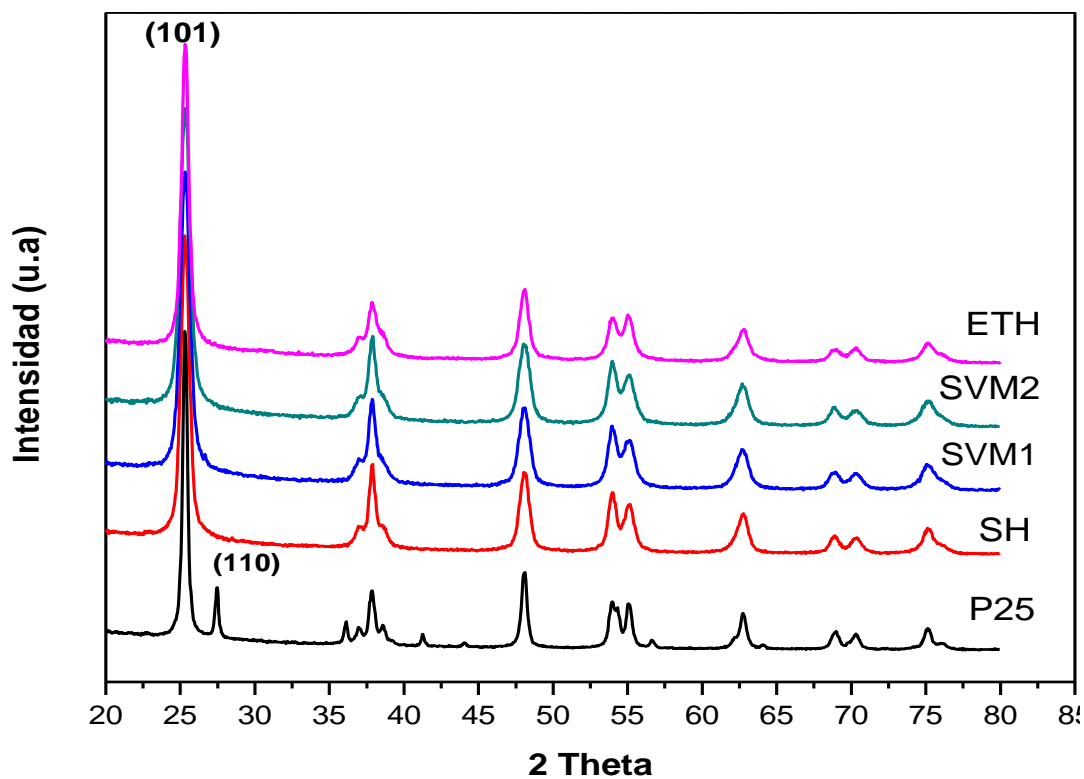


Figura 9: Difractograma de los materiales sintetizados, después del tratamiento térmico de 450°C

Se determinó el tamaño del cristal de cada uno de los materiales sintetizados después del tratamiento térmico, para lo cual se utilizó la fórmula de Sherrer (17), aplicada al pico característico de Anatasa (101).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (17)$$

Donde k es una constante (factor de forma = 0.9), λ es la longitud de onda del rayo X, β el ancho del pico y θ el ángulo del pico de difracción.

En la Tabla 5, se muestran los tamaños de cristal de los diferentes recubrimientos después del tratamiento térmico de 450°C.

Tabla 5: Tamaño de cristal de los recubrimientos sintetizados

Solución	Tamaño de cristal (nm)
SH	11
SVM1	11
SVM2	10
ETH	13
P25	19

4.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Se realizaron micrografías al sustrato para observar la morfología, la cual es muy irregular, como se puede observar en la Figura 10. Los sustratos recubiertos con las soluciones precursoras fueron analizados en la interfase y la distribución de la película.

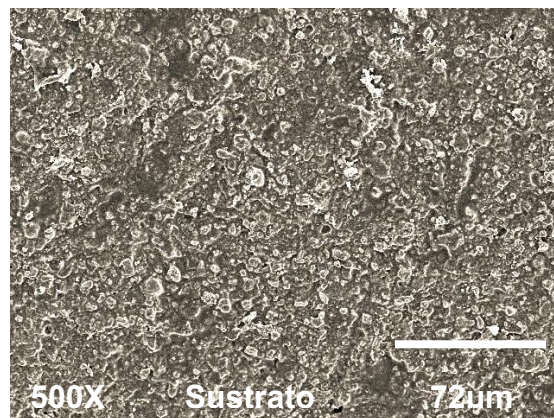


Figura 10: Sustrato de porcelana sin recubrir

Los recubrimientos de la solución SH muestran tanto en la interfase como en la distribución de la película una textura quebradiza y aglomeraciones de material como se puede observar en las Figura 11.

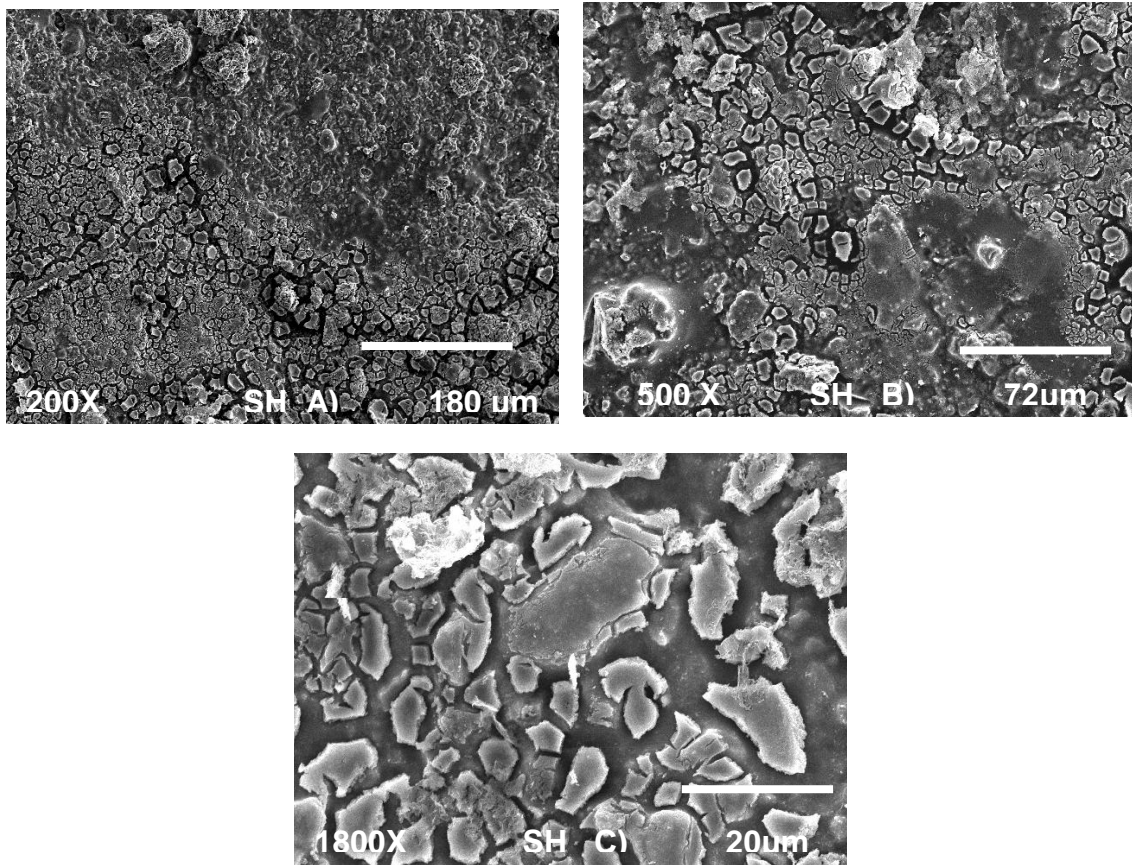


Figura 11: Recubrimiento SH a diferentes magnificaciones: A) interfase a 200X, B) distribución 500 X C) distribución a 1800X.

El recubrimiento SVM1 muestra en su interfase una textura quebradiza, mientras que la distribución de la película es más uniforme y continúa que la solución SH, observándose algunas pequeñas fisuras en las zonas más irregulares del sustrato, como se aprecia en las micrografías de mayor magnificación. Ver Figura 12.

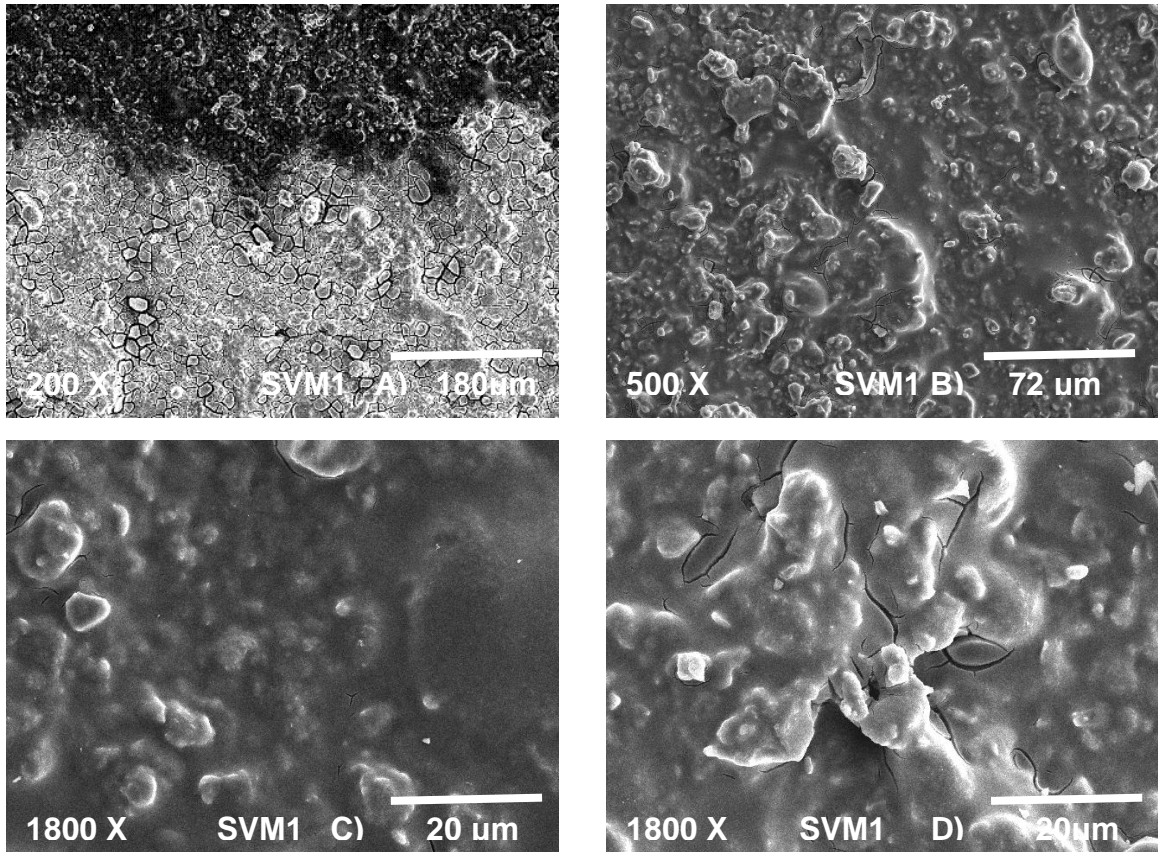


Figura 12: Recubrimiento SVM1, A) interfaz a 200X, B) distribución a 500x C) y D) distribución de la película a 1800X

El recubrimiento SVM2 presenta una morfología muy similar al recubrimiento SVM1 ver Figura 13.

Los recubrimientos SVM1 y SVM2 presentan mejores propiedades que el recubrimiento SH el cual solo fue sintetizado por el proceso de sol- gel, observándose que la combinación de las técnicas de sol – gel / hidrotérmico favorece la cristalización, densificación y aumenta la viscosidad de la película, lo cual ayuda a la formación de un recubrimiento uniforme, y continuo (Chen-Chi et al.1999).

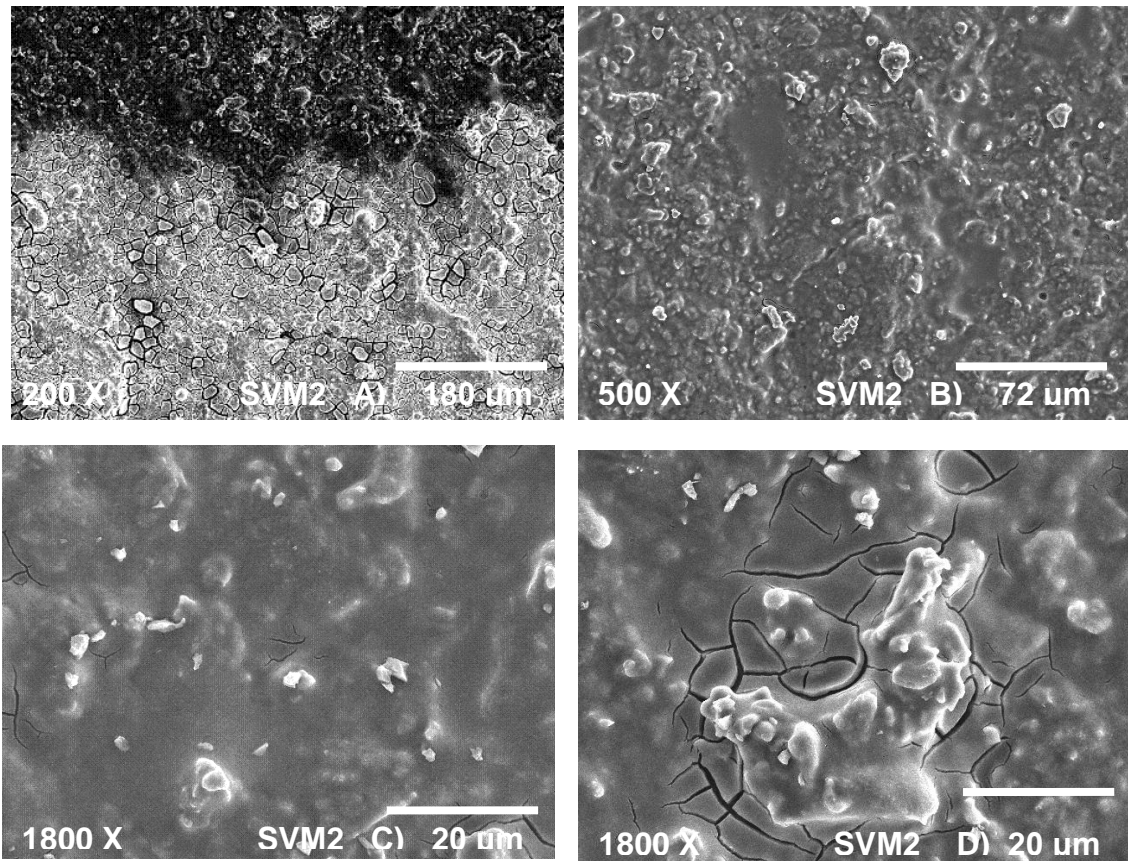


Figura 13: Recubrimiento SVM2, A) interfase a 200X, B) distribución a 500X C) y D) distribución a 1800X.

Las grietas presentes en los recubrimientos SVM1 y SVM2 son atribuidas a las fuerzas causadas por la contracción del material al evaporarse el solvente tal y como lo reporta Celik et al. (2006).

El recubrimiento ETH sintetizado con la combinación de las técnicas sol- gel/ hidrotérmico, presenta una morfología irregular. En la interfase presenta una textura quebradiza, mientras que en la distribución en el resto del sustrato presenta zonas continuas, así como fracturas, observándose que el recubrimiento no es uniforme ni continuo. Como se puede observar en la Figura 14.

Las grietas presentes en el recubrimiento ETH son atribuidas a una rápida evaporación del alcohol etílico con el cual fue sintetizado, debido a que su punto de ebullición es mas bajo que el del alcohol isopropílico y agua con lo

que fueron sintetizadas las otras soluciones, lo que concuerda con lo reportado por Chen-Chi et al. (1999).

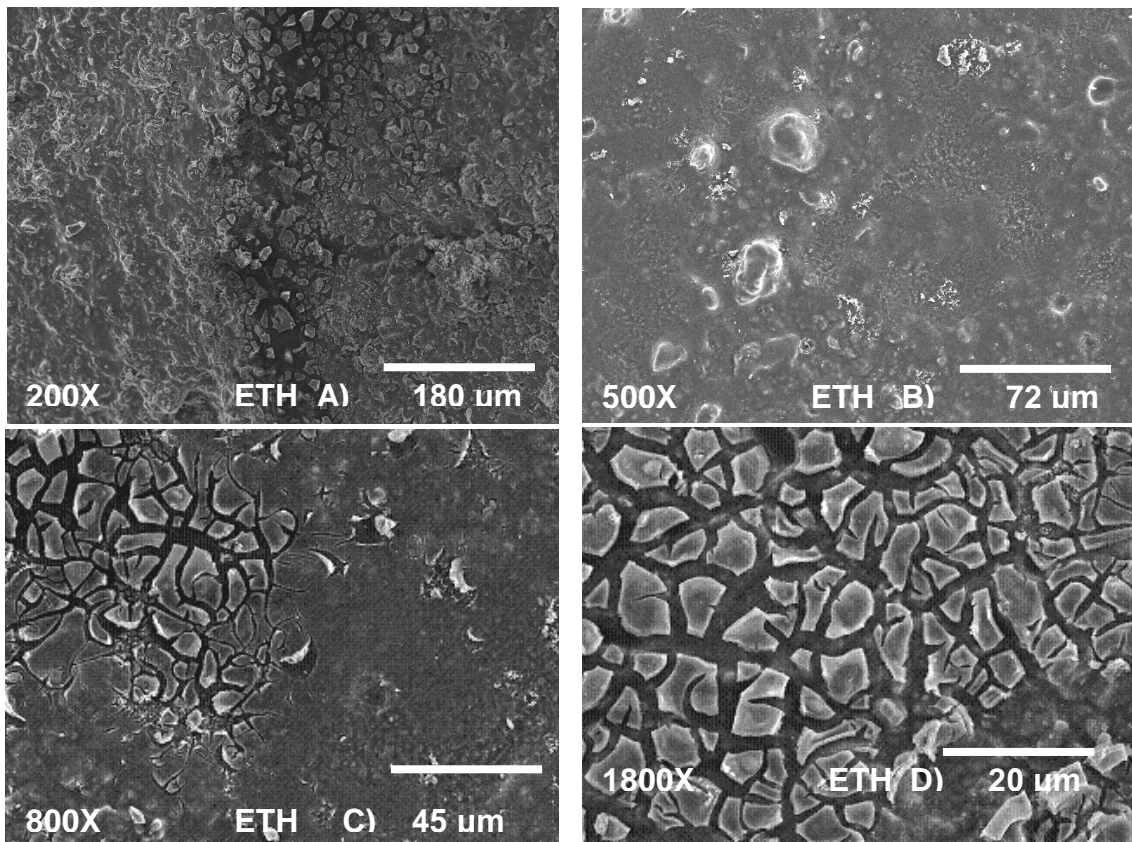


Figura 14: Recubrimiento ETH A) interfase, B) distribución a 500X C) distribución a 800X y D) distribución a 1800X.

El P25 en suspensión presenta aglomerados en zonas, así como también una distribución granular de las partículas sobre el sustrato, que gracias a su morfología la cual contribuye a que las partículas se depositen. Figura 15

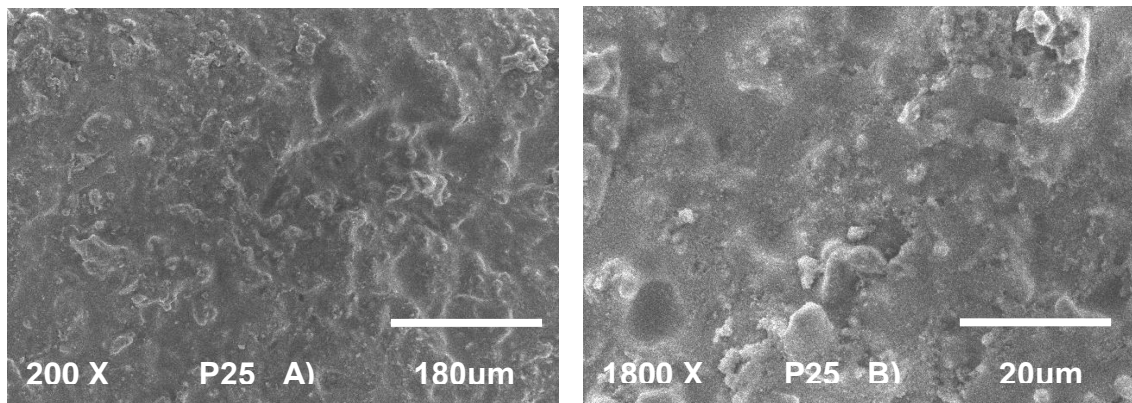


Figura 15: Recubrimiento de P25. A) a 200x y B) a 1800X

Se observaron mejores propiedades de los recubrimientos sintetizados por la combinación de las técnicas de sol - gel/ hidrotérmico, así como de los que presentan una relación elevada de agua/alcoxido.

Se realizó un análisis elemental por EDS el cual se muestra en la Tabla 6. Primero se realizó el análisis al sustrato, para conocer la composición, en el cual se encontró en mayor proporción la presencia de aluminio y silicio, con un 23.43 y 46.36 % en peso respectivamente.

Tabla 6: Análisis de EDS del sustrato y recubrimientos

Elemento	Sustrato % w	SH % W	SVM1 % W	SVM2 % W	ETH %W	P25 %W
O	21.52	22.23	23.39	22.65	21.15	21.07
Na	1.13	0.82	1.03	0.92	1.33	0.65
Mg	1.14	0.86	1.07	1.02	1.13	0.87
Al	23.43	20.76	20.54	21.57	22.07	21.53
Si	46.36	42.51	37.64	32.31	44.65	41.84
K	4.4	4.25	3.38	3.22	4.64	4.14
Fe	2.02	1.87	1.19	1.62	1.41	1.27
Ti	0	6.7	11.76	16.69	3.62	8.63
Total	100	100	100	100	100	100

Los recubrimientos sintetizados con una relación elevada de agua/alcoxido, presentan un mayor porcentaje en peso de titanio sobre el sustrato, siendo SH, SVM1 y SVM2 con valores de 6.7, 11.76 y 16.69 respectivamente. Los recubrimientos SVM1 y SVM2 presentan un mayor porcentaje, esto es atribuido a la combinación de las técnicas sol – gel/ hidrotérmico, observándose una mayor densificación del material al aumentar el tiempo de tratamiento hidrotérmico. El recubrimiento ETH se observa una menor cantidad de titanio presente sobre el sustrato siendo de 3.62 % en peso, atribuido al solvente utilizado en la síntesis.

El sustrato recubierto con la suspensión de TiO_2 P25 en agua, muestra un valor de 8.63% en peso siendo menor que para las soluciones SVM1 y SVM2.

Se realizó un mapeo al sustrato antes de recubrir, en el cual se puede observar la distribución de los elementos presentes en el. Figura 16

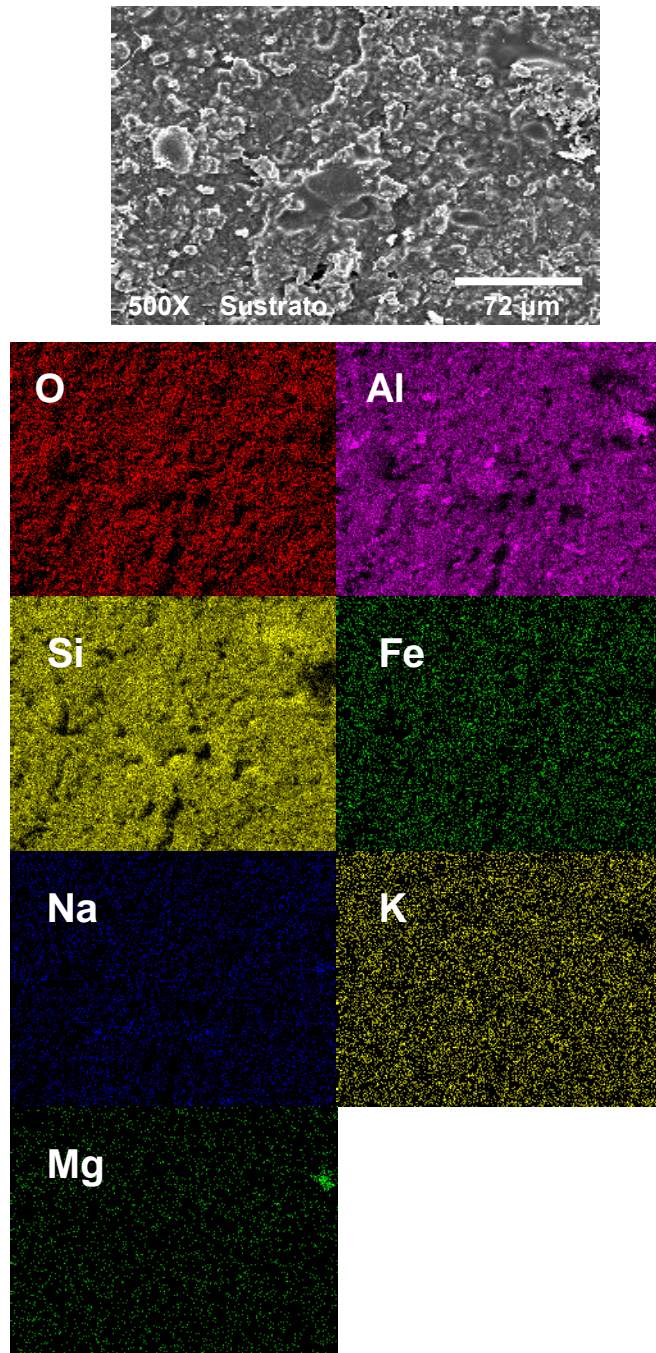


Figura 16: Mapeo de la distribución elemental del sustrato

Al sustrato recubierto con los materiales sintetizados y la suspensión de TiO₂ P25 en agua, se le realizó un análisis de mapeo para determinar la distribución del titanio en cada recubrimiento, como se observa en la Figura 17.

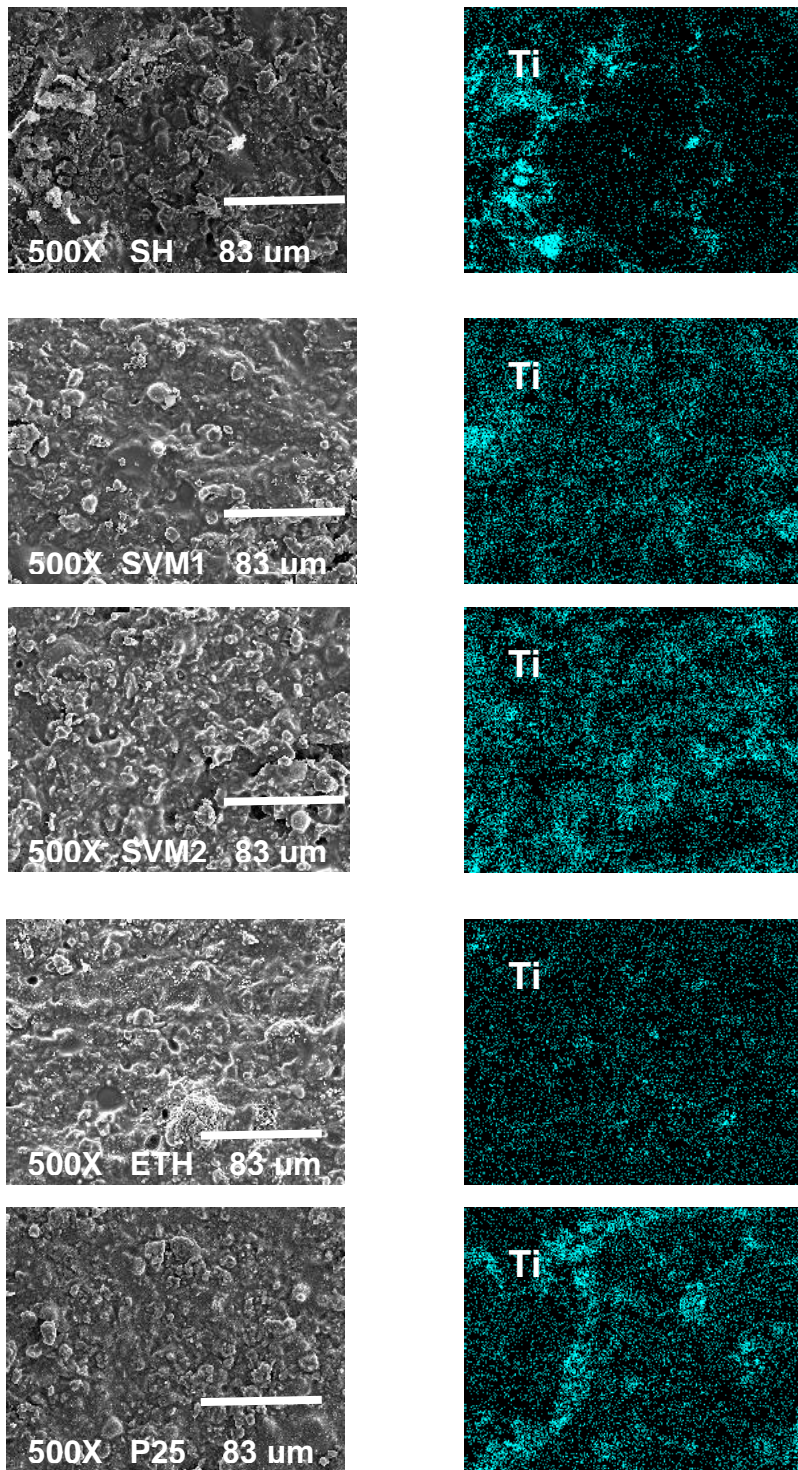


Figura 17: Distribución de titanio en los recubrimientos sintetizados y P25. A) SH, B) SVM1, C) SVM2, D) ETH y E) P25.

4.3 Fisiorción de Nitrógeno

Los materiales después de la calcinación fueron analizados por la técnica de BET, para la obtención del área superficial y el análisis de las isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno, observándose que los materiales SH, EHT, SVM1 y SVM2 presentan isothermas tipo V la cual es característica de materiales mesoporosos, como se muestra en la Figura 18 A), B), C) y D) respectivamente.

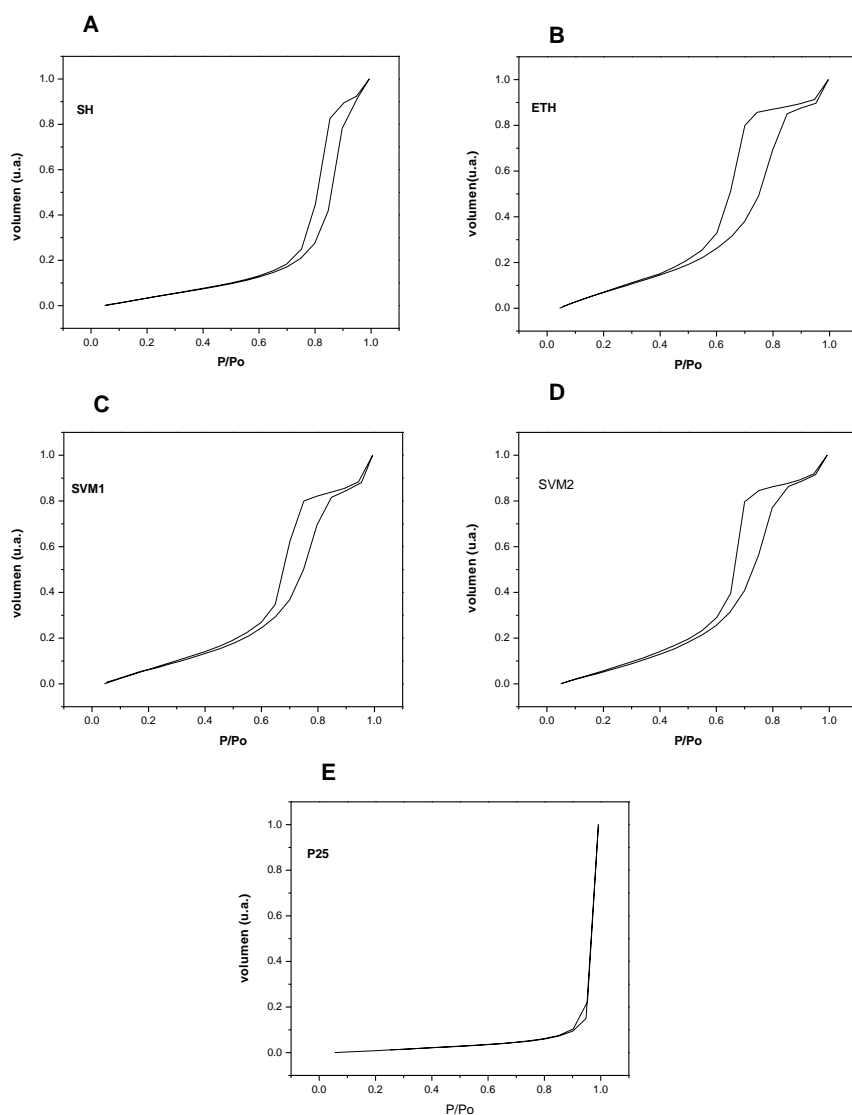


Figura 18: Isothermas de fisiorción de los materiales A) SH, B) ETH, C) SVM1, D) SVM2 y E) P25

La muestra SH presenta un lazo de histéresis tipo H1 anteriormente conocido como tipo A el cual es atribuido a poros cilíndricos. Las muestras SVM1, SVM2 y ETH presentan un lazo de histéresis tipo H2 o tipo E el cual es característico de poros de cuello de botella. Todas las muestras fueron descritas de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Sing K. et. al. 1985).

El TiO₂ P25 presenta una isoterma tipo III con un pequeño lazo de histéresis atribuido a los espacios interparticulares, ya que no es un material poroso, ver Figura 18 E). El P25 tiene un área superficial de 51 m²/g, el cual se reporta en varios artículos con valores cercanos a este. (Du P. et. al. 2008; Hernández et. al. 2011; Wang et al. 2011)

En la Tabla 7 se presenta el área superficial de las soluciones SH, SVM1, SVM2, ETH, las cuales fueron comparadas con el dióxido de titanio comercial P25.

Tabla 7: Área superficial de los materiales sintetizados

Muestra	Área superficial (m²/g)
P25	51
SH	100
SVM1	130
SVM2	110
ETH	60

El área superficial se modifica según el tratamiento térmico y tiempo al cual se llevo a cabo la síntesis del material, así como su tratamiento de calcinación (Khalil et. al. 2001). Las muestras sintetizadas con isopropanol, presentan áreas superficiales similares, siendo mayor para SVM1 con 130 m²/g, seguida de SVM2 y SH (110 y 100 m²/g) respectivamente. La muestra sintetizada con etanol ETH presenta un área mucho menor (60 m²/g), lo cual puede ser atribuido al tipo de alcohol, en el cual un alcohol más ramificado

ayuda a la obtención de áreas más grandes debido a que genera partículas con mayores defectos, así como lo reporta Castro C. et al. 2011.

Las muestras SVM1 y SVM2 las cuales fueron sintetizadas de manera similar, solo modificando el tiempo en el tratamiento hidrotérmico de 1 y 2 horas, manteniendo la temperatura constante para ambas síntesis de 80°C, se observa una disminución en el área superficial al aumentar el tiempo de tratamiento hidrotérmico, esto atribuido a una sinterización en el material.

4.4 Capacidad de adsorción y desorción

Se determinó la capacidad de adsorción de los materiales sintetizados, al hacer pasar un flujo de aire saturado de agua, observándose un incremento en el peso de la muestra, atribuido a la adsorción de agua en el material. Cuando el peso permanece constante, se determina la capacidad que tiene el material para adsorber, posteriormente se retira el flujo de aire saturado y se cambia por nitrógeno, generando así la desorción hasta que el peso permanece constante. La cantidad de agua que no se desorbió, se atribuye al agua quimisorbida en el material, generando así un termograma como se observa en la Figura 19, el cual representa a la muestra de TiO₂ P25.

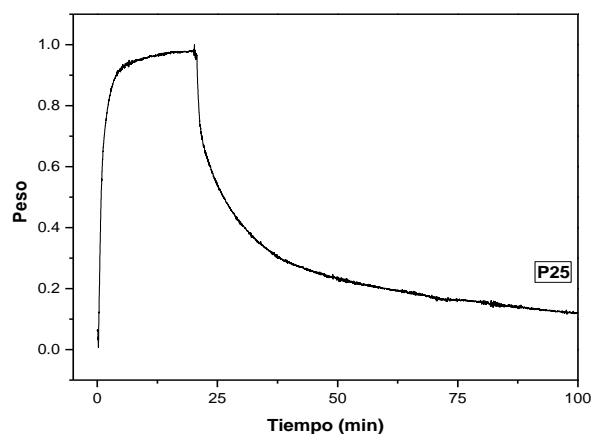


Figura 19: Termograma de adsorción y desorción de agua de la muestra de P25.

En la Figura 20 A) se observa la adsorción de las muestras sintetizadas SH, SVM1, SVM2, ETH, así como la adsorción del TiO₂ P25, en el cual se observa que la adsorción incrementa conforme aumenta el área superficial, siendo mayor la adsorción para la muestra SVM1, seguida de SVM2, SH, ETH y por ultimo el P25, ya que presentan una adsorción de 1.47, 1.31, 1.29, 1.20 y 0.5 mmol/g de catalizador respectivamente tal y como lo reporta Silveyra R. et al. (2005). En la Figura 20 B) se observa la desorción de cada uno de los materiales, en el cual se puede observa que las muestras ETH y SVM2 son las que mejor desorción presentan.

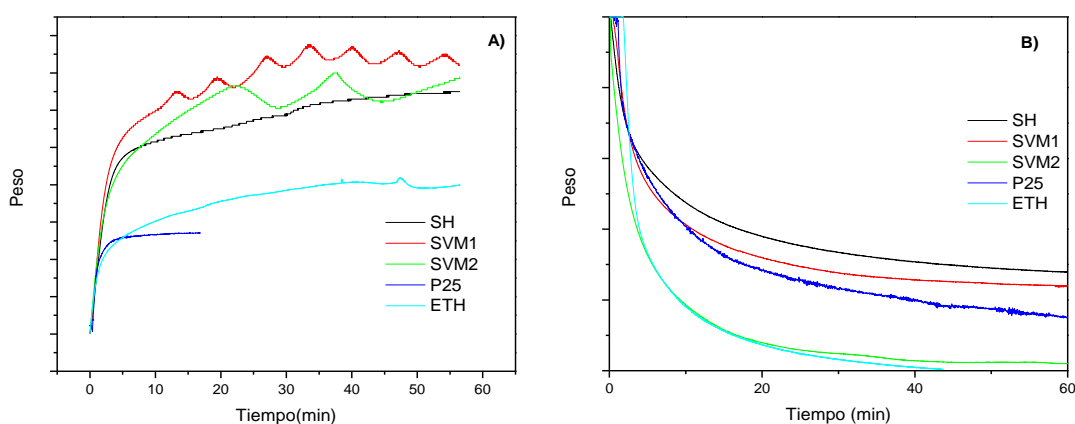


Figura 20: A) Adsorción, B) Desorción de agua de las muestras sintetizadas y el TiO₂ P25

En la Tabla 8, se presentan los datos de área superficial, adsorción de agua tanto por gramo y área de catalizador, así como la desorción por gramo y área de catalizador, de los materiales sintetizados y del P25.

Tabla 8: Datos de adsorción y desorción

Muestra	Área superficial (m ² /g)	Adsorción		Desorción	
		Agua (mmol/g cat)	Agua (mmol/m ² cat.)	agua (mol/gramo)	Agua (mmol/m ² cat.)
SH	100	1.29	12.89	0.93	9.30
SVM1	130	1.47	11.31	1.09	8.37
SVM2	110	1.31	11.89	1.23	11.22
ETH	60	1.20	13.46	0.88	12.59
P25	50	0.50	9.60	0.45	8.72

De la Tabla 8, se realizó una relación entre la capacidad de deshidroxilación e hidroxilación del material, la cual se observa en la Tabla 9. Presentando mejor relación la muestra SVM2, seguida de P25, SVM1, ETH y SH, obteniéndose como valores 0.93, 0.9, 0.74, 0.73 y 0.72 respectivamente.

Tabla 9: Capacidad de deshidroxilación /hidroxilación

Muestra	Capacidad de deshidroxilación/hidroxilación
SH	0.72
SVM1	0.74
SVM2	0.93
ETH	0.73
P25	0.90

4.5 Reflectancia Difusa

El TiO₂ absorbe longitudes de onda inferiores a 400 nm, que corresponden al espectro ultravioleta. Cualquier radiación de estas características tendrá la capacidad de generar pares de electrón – hueco en el semiconductor.

El TiO₂ se ha reportado en artículos con valores de banda prohibida en un rango de 3 a 3.2 eV. (Weizhong et al. 2007; Puzenat 2009; Mills et al. 2003; R.C. et al. 2005). Se ha reportado que Anatasa es la fase más activa para la fotocatalisis presentando una E_g de 3.2 eV, mientras que Rutilo es la fase mas estable con una E_g de 3 eV (Langlet et al. 2002; Choi et al. 2006; Behnajady et al. 2011).

Los valores de energía de banda prohibida se calculan mediante la ecuación 18, donde α representa el coeficiente de absorción $h\nu$ la energía del foton, A es una constante y $m= 1$ para transiciones directas entre la banda de valencia y la banda de conducción (Kaleji et al. 2012; Hernandez et al. 2011)

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (18)$$

Cuando $\alpha = 0$ la ecuación anterior se reduce a:

$$E_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (19)$$

Para el TiO_2 P25 se han encontrado valores desde 3.05 a 3.25, de acuerdo a Du et al. reportan que al aumentar la temperatura de calcinación el tamaño de grano aumenta, disminuyendo la banda prohibida.

El TiO_2 P25 es considerado uno de los mejores fotocatalizadores de TiO_2 , aunque presenta una mezcla de fases Anatasa – Rutilo (70% -30 %), Ohno et al. (2003) realizaron un estudio en el cual presentan que los electrones son transferidos de las partículas de Rutilo a las partículas de Anatasa mediante la activación térmica, contribuyendo a su actividad fotocatalítica.

Como se observa en los materiales SVM1 y SVM2 presentan una E_g similar a la del P25, siendo los más bajos en banda prohibida y requieren de una energía menor para mover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.

Tabla 10: Valores de banda prohibida (E_g) de los materiales sintetizados

MATERIAL	E_g (eV)
P25	3.05
SH	3.19
SVM1	3.06
SVM2	3.06
ETH	3.12

4.6 Evaluación de los materiales

Biard P. et al. (2007) realizaron un estudio de cinética de degradación del ácido butírico y ácido propiónico en el cual se encontró que el ácido butírico se adsorbe mejor al TiO_2 que el ácido propiónico, pero a su vez este último

se degrada mas rápido, existiendo una competencia entre ellos, por lo cual la degradación se hace más lenta.

En la Figura 21 se observa la degradación del ácido butírico, por los diferentes recubrimientos, el P25 y por el efecto de la luz el cual puede ser despreciable al compararlo con los recubrimientos sintetizados.

El recubrimiento SVM2 presenta una mejor degradación, seguido del P25 y SVM1 los cuales presentan una degradación similar, mientras que ETH y SH son los que degradan en menor cantidad. Debido a que la intensidad del pico es proporcional a la concentración. La degradación se determino con el área bajo la curva del pico a 600 cm^{-1} , siendo este en el que se detectan las deformaciones de COO^- en el espectro de Raman.

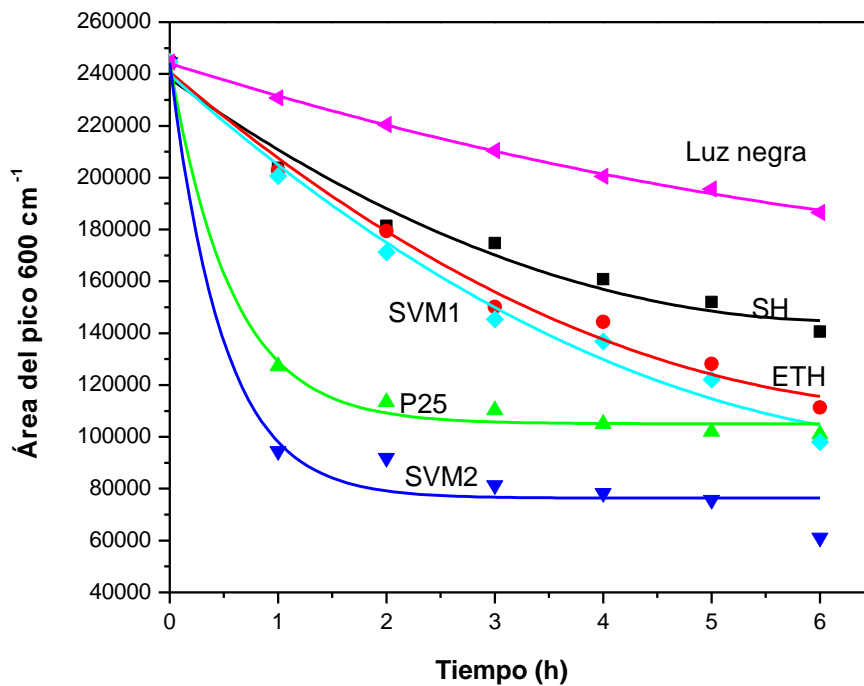


Figura 21: Degradación del ácido butírico determinado por el área bajo la curva del pico a 600 cm^{-1} .

Las muestras sintetizadas con una mayor relación de agua/ alcoxido y la combinación de las técnicas sol -gel/ hidrotérmico presentan una degradación mejor o igual al P25, así la muestra sintetizada con menor

relación de agua /alcoxido presenta una mejor degradación que la muestra SH la cual solo fue sintetizada por la técnica sol – gel.

La actividad fotocatalítica del TiO₂, se encuentra relacionada con la capacidad que tiene el material de hidroxilarse y deshidroxilarse. Esto debido a que se requiere que el material este hidroxilado para reaccionar con los contaminantes orgánicos. En la Tabla 11 se presenta el porcentaje de degradación de los recubrimientos, así como su relación con la capacidad que tiene cada material para deshidroxilarse e hidroxilarse.

Tabla 11: Degradación del ácido butírico y la capacidad de deshidroxilación /hidroxilación del material.

Muestra	Degradación (%)						Deshidroxilación/hidroxilación
	1 h	2h	3h	4h	5h	6h	
SH	16	25	27	33	37	42	0.72
SVM1	17	30	40	44	50	59	0.74
SVM2	61	62	66	67	68	75	0.93
ETH	16	26	38	40	47	55	0.73
P25	47	53	54	56	58	60	0.90

La muestra SVM2 presenta la capacidad de deshidroxilación / hidroxilación mayor, así como también una mayor degradación y a una velocidad mejor, ya que desde la primer hora se observa una degradación del 61%, al pasar el tiempo se hace un poco más lenta ya que en 6 horas se tiene un 75% de degradación. El TiO₂ P25 presenta un comportamiento similar a la muestra SVM2, ya que en la primer hora se observa una degradación del 47%, posteriormente permanece casi constante y a las 6 horas se presenta una degradación del 60%. La muestra SVM1 presenta una degradación mas lenta, aunque a las 6 horas degrada casi lo mismo que el P25, presentando una capacidad de deshidroxilación/hidroxilación menor que la del P25, y un comportamiento similar a las muestras ETH y SH las cuales tienen una capacidad similar, pero una degradación menor ya que solo alcanzan un 55 y 42 % respectivamente.

5 CONCLUSIONES

- La ruta de síntesis influye en la actividad del TiO₂, siendo la síntesis sol-gel / hidrotérmico, la que contribuye a una mejor actividad fotocatalítica.
- El tratamiento hidrotérmico acoplado a la síntesis de sol-gel ayuda a la densificación y formación de películas de TiO₂ mas uniformes y continuas.
- Se obtienen mejores propiedades de los materiales al ser sintetizados con isopropanol y con una mayor cantidad de agua.
- La formación de subproductos y la competencia entre ellos durante la degradación fotocatalítica de los ácidos grasos, hace más lenta su completa mineralización.
- Se encontró que existe una relación directa entre la capacidad de deshidroxilación e hidroxilación de los recubrimientos de TiO₂ con la degradación fotocatalítica de los ácidos grasos.

6 TRABAJO A FUTURO

- Buscar una temperatura mas baja de calcinación en la cual se mantenga o mejore la actividad fotocatalítica, haciendo así mas eficiente el proceso.
- Optimizar las relaciones de agua/alcoxido, así como la temperatura y tiempo del tratamiento hidrotérmico.
- Probar las propiedades de superhidrofilicidad de la película para los ácidos grasos.
- Determinar el tiempo de vida del recubrimiento fotocatalítico mediante pruebas consecutivas de degradación.

7 REFERENCIAS

- Alanis P., Sorenson M., Beene M., Krauter C., Shamp B., Hasson A. 2008 Measurement of non-enteric emission fluxes of volatile fatty acids from a California dairy by solid phase micro-extraction with gas chromatography/mass spectrometry. *Atmospheric Environment* 42: 6417–6424.
- AL- Anbagi R. A., Hameed F. E. y G. Gassim F. 2009 Antifungal Activity of Titanium Dioxide Photocatalysis Against. *Euphrates Journal of Agriculture Science*. vol.1 no. 3, 18-35.
- Baird Colin 2004 química ambiental editorial reverté S.A. segunda edición Barcelona, España 504-510.
- Behnajady M.A., Eskandarloo H., Modirshahla N., Shokri M. 2011 Investigation of the effect of sol–gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles. *Desalination* 278: 10–17.
- Benedix R., Dehn F., Quaas J. y Orgass M. 2000 Application of titanium dioxide photocatalysis to create self – cleaning building materials. *LANCER* 5 157- 168.
- Biard P., Bouzaza A., Wolbert D. 2007 Photocatalytic degradation of two volatile fatty acids in monocomponent and multicomponent systems: Comparison between batch and annular photoreactors. *Applied Catalysis B: Environmental* 74:187–196.
- Blanco Gález J., Malato Rodríguez S., Estrada Gasca C., Bandala E., Gelover S. y Leal T. purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea.
- Boulinguez B., Bouzaza A., Merabet S., Wolbert D. 2008 Photocatalytic degradation of ammonia and butyric acid in plug-flow reactor: Degradation kinetic modeling with contribution of mass transfer. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 200: 254–261

- Byrappa K., Adschiri T. 2007 Hydrothermal technology for nanotechnology. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 53 : 117-166.
- Candal R.J, Bilmes S. A. , Blesa M. A. semiconductores con actividad fotocatalítica.
- Candal R.J., Rodríguez J., Colón G., Gelover S., Vigil S. E., Jimenez G. A. y Blesa M.A. 2001 Eliminacion de contaminantes por fotocatalisis heterogenea, Capitulo 7: materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis. CYTED,
- Chen-Chi W. and Jackie Y. Y. 1999 Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals. Chem. Mater.11: 3113-3120
- Chen F., Yang X., Mak H., Chan D. 2010 Photocatalytic for antimicrobial control in built environment: a brief literature overview. Building and environment 45: 1747 – 1754
- Chen F., Yang X., Wu Q. 2009 Antifungal capability of TiO₂ coated film on moist wood. . Building and environment 44: 1088- 1093.
- Choi H., Stathatos E., Dionysiou D. 2006 Sol–gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO₂ films and TiO₂/Al₂O₃ composite membranes for environmental applications. Applied Catalysis B: Environmental 63: 60-67
- Celik E, Keskin I, Kayatekin I, Azem F, Özkan E. 2007 Al₂O₃–TiO₂ thin films on glass substrate by sol–gel technique. Materials Characterization 58:349–357
- Dong S. K., Seung-Yeop K. 2007 The hydrothermal synthesis of mesoporous TiO₂ with high crystallinity, thermal stability, large surface area, and enhanced photocatalytic activity. Applied Catalysis A: General 323: 110–118.
- Du P., Bueno-Lopez A., Verbaas M., Almeida A.R., Makkee M., Moulijn J.A., Mul G. 2008 The effect of surface OH-population on the photocatalytic activity of rare earth doped P25-TiO₂ in methylene blue degradation Journal of Catalysis 260: 75–80

- Erkan A., Bakir U., Karakas G. 2006 Photocatalytic microbial inactivation over Pd doped SnO₂ and TiO₂ thin films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 184: 313–321
- Fuentes L., Reyes M. 2002 *Mineralogía analítica, difracción de rayos X*. editorial Dirección de Extensión y Difusión cultural. Chihuahua, México 203-222.
- Fujishima A., Zhang X., Tryk D. 2008 TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena *Surface Science Reports* 63: 515-582
- Gaya U. I., Abdullah A. H. 2008 Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9: 1–12.
- Goldstein I. Joseph, Lyman Ch., Newbury D., Lifshin E., Saeyer L., Echlin P., Michael J., Joy D. 2003 *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Kluwer Academic/ plenum Publisher. Tercer edición 99-192.
- Guillard C. 2000 Photocatalytic degradation of butanoic acid Influence of its ionisation state on the degradation pathway: comparison with O₃/UV process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 135: 65–75
- Hamal D. B., Klabunde K. 2007 Synthesis, characterization and visible light activity of new nanoparticle photocatalysts based on silver, carbon and sulfur – doped TiO₂. *Journal of colloid and interface science* 311: 514- 522.
- Henderson M.A. 1996. Structural Sensitivity in the Dissociation of Water on TiO₂ Single-Crystal Surfaces. *Langmuir* 12: 5093-5098
- Hernández Enríquez J. M., García Alamillar, García Serrano L. A., Cueto Hernández A. 2011 Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de óxido de titanio modificado con nitrógeno. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* Vol 50: 5, 245-252.

- Kääriäinen M. L., Kääriäinen T.O., Cameron D.C. 2009 Titanium dioxide thin films, their structure and its effect on their photoactivity and photocatalytic properties. *Thin solid films* 517: 6666-6670
- Kaleji K. B., Sarraf-Mamoory R. Nanocrystalline sol-gel TiO₂-SnO₂ coatings: Preparation, characterization and photo-catalytic performance. *Materials Research Bulletin* 47 362-369
- Khalil T, Abou El-Nour F, El-Gammal B, Boccaccini A.R. 2012 Determination of surface area and porosity of sol-gel derived ceramic powders in the system TiO₂ -SiO₂ -Al₂O₃. *Powder Technology* 114 _2001. 106-111
- Kolen'ko Yu. V., Maximov V. D., Burukhin A. A., Muhanov V. A., Churgulov B. R. 2003 synthesis of ZrO₂ and TiO₂ nonocrystalline powders by hydrothermal process. *Materials science and Engineering C* 23: 1033- 1038.
- Määttä J., Piispanen M., Kymäläinen H.-R., Uusi-Rauva A., Hurme K.-R. Areva S., Sjöberg A.-M., Hupa L. 2007 Effects of UV-radiation on the cleanability of titanium dioxide-coated glazed ceramic tiles. *Journal of the European Ceramic Society* 27: 4569-4574
- Mårtensson L., Magnusson M., Shen Y., Jönsson J. 1999 Air concentrations of volatile organic acids in confined animal buildings-determination with ion chromatography. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 75: 101-108
- Méndez P.R., Vidal S.G., Lorber K.E., Márquez R. F. 2007 producción limpia en la industria de curtiembre. *Universidad de Santiago de Compostela*, 297- 304.
- Mills A., Lepre A., Elliott N., Bhopal S., Parkin P., O'Neill S.A. 2003 Characterisation of the photocatalyst Pilkington Activ™: a reference film photocatalyst *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 160: 213-224
- Osorio R. F., Torres R. J. C., Sánchez Bas M. 2010 capítulo 4: Procesos de oxidación avanzada, ediciones Díaz de Santos. Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes contaminantes. España 47- 69.

- Peris Vicente J. Gacoin T., Barboux P., Boilot J., Rondet M., Guéneau L. 2003 Photocatalytic decomposition of fatty stains by TiO₂ thin films INTERNATIONAL JOURNAL OF PHOTOENERGY vol.5 95 - 98
- Pierre A. C. 1998 introduction to sol- gel processing. Kluwer academic publishers 1-9
- Pierre – F. B., Abdelkrim B., Dominique W. 2007 Photocatalytic degradation of two Volatile Fatty Acids in an annular plug-flow reactor; Kinetic Modeling and Contribution of Mass Transfer Rate. Environ. Sci. Technol 41: 2908-2914
- Puzenat E. 2009 Photocatalytic self-cleaning materials: Principles and impact on atmosphere Eur. Phys. J. Conferences 1: 69–74
- Qiu S., Kalita S.J. 2006 synthesis, processing and characterization of nanocrystalline titanium dioxide. Materials science and Engineering A 435- 436
- R.C Nadia. Machado F., Santana V. 2005 Influence of thermal treatment on the structure and photocatalytic activity of TiO₂ P25. Catalysis Today 107–108: 595–601
- Requena, L. 2001 Vamos a Estudiar Química Orgánica. Ediciones ENEVA
- Serpone N., Martin J., Horikoshi S., Hidaka H. 2005 Photocatalyzed oxidation and mineralization of C1–C5 linear aliphatic acids in UV-irradiated aqueous titania dispersions—kinetics, identification of intermediates and quantum yields. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 169:235–251
- Sheng Y., Liang L., Xu Y., Wu D., Sun Y. 2008 Low-temperature deposition of the high-performance anatase-titania optical films via a modified sol–gel route. Optical Materials 30 (2008) 1310–1315.
- Silveyra R., De La Torre L., Antunez W., Collins V., Aguilar A. Doping of TiO₂ with nitrogen to modify the interval of photocatalytic activation towards visible radiation 2005 Catalysis Today 107–108: 602–605
- Sing K. S. W.; Everett D. H.; Haul r A. W.; Moscou L.; Pierotti r A.; Rouquerol J.; Siemieniowska T. 1985 REPORTING

PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. Pure & Appl. Chem., Vol. 57, No. 4, pp. 603—619,

- Singh Thakur R., Chaudhary R. y Singh Ch. 2010 Fundamentals and applications of the photocatalytic treatment for the removal of industrial organic pollutants and effects of operational parameters: A review. Journal of renewable and sustainable energy 2.
- Sun H., Wang S., Ang H. M., Tadé Moses O., Li Q. 2010 Halogen element modified titanium dioxide for visible light photocatalysis. Chemical engineering journal 162: 437- 447
- Vargas E. William 2011 Difusión y absorción de luz en materiales no homogéneos: Modelo de Kubelka-Munk ÓPTICA PURA Y APLICADA 163-183.
- Wang D., Xiao L., Luo Q., Li X., An J, Duan Y. 2011 Highly efficient visible light TiO₂ photocatalyst prepared by sol-gel method at temperatures lower than 300 °C Journal of Hazardous Materials 192: 150– 159
- Wang G. 2007 Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ powders in ethanol-water mixed solutions. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 274: 185–191.
- Weizhong J., Ying W., Lixia G. 2007 Influence of TiO₂ film on photocatalytic property of enamels Journal of Non-Crystalline Solids 353: 4191–4194
- Yanagisawa K.; Ovenstone J. 1999 Crystallization of Anatase from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique: Effects of Starting Material and Temperature. J. Phys. Chem. B, 103: 7781-7787