CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S. C.

POSGRADO

“Síntesis, Caracterización y Evaluación de Materiales Nanoestructurados con Propiedades Fotocatalíticas Base TiO_2, Fe_2O_3 y TiO_2-Fe_2O_3"

“Tesis que como Requisito para obtener el Grado de Maestría en Ciencias en Nanotecnología”

Presentan:

Ing. Manuel Medina Mendoza

Ing. Rodrigo Salazar Salazar

Asesor de Tesis

Dr. Alfredo Franco Pérez

Co-Asesor de Tesis

Dr. Isaías Hernández Pérez

Nicolás Romero, Edo. de México – Chihuahua Chihuahua,

Mayo 2014

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a las siguientes instituciones y personas por su valioso apoyo para la realización de este trabajo de tesis.

- Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV), Dr. Francisco Espinosa Magaña, Coordinador de la Maestría en Nanotecnología.

- Instituto de Física de la UNAM, Dr. Alfredo Franco Pérez, Asesor de Tesis.

- Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco (UAM-A), Dr. Isaías Hernández Pérez, Co-Asesor de Tesis.

- Al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología (COMECYT) por la beca otorgada.

- Universidad Tecnológica Fidel Velázquez (UTFV).

ÍNDICE

I Resumen 3
II Abstract 3
III Introducción 4
3.1 Hipótesis 4
3.2 Objetivo General 4
3.3 Objetivos Específicos 4
3.4 Antecedentes 5
3.5 Fotocatálisis Heterogénea 6
3.6 Principio de la Fotocatálisis Heterogénea 7
3.6.1 Semiconductores 7
3.6.2 Etapa Inicial de la Fotocatálisis 9
3.6.3 La Reacción Fotocatalítica 10
3.7 Fotocatálisis con Dióxido de Titanio 12
3.8 Estrategias para Mejorar la Eficiencia del Proceso Fotocatalítico. 13
3.9 Uso de Semiconductores Acoplados 13
3.10 Propiedades del TiO_2 y Fe_2O_3 14
3.11 Mecanismo de la Transferencia de Electrones Entre Partículas 15
3.12 Combinación de la Fotocatálisis con otros Medios de Tratamiento 16
3.13 Fotocatálisis Heterogénea con Peróxido de Hidrógeno 17
3.14 Técnicas de Caracterización Empleadas 18
3.14.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) 18
3.14.2 Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) 18
3.14.3 Difracción de Rayos X (DRX) 19
3.14.4 Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-vis (DRSUV-Vis) 20
3.14.5 Fisisorción de Nitrógeno 21
3.15 Técnicas para la Evaluación de Fotocatalizadores en Medio Acuoso 21
3.16 Colorante Reactivo Negro 5 22
3.17 Modelo de Lagmuir-Hinselwood 22
3.18 Síntesis de Fotocatalizadores Base TiO_2/Fe_2O_3 23
3.18.1 Síntesis Sol-Gel del TiO_2 asistida por Ultrasonido 23

3.18.2 Descomposición del $Fe(NO_3)_3$ en Fe_2O_3 28
IV Materiales y Métodos 30
4.1 Equipo Utilizado 30
4.2 Reactivos Utilizados 30
4.3 Síntesis del TiO_2 31
4.4 Tratamiento Térmico del TiO_2 31
4.5 Síntesis de los Compositos Fe_2O_3/TiO_2 31
4.6 Tratamiento Térmico de los Compositos Fe_2O_3/ TiO_2 33
4.7 Identificación de las Muestras 33
V Resultados y Discusión 34
5.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) 34
5.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) 34
5.1.2 Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) 38
5.2 Difracción de Rayos X (DRX) 41
5.2.1 Identificación de los Picos de los Patrones de DRX 41
5.2.2 Indexación de la Anatasa y Hematita a partir de las Cartas JCPDS 42
5.2.3 Caracterización por Difracción de Rayos X de los Nanocompositos 45
5.3 Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-vis (DRSUV-Vis) 41
5.3.1 Espectros de Reflectancia Difusa 46
5.3.2 Cálculo del Band Gap de las Muestras 47
5.4 Fisisorción de Nitrógeno 51
5.5 Evaluación de los Fotocatalizadores 52
5.5.1 Metodología de Evaluación 52
5.5.2 Actividad Fotocatalítica y Estudio Cinético 55
VI Conclusiones 62
VII Literatura Citada 64

RESUMEN

Fotocatalizadores heterogéneos Fe_2O_3/TiO_2 con diferente relación másica de Fe_2O_3 vs.TiO_2 fueron sintetizados por impregnación asistida por ultrasonido de Fe^{3+} en la superficie de polvos de TiO_2 y calcinados a 300 °C, los polvos de TiO_2 se sintetizaron por el método sol-gel asistido por ultrasonido. Se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (DRSUV-Vis) y fisisorción de nitrógeno para caracterizar las muestras. La actividad fotocatalítica de los heterocompositos Fe_2O_3/TiO_2, Fe_2O_3 puro y TiO_2 puro fueron evaluados por su eficiencia en la fotodegradación de RB5 bajo la luz de una lámpara cuyo máximo de emisión se encuentra localizado en 365 nm. Los experimentos demuestran que el RB5 en una solución acuosa es degradado más eficientemente utilizando fotocatalizadores heterogéneos Fe_2O_3/TiO_2 que utilizando solamente Fe_2O_3 o TiO_2 bajo la radiación de luz del UV cercano. Con la óptima relación másica estimada de 1:1 en el Fe_2O_3/TiO_2 es con el que se obtiene la mayor velocidad de fotodegradación bajo las condiciones experimentales.

ABSTRACT

Fe_2O_3/TiO_2 heterogeneous photocatalysts with different mass ratios of Fe_2O_3 vs. TiO_2 were synthesized by ultrasonic assisted impregnation of Fe^{3+} on the surface of TiO_2 powders and calcined at 300 ºC. TiO_2 powders were synthesized by sol-gel method assisted by ultrasound. Scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance UV-Vis (DRSUV-Vis) and physisorption of nitrogen have been used to characterize the samples. The photocatalytic activities of Fe_2O_3/TiO_2 heterocomposites, pure Fe_2O_3 and pure TiO_2, were evaluated by the photodegrading efficiency of RB5 under the light of a lamp whose emission maximum is located at 365 nm. The experiments demonstrated that RB5 in aqueous solution was more efficiently photodegraded using Fe_2O_3/TiO_2 heterogeneous photocatalysts than either pure Fe_2O_3 or TiO_2 under the near UV light irradiation. With an optimal mass ratio estimated of 1:1 in Fe_2O_3/TiO_2 the highest rate of RB5 photodegradation was achieved under the experimental conditions.

INTRODUCCIÓN

HIPÓTESIS

Es posible mejorar el desempeño fotocatalítico del TiO_2 en su fase anatasa, en la degradación de RB5, al acoplarlo con Fe_2O_3 a través de la asistencia de radiación ultrasónica.

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar, Caracterizar y Evaluar materiales fotosensibles nanocristalinos de TiO_2-Fe_2O_3

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar polvos nanoestructurados de TiO_2 por el método sol-gel asistido por ultrasonido.

Sintetizar nanocompositos semiconductores TiO_2-Fe_2O_3 por impregnación de Fe^{3+} en la superficie de los polvos asistida por ultrasonido.

Caracterizar los materiales obtenidos por microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (DRSUV-Vis) y fisisorción de nitrógeno.

Evaluar el desempeño fotocatalítico de los materiales obtenidos en la degradación del colorante textil RB5.

ANTECEDENTES

Debido a la rápida evolución de las exigencias de los clientes en relación al teñido y acabado de los productos textiles, esta industria se enfrenta con el reto de utilizar grandes cantidades de colorantes, auxiliares y otros productos químicos.

Los colorantes textiles y otros pigmentos industriales, constituyen uno de los grupos orgánicos más grandes a nivel industrial. Del 10 al 25% del total de la producción mundial de colorantes, se pierde durante el proceso de teñido y de un 2 a un 20 % se descargan directamente como efluentes acuosos en el medio ambiente (Zaharia & Suteu, 2012)

Los colorantes tipo azo son los más utilizados comercialmente y se caracterizan por contener dobles enlaces nitrógeno-nitrógeno (-N=N-) . Este tipo de compuestos contienen entre uno y cuatro grupos azoicos generalmente unidos a dos radicales de los cuales al menos uno, pero generalmente ambos, son grupos aromáticos (Wang, Yediler, Lienert, Zijian, & Kettrup, 2003)

La mayor parte de los colorantes sintéticos que se encuentran en la categoría de colorantes azo no son degradados por los tratamientos convencionales de los efluentes industriales o del agua cruda (Oliveira G., Carneiro, Sakagami, Zanoni M., & Umbuzeiro, 2007).

En la zona de influencia de la Universidad Tecnológica Fidel Velázquez, en el Municipio de Nicolás Romero, Edo. de México, existen empresas del ramo textil, las cuales dentro de sus procesos cuentan con el de teñido de fibras, empleando los colorantes tipo azo, que causan impactos ambientales en los ecosistemas de la zona.

La nanotecnología emplea disciplinas que coadyuvan, mediante procesos fisicoquímicos, a la degradación de compuestos orgánicos presentes en los efluentes de la industria textil, los cuales son altamente persistentes en los ecosistemas, es por ello que el presente trabajo contribuye a establecer las bases de investigación básica en la UT Fidel Velázquez y al desarrollo de soluciones efectivas para la eliminación de contaminantes en los sistemas acuáticos de la región.

La fotocatálisis heterogénea es un prometedor método alternativo para la eliminación de contaminantes orgánicos en el agua (Carey, 1976). Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como, por ejemplo, TiO_2, ZnO, CdS, óxidos de hierro, WO_3, ZnS, etc. Estos materiales son económicamente asequibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además, la mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310$ nm), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar. Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha, particularmente el TiO_2 presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A) (Domènech, Jardim, & Litter, 2001).

La fotocatálisis es un área de investigación creciente y de interés actual, prueba de ello es el número creciente de publicaciones año con año como se muestra en la siguiente figura:

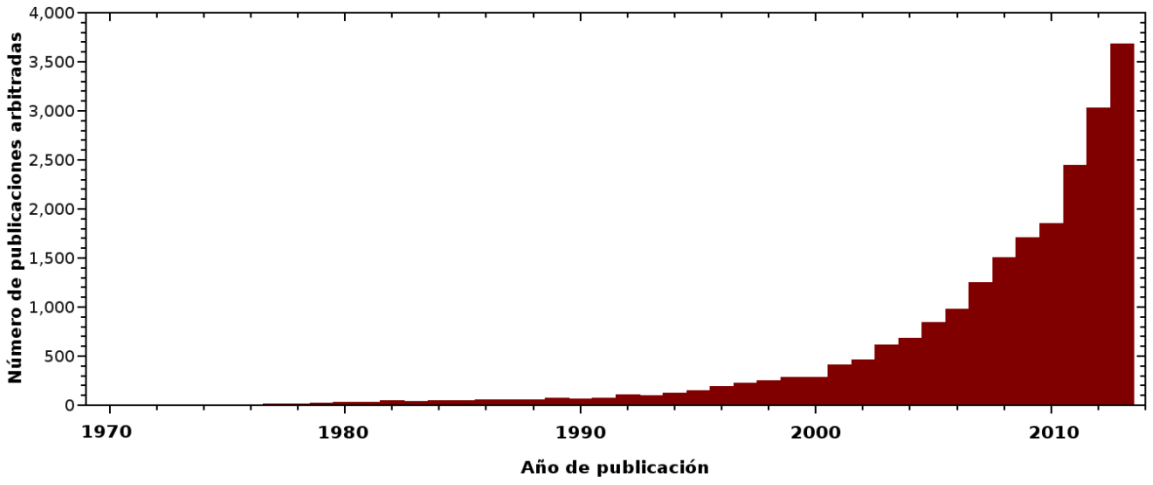


Figura 1 Tendencia en el Interés en la Fotocatálisis, Fuente: Thomson ISI Web of Science, 9/mayo/14. Búsqueda con el término ‘‘photocataly*’’.

El incremento en el rendimiento de los fotocatalizadores está correlacionado con los avances en la nanotecnología, dentro de la investigación de los materiales avanzados la nanotecnología ha impulsado el empleo de los semiconductores en la fotocatálisis heterogénea, ya que a escala nanométrica el área superficial es significativamente mayor, siendo este factor muy importante en las reacciones de óxido-reducción que se llevan en la superficie del material.

PRINCIPIO DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

SEMICONDUCTORES

La teoría cuántica de los sólidos ha establecido una completa y rigurosa descripción de los niveles de energía de un semiconductor, de la naturaleza de los portadores de carga y de las leyes que gobiernan su movimiento. El espectro de energía de los electrones en un cristal ideal consiste de grupos de energía llenos y estados de energía vacíos, llamados también bandas de valencia (B. V.) y de conducción (B. C.) respectivamente. Entre estas bandas de energía existe una zona en la que no es posible que permanezca un electrón por falta de estados de energía, a esta zona se le llama <<Band gap>>, banda prohibida o ancho de banda óptico. Del valor de este ancho de banda óptico dependen las características electrónicas del material, si es mayor a 4 eV es denominado dieléctrico y si es cercana o igual a cero se le denomina metal, en cualquier otra circunstancia se denomina semiconductor. La figura 2 muestra esquemáticamente el potencial redox correspondiente a la banda de valencia y a la banda de conducción para distintos semiconductores, que pueden ser expresados en eV, escala izquierda o en voltios respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno (ENH), escala derecha. Se muestran los potenciales redox de las cuplas ($H^+/½H_2$) y O_2/H_2O respecto del potencial del ENH, hay que notar que dichas líneas se corren por cambios en el pH, en la presión parcial de oxígeno, o en la temperatura. Aquellos materiales cuya banda de conducción se ubica por encima de la línea H^+/H_2 son termodinámicamente capaces de reducir el agua, mientras que los materiales cuya banda de valencia se ubica por debajo de la línea O_2/H_2O pueden oxidarla (Rodríguez, Candal, Solís, Estrada, & Blesa, 2005).

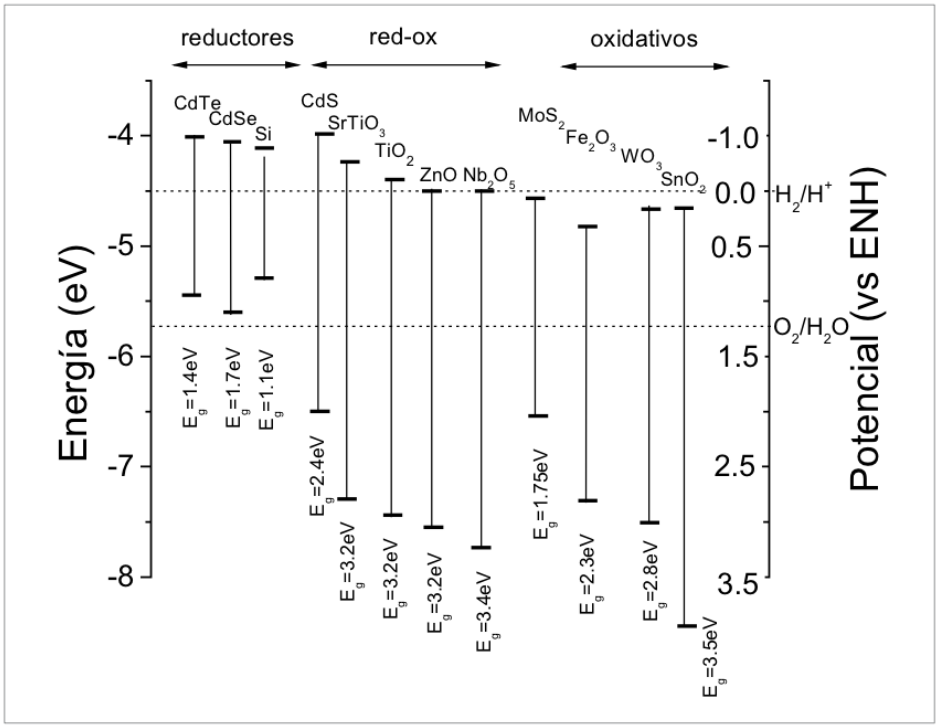


Figura 2 Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores.

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

Reductivos: Pueden producir la reducción del agua y generar H_2, sin embargo su potencial de oxidación es muy débil para oxidarla, como ejemplos se tienen: CdTe, CdSe y Si.

Redox: En este caso existe la posibilidad de oxidar y reducir el agua, como ejemplos se tienen al CdS, $SrTiO_3$, TiO_2, ZnO, Nb_2O_5.

Oxidativos: Pueden producir la oxidación del agua y generar O_2, ya que la banda de valencia esta localizada a un potencial energético suficientemente negativo. Sin embargo en potencial de reducción de la banda de conducción es insuficiente para reducir el agua, como ejemplos se tienen al MoS_2, Fe_2O_3, WO_3, y SnO_2.

ETAPA INICIAL DE LA FOTOCATÁLISIS

La fotocatálisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. (Domènech, Jardim, & Litter, 2001)

El proceso inicia cuando un fotón con energía igual o mayor que la energía del ancho de banda (band gap energy, E_{bg}) del fotocatalizador alcanza la superficie de este, resultando en una excitación molecular. E_{bg} o simplemente E_g la cual se define como la diferencia entre la banda de valencia llena y la banda de conducción vacía.

Esta excitación molecular produce la generación de electrones móviles que saltan a la banda de condución de alta energía (E_{CB}) y deja huecos positivos en la banda de valencia de baja energía (E_{VB}) en el catalizador de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Fotocatalizador} \xrightarrow{E_{\text{fotón}} \geq E_{bg}} e^- + h^+ \qquad \textbf{(1)}$$

A continuación se muestra el ancho de banda o band gap de algunos semiconductores.

Semiconductor	TiO_2 (rutilo)	TiO_2 (anatasa)	ZnO	α-Fe_2O_3	α-ZnS	CdS	ZnSe
E_g (eV)	3.03	3.20	3.35	2.2	3.68	2.43	2.58
λ (nm)	409.2	387.5	370.1	563.6	336.9	510.2	480.6

Tabla 1 Ancho de banda de algunos semiconductores y longitud de onda correspondiente a radiación con esa energía.

LA REACCIÓN FOTOCATALÍTICA

La reacción fotocatalítica heterogénea puede ser representada a través de una serie de pasos. A continuación se ejemplificará el tema con el dióxido de titanio, aunque los conceptos a ser desarrollados son aplicables a otros semiconductores:

1. El TiO_2 foto-excitado genera un electrón y un hueco.

$$TiO_2 \xrightarrow{hv} e^- + h^+ \quad \textbf{(2)}$$

2. Transferencia de electrones del substrato adsorbido (RX_{ad}), agua adsorbida o el ión OH_{ad} al hueco.

$$h^+ + RX_{ad} \rightarrow RX_{ad}^+ \quad \textbf{(3)}$$

$$h^+ + H_2O_{ad} \rightarrow OH_{ad}^{\bullet} + H^+ \quad \textbf{(4)}$$

$$h^+ + OH_{ad}^- \rightarrow OH_{ad}^{\bullet} \quad \textbf{(5)}$$

3. El tercer paso es de gran importancia, sobre todo por la alta concentración de OH^- producto de la disociación del agua en iones.

$$H_2O \rightarrow OH_{ad}^- + H^+ \quad \textbf{(6)}$$

4. El oxígeno molecular actúa como una especie aceptora en la reacción de transferencia de electrones.

$$e^- + O_2 \rightarrow O_2^- \quad \textbf{(7)}$$

5. Los aniones superóxido O_2^- pueden subsecuentemente involucrarse en las siguientes reacciones.

$$O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet} \quad \textbf{(8)}$$

$$H^+ + O_2^- + HO_2^* \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad \textbf{(9)}$$

6. La fotoconversión del hidrógeno proporciona más radicales libres $OH^{\bullet}$

$$H_2O_2 + h_v \rightarrow 2OH^{\bullet} \quad \textbf{(10)}$$

7. Finalmente los radicales $OH^{\bullet}$ oxidan los contaminantes orgánicos adsorbidos (RX_{ad}) en la superficie de las partículas de dióxido de titanio.

$$OH^{\bullet}_{ad} + RX_{ad} \rightarrow \text{Intermediario} \quad \textbf{(11)}$$

Los radicales $OH^{\bullet}$ descritos por la ecuación 11 son muy reactivos y atacan la molécula contaminante hasta degradarla en los correspondientes ácidos minerales, dióxido de carbono y agua.

Hay dos posibles explicaciones de las reacciones fotocatalíticas. Mientras algunos autores sugieren una oxidación indirecta a través del radical hidroxilo unido a la superficie como se muestra en las ecuaciones 5 y 11, otro grupo está a favor de una oxidación directa a través de los huecos en la banda de valencia como se muestra en la ecuación 3 (de Lasa, Serrano, & Salaices, 2005). En la siguiente figura se muestra de manera general estos procesos.

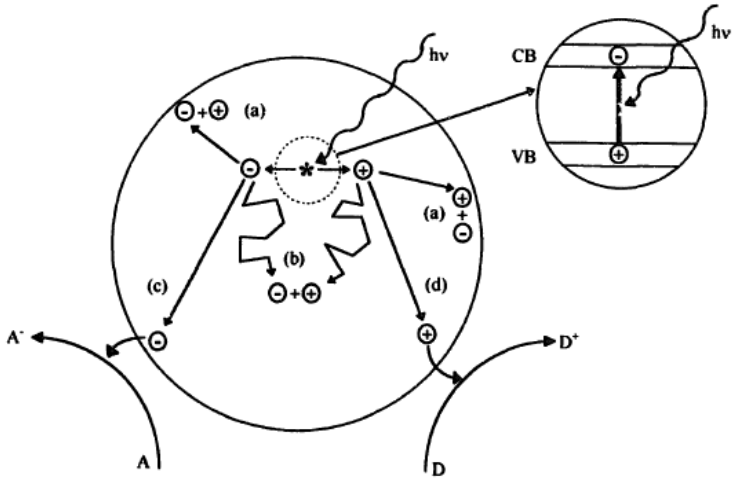


Figura 3 Los esquemas de la generación del par electrón-hueco en una partícula de fotocatalizador y algunos de los mecanismos implicados: a) el fotón promueve la formación del par electrón-hueco b) el hueco se utiliza en la formación de los grupos OH● para promover procesos de oxidación, c) el electrón se utiliza los procesos de reducción, d) el par electrón-hueco se puede recombinar contribuyendo a la ineficiencia del proceso.

La velocidad de reacción r, depende de la masa de catalizador, longitud de onda, concentración inicial del reactivo, temperatura y flujo radiante, a continuación se ilustra esta dependencia.

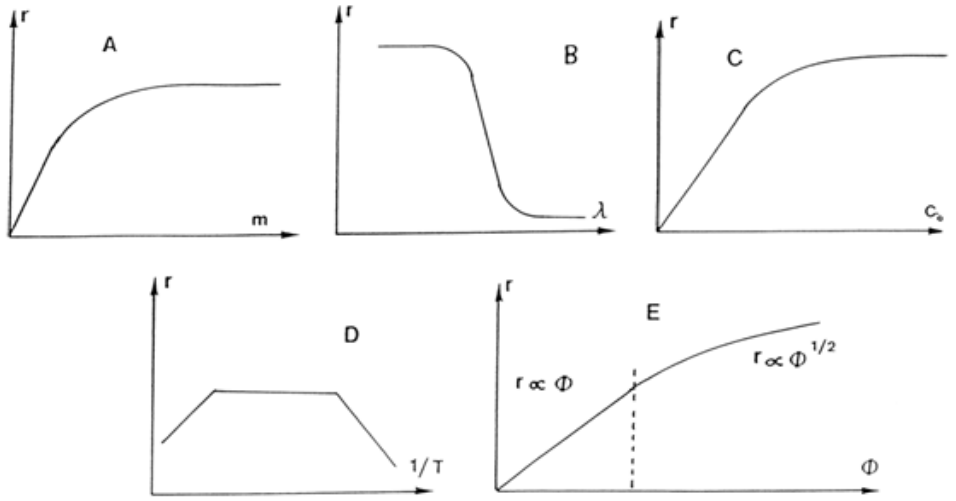


Figura 4 Influencia de los diferentes parámetros físicos que gobiernan la velocidad de reacción r, A) masa de catalizador, B) longitud de onda, C) concentración inicial, D) temperatura y E) flujo radiante.

FOTOCATÁLISIS CON DIÓXIDO DE TITANIO

En la fotocatálisis heterogénea, existen referencias de aplicaciones con múltiples semiconductores como Al_2O_3, ZnO, Fe_2O_3 y TiO_2. Sin embargo, el más ampliamente utilizado es el dióxido de titanio, ya que presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosas y no es demasiado caro, habiéndose evaluado diferentes estructuras del mismo. (Gómez, Urkiaga, Gutiérrez, & de las Fuentes, 2000).

El TiO_2 es casi un semiconductor ideal para fotocatálisis, el TiO_2 es el semiconductor más ampliamente aceptado entre otras razones por su costo y resistencia, pero tiene ciertas limitaciones entre las que destacan su pobre absorción de la radiación visible y una rápida recombinación del par electrón/hueco fotogenerado, por lo anterior es necesario desarrollar estrategias para mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico.

ESTRATEGIAS PARA MEJORAR LA EFICIENCIA DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO.

Los criterios para seleccionar un buen fotocatalizador son: Adecuado potencial redox de la banda de valencia, de modo que sea suficientemente positivo para hacer factible la mineralización de la materia orgánica. Sin embargo su foto-activación debe caer dentro del intervalo de luz visible-UV cercano, necesariamente menor a 4.1 eV para poder aprovechar la luz solar (3.1 a 1.8 eV). Además debe presentar resistencia a la fotocorrosión, baja toxicidad y elevada área activa. (Rodríguez, Candal, Solís, Estrada, & Blesa, 2005)

Se han propuesto varia soluciones de ingeniería de materiales para ampliar la foto-respuesta del espectro solar del fotocatalizador TiO_2, incluyendo compositos de fotocatalizadores con nanotubos de carbono, colorantes sensibilizadores, incorporación de matales nobles o iones metálicos, metales de transición y dopaje con no metales. (Nan, Jin, Chow, & Saint, 2010).

USO DE SEMICONDUCTORES ACOPLADOS

Es posible crear estructuras coloidales acopladas, en el cual la iluminación de un semiconductor produce una respuesta en el otro en la interfase entre ellos. Los fotocatalizadores semiconductores acoplado presentan una alta actividad fotocatalítica en las reacciones en fase gas y líquida por el incremento de la separación de cargas y al extender el rango de energía de fotoexcitation. La geometría de las partículas, textura superficial y tamaño de las partículas juegan un papel importante en la transferencia de electrones entre partículas. La distribución apropiada de los semiconductores individuales y un óptimo espesor de cobertura de semiconductor son cruciales para la separación eficiente de cargas.

Existe interés en acoplar diferentes partículas semiconductoras con TiO_2, ya se han estudiado y reportado el desempeño de compositos TiO_2/CdS, Bi_2S_3/TiO_2, TiO_2/WO_3, TiO_2/SnO_2, TiO_2/MoO_3 y TiO_2/Fe_2O_3 (Gupta Shipra & Tripathi, 2011).

(Peng, Xie, Lu, Fan, & Wang, 2010) reportan que con una relación másica 7:3 en los semiconductores acoplados Fe_2O_3/TiO_2 se logra la mejor actividad fotocatalítica en la fotodegradación del colorante textil Naranja II, mientras que (Palanisami, Babu, Sundaravel, Anandan, & Murugesan, 2013) reportan que con una relación 3:7 en fotocatalizadores mesoporosos Fe_2O_3/TiO_2 logran la mejor actividad fotocatalítica en la degradación de 4-clorofenol.

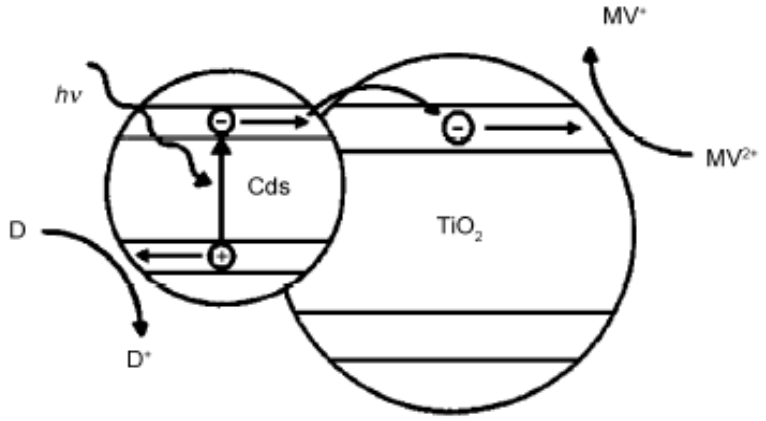


Figura 5 Ejemplo del proceso de inyección de carga fotoinducida que se produce tras la excitación del CdS en elCdS/TiO_2 coloidal en presencia de un donador de electrones de sacrificio D y un secuestrante de electrones (metilviológeno, MV^{2+}).

PROPIEDADES DEL TIO_2 Y FE_2O_3

El dióxido de titanio es uno de los semiconductores más investigados dentro de los procesos de oxidación avanzada, debido a que éste posee propiedades fotoconductoras y fotocatalíticas que lo presentan como uno de los óxidos de mayor impacto en la degradación de azo-colorantes, oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COV's) y degradación de compuestos orgánicos clorados, entre otros.

El TiO_2 es en realidad $TiO_{2-x,}$ por lo que es un semiconductor extrínseco tipo N, donde las vacancias de oxígeno son compensadas por el Ti^{3+} que actúan como donadores de electrones en la red (Candal, Bilmes, & Blesa, 2001).

La eficiencia de las reacciones fotocatalíticas es inducida por una deseable área específica. El TiO_2 puede existir en existen tres fases cristalinas presentes en el fotocatalizador TiO_2: anatasa, rutilo y brookita, anatasa es la fase activa en las reacciones fotocatalíticas, rutilo como fase única no muestra actividad, aunque existen reportes que afirman lo contario y su papel parece importante cuanto el catalizador tiene mezcla de fases.

Las partículas de óxidos de hierro resultan de interés en los campos de la nanociencia y nanotecnología debido a las propiedades físico-químicas nuevas y únicas que se obtienen de acuerdo a su tamaño de partícula, morfología y forma ingenieril. Varias formas polimórficas de nanopartículas de óxido de fierro son usadas en diferentes procesos industriales, como líquidos magnéticos, electrodos en sistemas no acuosos, baterías alcalinas, fabricación de pigmentos y en reacciones fotocatalíticas en la degradación de compuestos azo (Cruz Alavéz & Flores Márquez, 2011).

Muchos investigadores han estudiado de fotocatalizadores que son eficientes en el rango de la luz visible. Entre estos, el óxido de hierro con un bajo ancho de banda prohibida, 2.2 eV puede absorber la mayor parte de la luz visible y tiene las ventajas de ser de bajo costo y una alta estabilidad química. Se ha considerado como un semiconductor favorable con aplicaciones potenciales en fotocatálisis. Sin embargo, su facilidad para recombinar los pares electron–hueco inhiben sus aplicaciones prometedoras.

MECANISMO DE LA TRANSFERENCIA DE ELECTRONES ENTRE PARTÍCULAS

El procedimiento de síntesis de mezclas de semiconductores tiene un marcado efecto sobre la actividad del fotocatalizador. Hoy en día, la teoría IPET (Inter-Particle Electron Transfer) ha sido ampliamente utilizada para describir el efecto de promoción en la fotocatálisis, a continuación se ilustra el mecanismo de la transferencia de electrones entre partículas semiconductoras que tiene lugar en el TiO_2/CdS, para el TiO_2 combinado con otros semiconductores el mecanismo es similar (Ibrahim Gaya & Halim Abdullah, 2008).

$$CdS + hv \rightarrow CdS(h^+ + e^-) \quad \textbf{(12)}$$

$$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2(h^+ + e^-) \quad \textbf{(13)}$$

$$CdS(h^+ + e^-) + TiO_2 \rightarrow CdS(h^+)TiO_2(e^-) \quad \textbf{(14)}$$

$$CdS(h^+ + e^-) + TiO_2(h^+ + e^-) \rightarrow CdS(h^+ + h^+) + TiO_2(e^- + e^-) \quad \textbf{(15)}$$

El exceso de electrones en el TiO_2 puede ser secuestrado por quimisorción del oxígeno molecular diatómico.

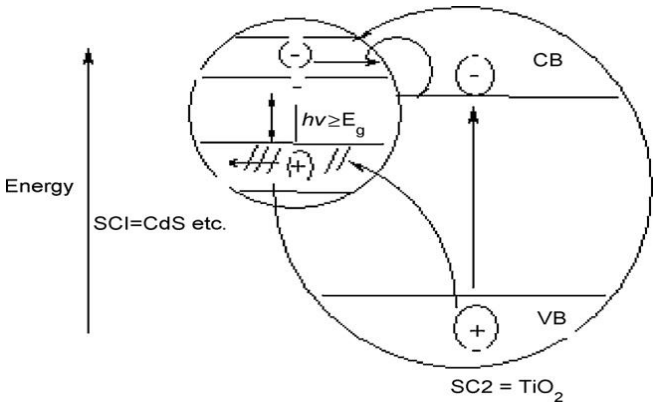


Figura 6 Diagrama de bandas que ilustra la transferencia de portadores de carga en los semiconductores acoplados.

COMBINACIÓN DE LA FOTOCATÁLISIS CON OTROS MEDIOS DE TRATAMIENTO

En años recientes, la fotocatálisis se ha combinado con otros medios de tratamientos físicos y químicos para mejorar la eficiencia de la fotocatálisis, generalmente la integración de varios métodos proporciona una alta eficiencia comparada con los tratamientos individuales, el TiO_2 ha sido combinado con ozonación, filtración con membrana y tecnología de ultrasonido para el tratamiento de varios compuestos orgánicos. (Ahmed, Rasul, Martens, Brown, & Hashib, 2011) La elección del método depende de la clase y nivel de contaminantes.

La combinación del TiO_2 con aditivos inorgánicos tales como O_3, Fe^{2+}/Fe^{3+} + H_2O_2, H_2O_2, $S_2O_8^{2-}$ y BrO_3^- se agregan para atrapar más electrones y generar más especies como el ●OH que promuevan la oxidación (Ibrahim Gaya & Halim Abdullah, 2008).

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow {}^{\bullet}OH + {}^{-}OH \quad \textbf{(16)}$$

$$S_2O_8{}^{2-} + e^- \rightarrow SO_4{}^{2-} + SO_4{}^{\bullet-} \quad \textbf{(17)}$$

$$S_2O_8{}^{2-} + e^- \rightarrow SO_4{}^{2-} + SO_4{}^{\bullet-} \quad \textbf{(18)}$$

$$SO_4{}^{\bullet-} + H_2O \rightarrow SO_4{}^{2-} + {}^{\bullet}OH + H^+ \quad \textbf{(19)}$$

$$BrO_3^- + 2H^+ + e^- \rightarrow BrO_2^{\bullet} + H_2O \quad \textbf{(20)}$$

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow [BrO_2^-, HOBr] \rightarrow Br^- + 3H_2O \quad \textbf{(21)}$$

$$O_3 + e^- \rightarrow O_3^- \quad \textbf{(22)}$$

$$O_3^{\bullet} + H^+ \rightarrow HO_3^{\bullet} \quad \textbf{(23)}$$

$$HO_3^{\bullet} \rightarrow +HO\bullet + O_2 \quad \textbf{(24)}$$

FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

El peróxido de hidrógeno es un potente agente oxidante no selectivo y una buena fuente de radicales libres. Es además un aditivo deseable ecológicamente, ya que genera en su descomposición únicamente agua y/o oxígeno además de ser económico (Gómez, Urkiaga, Gutiérrez, & de las Fuentes, 2000).

Después del oxígeno, el peróxido de hidrógeno es el agente oxidante más extensamente estudiado. En la gran mayoría de los casos, la velocidad del proceso aumenta de acuerdo con la siguiente secuencia: $O_2 < H_2O_2 < (H_2O_2 + O_2)$. El papel del H_2O_2 es múltiple, en el proceso de fotocatálisis heterogénea es capaz de reaccionar tanto con huecos como con electrones, y generar en ambos procesos radicales •OH; además, es capaz de oxidar directamente algunos de los intermediarios, generando en el proceso radicales •OH adicionales.

Con la adición de H_2O_2, mejora la degradación debido al aumento en la concentración de radicales hidroxilo (Ahmed, Rasul, Martens, Brown, & Hashib, 2011).

$$H_2O_2 + e_{CB}^- \rightarrow {}^{\bullet}OH + OH^- \quad \textbf{(25)}$$

$$H_2O_2 + h_v \rightarrow {}^{\bullet}OH + {}^{\bullet}OH \quad \textbf{(26)}$$

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS

En este trabajo de tesis los materiales nanoestructurados sintetizados fueron caracterizados por las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (DRSUV-Vis) y fisisorción de nitrógeno, a continuación se describe brevemente cada una de estas.

MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secundary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite colectar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas.

ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDS)

El análisis EDS es un procedimiento estándar para identificar y cuantificar la composición elemental de áreas de muestra hasta con tamaño tan pequeño como de algunos micrómetros cúbicos. El material de muestra es bombardeado con electrones de un SEM y los rayos X producidos son medidos con un espectroscopio de rayos X. Cada elemento tiene una longitud de onda característica y puede ser identificado por esta.

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ, una porción del haz es difundida por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es difundida, y la que queda pasa a la tercera capa y así sucesivamente. El efecto acumulativo de esta difusión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz, ver figura 7. Las condiciones para que ocurra la difracción son las siguientes: la separación entre las capas de átomos debe ser aproximadamente la misma que la longitud de onda de la radiación y los centros de dispersión deberán estar distribuidos de manera muy regular.

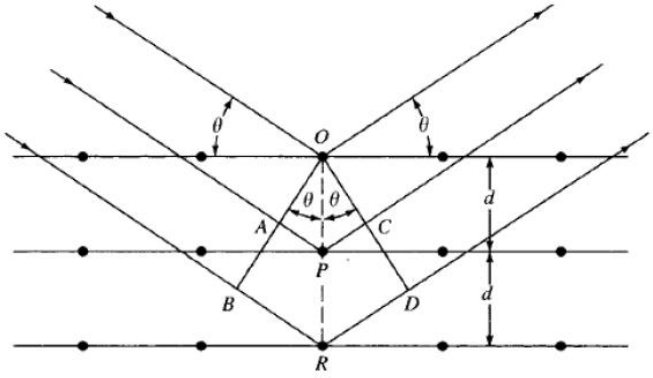


Figura 7 Difracción por tres planos en una red periódica

La caracterización por DRX nos permite la identificación de fases cristalinas de los materiales, ya que cada material tiene un espectro único. La información que podemos obtener adicional, tal como, orientación cristalina, parámetros de red, nivel de esfuerzos residuales y tamaño de partícula, nos da la capacidad de explicar fenómenos que ocurren en los materiales.

Frecuentemente las propiedades ópticas de nanoestructuras no soportadas o en forma de polvo son determinadas dispersando el material en medios líquidos y efectuando espectroscopia de absorción UV-Vis. La espectroscopia UV-vis de reflectancia difusa es ideal para la caracterización de materiales sólidos opacos, entre ellos películas, filtros y pigmentos. Aunque la posición de la banda de absorción para estos semiconductores nanoestructurados puede estar bien definida, la determinación precisa del valor de la energía E_g es difícil. Sin embargo, usando el formalismo de Kubelka-Munk (Kubelka, New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I, 1948) (Kubelka, New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part II: Nonhomogeneous Layers, 1954) en los espectros de reflectancia difusa obtenidos de las muestras, es posible conocer E_g sin ambigüedad, mediante el uso de la ecuación:

$$\alpha \propto \frac{\left[hv - E_g\right]^{1/\eta}}{hv} \qquad \textbf{(27)}$$

Donde h es la constante de Planck, ν la frecuencia de vibración, α el coeficiente de absorción y Eg el band gap. El valor de η denota la naturaleza de la transición.

Para una transición directa permitida η=1/2
Para una transición directa prohibida η=3/2
Para una transición indirecta permitida η=2
Para una transición indirecta prohibida η=3

FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

La adsorción de N_2 se utiliza para la caracterización textural de los materiales, la cual considera dos aspectos fundamentales, la superficie específica y la porosidad, esto se logra a partir de los isotermas de adsorción usando el método de BET para el área superficial y el de BHJ para la porosidad.

La teoría BET (Brunauer, Emmett, & Teller, 1938) tiene como objetivo explicar la adsorción física de las moléculas de gas sobre una superficie sólida y sirve como base para el análisis y la medición de la superficie específica de un material.

TÉCNICAS PARA LA EVALUACIÓN DE FOTOCATALIZADORES EN MEDIO ACUOSO

La evaluación de fotocatalizadores en medio acuosos básicamente consiste en seguir la concentración de una sustancia o combinación de sustancias a degradar en el tiempo, usando un reactor y un método de cuantificación, a veces se utiliza una reacción modelo cuando no hay un interés en particular en degradar un compuesto orgánico en particular, con los datos obtenidos se determina la velocidad de degradación del contaminante en las condiciones establecidas.

Otras veces se siguen en el tiempo los parámetros de calidad del agua de interés como lo son DBO, DQO y COT.

El seguimiento del proceso de fotocatálisis también puede realizarse indirectamente, midiendo el pH, o las concentraciones de iones inorgánicos como cloruro, nitrato, nitrito, fosfato, amonio y sulfato, entre otros, que resultan de la eliminación u oxidación de los heteroátomos presentes en la estructura química de los contaminantes degradados como resultado del proceso oxidativo.

COLORANTE REACTIVO NEGRO 5

En este trabajo de tesis se estudia la degradación del RB5, por lo que es importante conocer su estructura molecular y sus características.

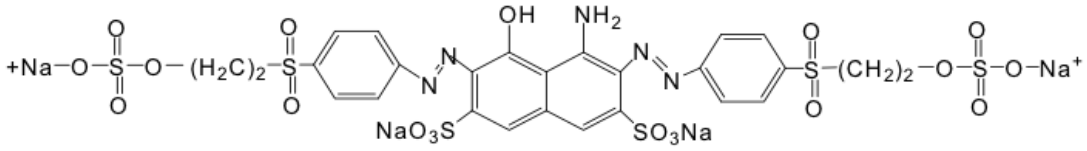


Figura 8 Estructura molecular del colorante Negro Reactivo 5 (RB%), clase diazo, grupo reactivo sulfato etilsulfona, pH natural 5.8, $\lambda_{máx.}$ 597 nm, peso molecular 991.82 g/mol, CAS No. 17095-24-8.

MODELO DE LAGMUIR-HINSELWOOD

El modelo cinético de Langmuir–Hinshelwood permite describir la cinética del proceso fotocatalítico (Nan, Jin, Chow, & Saint, 2010) con la siguiente ecuación:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k\theta_x = -\frac{kKC}{1+KC} \qquad \textbf{(28)}$$

Donde *r* expresa la velocidad de la reacción (del inglés rate), t es el tiempo de reacción, K la constante de equilibrio de adsorción del sustrato en la superficie del catalizador, k es la constante cinética de la reacción para las condiciones experimentales y C es la concentración del contaminante a degradar.

Si definimos $K_1 = kK$ y $K_2 = K$ entonces la expresión anterior queda como sigue:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{K_1 C}{1+K_2 C} \qquad \textbf{(29)}$$

SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES BASE TiO_2/Fe_2O_3

En este trabajo de tesis se sintetizan primeramente polvos de TiO_2 por el método de sol-gel asistido por ultrasonido, una vez obtenidos se sintetizan los fotocatalizadores Fe_2O_3/TiO_2 con diferente relación másica Fe_2O_3 vs TiO_2 por impregnación de Fe^{3+} en la superficie de los polvos del TiO_2 al doparlo con Fe_2O_3 asistido por ultrasonido empleando como precursor $Fe(NO_3)\cdot 9H_2O$, lo que provoca la sustitución de Ti^{4+} por Fe^{3+} en la red de anatasa, por estas razones es importante describir los procesos de síntesis sol-gel asistida por ultrasonido y el de descomposición del $Fe(NO_3)$ en Fe_2O_3.

SÍNTESIS SOL-GEL DEL TIO_2 ASISTIDA POR ULTRASONIDO

Los métodos de laboratorio se emplean esencialmente para preparar materiales con características definidas a partir de soluciones acuosas o alcohólicas que contienen precursores de TiO_2. Los precursores usuales son tetracloruro o alcóxidos de titanio. Mediante la hidrólisis controlada del precursor o empleando una relación [precursor]/[H2O] elevada, se obtienen soles de TiO_2 de distintas características. En el primer caso suelen obtenerse soles poliméricos, en los cuales el TiO_2 aparece con estructuras de baja dimensionalidad (por ejemplo fibras). En el segundo caso se obtienen soles partículados que, dependiendo del pH de la solución, resultan cristalinos o amorfos. Las reacciones involucradas en la hidrólisis de alcóxidos se muestran a continuación, usando el iso-propóxido (i-Opr) como ejemplo:

$$\mathrm{Ti(i-OPr)_4 + H_2O \rightarrow Ti(i-OPr)_3OH + HO-Pr} \quad \textbf{(30)}$$

$$\mathrm{Ti(i-OPr)_3OH + Ti(i-OPr)_4 \rightarrow (i-PrO)_3Ti-O-Ti(i-PrO)_3 + HO-Pr} \quad \textbf{(31)}$$

$$\mathrm{Ti(i-OPr)_3OH + Ti(i-OPr)_3\,OH \rightarrow (i-PrO)_3Ti-O-Ti(i-PrO)_3 + H_2O} \quad \textbf{(32)}$$

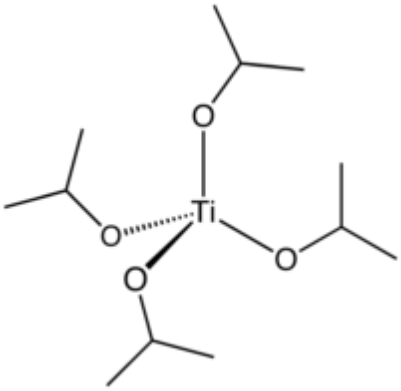


Figura 9 Estructura del Isopropóxido de Titanio

Las reacciones mostradas en las ecuaciones (31) y (32) son de condensación, y dependiendo de la cantidad de agua, pueden continuarse dando polímeros (defecto estequiométrico de agua) o partículas (en exceso de agua).

Luego de la eliminación del exceso de reactivos y los subproductos de reacción, los soles producen agregados muy poco cristalinos de alta área superficial. Por evaporación o desestabilización, los soles pueden producir geles que, a su vez, se transforman en xerogeles por deshidratación. Para obtener polvos, los xerogeles deben molerse adecuadamente y luego tratarse térmicamente. En el tratamiento térmico se eliminan el exceso de alcohol y ácido (o base) y se completala cristalización.(comúnmente a anatasa, aunque los precursores dializados a pH muy bajo pueden conducir a rutilo) (Rodríguez, Candal, Solís, Estrada, & Blesa, 2005).

El ultrasonido ha sido aplicado con éxito durante la hidrólisis del isopropóxido de titanio en agua. El mecanismo deformación sonoquímica de TiO_2 nanocristalino está basado en el efecto que la irradiación ultrasónica en la especies hidrolíticas agregadas genera localmente muchos centros activos los cuales van a ser las semillas del crecimiento nanocristalino (González Reyes, Síntesis Sonoquímica de TiO2 y Estudio de sus Propiedades Optoelectrónicas, 2009).

Se han llevado a cabo investigaciones en el área de la cavitación acústica para la síntesis de nanopartículas, aprovechando los fenómenos de cavitación acústica en un medio.

La cavitación es el fenómeno de la formación secuencial de crecimiento y colapso de millones de burbujas microscópicas de vapor en el líquido. El colapso o la implosión de estas burbujas crea altas temperaturas localizadas alrededor de unos 5000-10000 K y una presión de aproximadamente 1000-2000 atmósferas, resultando así hot-spots con períodos de vida cortos y localizados en la fase líquida (Patil & Pandit, 2007).

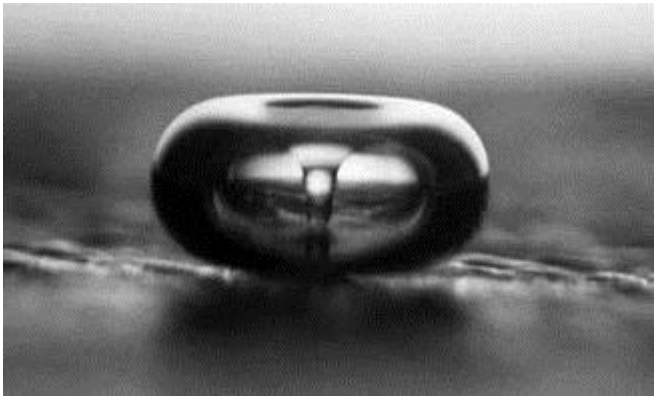


Figura 10 Burbuja de cavitación

El método síntesis por sonoquímica para la preparación de nanopartículas fue inicialmente aplicado por Suslick en 1991 (Grinstaff, 1992). Suslick preparó nanopartículas de Fe por sonificación de $Fe(CO)_5$ en una solución ácida, obteniéndose Fe amorfo con tamaño de partícula de 10-20 nm . El método de descomposición sonoquímica ha sido usado también para producir nanopartículas de Fe, Mo_2C, Ni, Pd y Ag (Suslick, Acoustic Cavitation and its Chemical Consequences, 1999).

El método sonoquímico ha sido de gran importancia en el área de ciencia de materiales iniciando con la preparación de productos amorfos, incorporación de nanomateriales en materiales mesoporosos (Leighton, 1995) y el depósito de

nanopartículas en cerámicos y superficies poliméricas (Suslick & Price, Applications of Ultrasound to Materials Chemistry, 1999).

El principio de la sonoquímica es el rompimiento de los enlaces químicos con la aplicación de ondas ultrasónicas de alta energía usualmente entre 20 kHz y 10 MHz. El fenómeno físico responsable de los procesos sonoquímicos es la cavitación acústica. De acuerdo a las teorías publicadas para la formación de nanopartículas por sonoquímica; el evento fundamental que ocurre durante la síntesis, es la creación, crecimiento y colapso de las burbujas en el líquido.

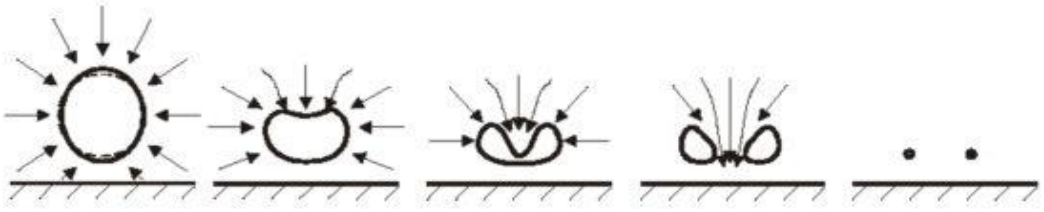


Figura 11 Mecanismo de implosión de las burbujas de cavitación

Estas burbujas son de tamaño nanométrico. Los vapores del soluto se difunden en la burbuja del solvente y cuando la burbuja alcanza un cierto tamaño, el colapso de está tiene lugar.

Durante el colapso se generan temperaturas extremas, lo que es suficiente para que se presente el rompimiento de los enlaces químicos en el soluto. El colapso de la burbuja tiene lugar en menos de un nanosegundo (Colussi & Hoffmann, 1999) Asimismo, también se presenta una velocidad muy alta de enfriamiento (1011 Ks^{-1}) que obstruye la organización y cristalización de los productos. Debido al rompimiento de los enlaces que ocurre en el precursor en la fase gaseosa, se obtienen partículas amorfas. Sin embargo, también es posible obtener mediante este método de síntesis materiales nanoestructurados.

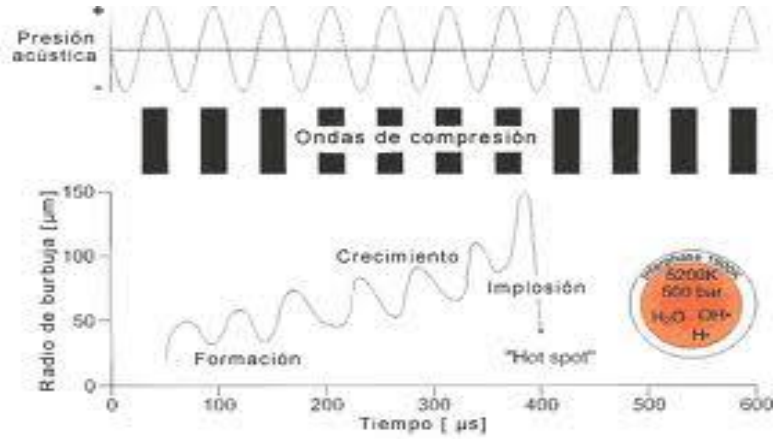


Figura 12 Tiempos típicos de formación crecimiento e implosión de burbujas de cavitación.

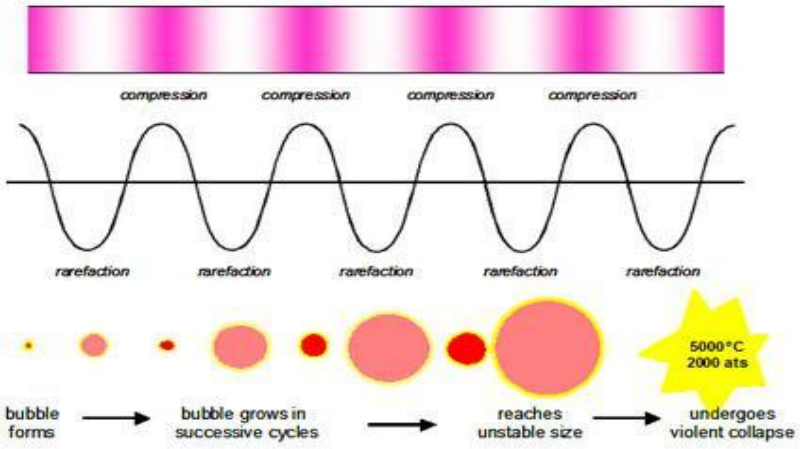


Figura 13 Fenómeno de compresión y expansión en el mecanismo de cavitación

La descomposición del $Fe(NO_3)_3$ en Fe_2O_3 se lleva a cabo de acuerdo a la siguiente reacción:

$$2Fe(NO_3)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 6NO_2(g) + 1.5O_2(g) \quad \textbf{(33)}$$

Esta reacción es espontánea por encima de 171 ºC, ya que para estas condiciones el cambio en la energía libre de Gibss (ΔG°) es negativo, los valores de ΔG a diferentes temperaturas se determinan por la simulación de esta reacción empleando el programa HSC Chemistry™ versión 6.0, como se muestra en la siguiente tabla:

2Fe(NO3)3(ia) = Fe2O3 + 6NO2(g) + 1.5O2(g)

T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kcal	cal/K	kcal		
160.000	184.214	415.144	4.394	6.064E-003	-2.217
161.000	184.314	415.376	3.979	9.930E-003	-2.003
162.000	184.415	415.607	3.563	1.623E-002	-1.790
163.000	184.515	415.838	3.148	2.646E-002	-1.577
164.000	184.616	416.068	2.732	4.308E-002	-1.366
165.000	184.717	416.299	2.315	6.998E-002	-1.155
166.000	184.817	416.528	1.899	1.135E-001	-0.945
167.000	184.918	416.758	1.482	1.836E-001	-0.736
168.000	185.019	416.987	1.065	2.966E-001	-0.528
169.000	185.120	417.215	0.648	4.781E-001	-0.321
170.000	185.221	417.444	0.231	7.692E-001	-0.114
171.000	185.322	417.672	-0.187	1.235E+000	0.092
172.000	185.424	417.899	-0.604	1.980E+000	0.297
173.000	185.525	418.126	-1.022	3.168E+000	0.501
174.000	185.626	418.353	-1.441	5.060E+000	0.704
175.000	185.728	418.580	-1.859	8.066E+000	0.907
176.000	185.829	418.806	-2.278	1.283E+001	1.108
177.000	185.931	419.032	-2.697	2.039E+001	1.309
178.000	186.032	419.258	-3.116	3.232E+001	1.509
179.000	186.134	419.483	-3.535	5.115E+001	1.709
180.000	186.236	419.708	-3.955	8.081E+001	1.907

Fe(NO3)3(ia)		Extrapolated from		398.000 K		
Formula	**FM**	**Conc.**	**Amount**	**Amount**	**Volume**	
	g/mol	**wt-%**	**mol**	**g**	**l or ml**	
Fe(NO3)3(ia)	241.862	100.000	2.000	483.723	0.000	ml
	g/mol	**wt-%**	**mol**	**g**	**l or ml**	
Fe2O3	159.692	33.013	1.000	159.692	30.476	ml
NO2(g)	46.006	57.064	6.000	276.033	134.482	l
O2(g)	31.999	9.923	1.500	47.998	33.620	l

Tabla 2 Resultados de la simulación de la descomposición del $Fe(NO_3)_3$ en Fe_2O_3 en un rango de 160 a 180 ºC con un paso de 1 ºC con el programa HSC Chemistry 6.0

A través de la asistencia de radiación ultrasónica es posible alcanzar las condiciones de temperatura para que se lleve a cabo esta reacción.

EQUIPO UTILIZADO

El principal equipo utilizado para la síntesis y tratamiento térmico de los materiales producidos es el siguiente:

- Cuba ultrasónica marca Cole Parmer modelo 08895-40. Entrada: 117 V, 50-60 Hz 495 W, 4 A; Salida: 135 W, 42 kHz ± 6%.

Figura 14 Cuba ultrasónica empleada para la síntesis de los materiales producidos.

- Mufla eléctrica marca Termolyne serie modelo F48015 de 120 V, 50/60 Hz, 15 A y 1800 W. con rango de temperatura de operación de 100 a 1200 ºC

REACTIVOS UTILIZADOS

Los reactivos utilizados para la síntesis de los semiconductores acoplados Fe_2O_3/TiO_2 se muestran en la siguiente tabla:

Reactivo	Fórmula	Peso Molecular g/mol	Marca	Pureza
Tetra-isopropóxido de titanio	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	284.22	Aldrich	97%
Alcohol etílico anhidro	CH_3CH_2OH	46.07	J.T. Baker	99.8%
Nitrato Férrico nona hidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$	404.00	J.T. Baker	97%

Tabla 3 Reactivos empleados la síntesis de los nanocompositos Fe_2O_3/TiO_2

SÍNTESIS DEL TIO_2

Se sintetizó TiO_2 tomando como base la metodología reportada por (González Reyes, Síntesis Sonoquímica de TiO2 y Estudio de sus Propiedades Optoelectrónicas, 2009) por el método sol-gel asistido por sonicación (síntesis sonoquímica), usando como precursor tetra-isopropóxido de titanio y etanol como medio de transporte y presión.

A 15 ml de etanol se adicionaron 35 ml de tetra-isopropoxido de titanio, se agitó por 5 minutos, la mezcla fue tratada mediante radiación ultrasónica empleando una cuba ultrasónica. La radiación ultrasónica fue aplicada durante un tiempo de 50 minutos, a una temperatura no mayor a 30 ºC y se deja reposar por 5 min.

El producto obtenido fue secado en una parrilla de calentamiento con agitación magnética, inicialmente se calienta desde temperatura ambiente a 80 ºC en 30 min con agitación y se mantuvo la temperatura en 80 °C y la agitación hasta que el producto estuviera seco en apariencia, libre de solventes; el producto obtenido fue un polvo de color blanco.

TRATAMIENTO TÉRMICO DEL TIO_2

Se lleva a cabo un tratamiento térmico en el horno, con una atmósfera de aire a 500 ºC por 2 horas, ya que como reporta (Portillo Vélez, 2012), a esta condiciones de síntesis se tiene la mejor actividad fotocatalítica empleando el método de síntesis de (González Reyes, Síntesis Sonoquímica de TiO_2 y Estudio de sus Propiedades Optoelectrónicas, 2009).

SÍNTESIS DE LOS COMPOSITOS FE_2O_3/TIO_2

Los compositos de Fe_2O_3/TiO_2 fueron preparados usando el método reportado por (Peng, Xie, Lu, Fan, & Wang, 2010). Se utilizaron 30 ml de soluciones de $Fe(NO_3)_3$·9H2O en etanol, estas se adicionan a 1.5 g de polvo de

TiO_2, se agita por 30 min y se aplica radiación ultrasónica por 30 min. El etanol se evapora a 50 ºC.

La concentración teórica de Fe_2O_3 en los compositos obtenidos se muestra en la siguiente tabla:

Molaridad de la solución $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H2O$	**% peso teórico de Fe_2O_3 en el nanocomposito**
.27	30
.63	50
.94	60
1.46	70

Tabla 4 Molaridades de las soluciónes de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H2O$ empleadas en la preparación de los compositos.

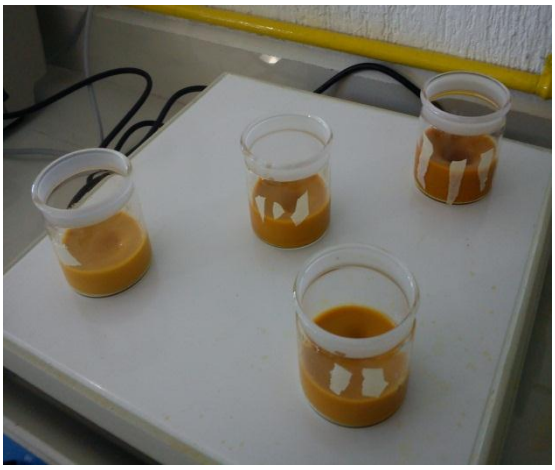


Figura 15 Proceso de agitación de las distintas soluciones de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en etanol y polvo de TiO_2

Para fines de comparación y análisis también se preparó Fe_2O_3 sin TiO_2 para lo que se utilizaron 30 ml de una solución 1.46 M de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H2O$ en etanol, se agitó por 30 min y se aplicó radiación ultrasónica por 30 min. El etanol se evaporó a 50 ºC.

TRATAMIENTO TÉRMICO DE LOS COMPOSITOS Fe_2O_3/ TiO_2

Las muestras fueron calcinadas a 300 ºC por 10 min. Luego las muestras se lavaron abundantemente con etanol y finalmente fueron calcinadas a 300 ºC por 6 horas.

IDENTIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS

A fin de identificar las muestras se les asigna la siguiente codificación:

Código de la Muestra	Descripción
TiO_2	Dióxido de Titanio
$7TiO_2$–$3Fe_2O_3$	Composito Fe_2O_3/TiO_2 sintetizado empleando una relación entre precursores calculada para obtener un 30 % peso de Fe_2O_3
$5TiO_2$–$5Fe_2O_3$	Composito Fe_2O_3/TiO_2 sintetizado empleando una relación entre precursores calculada para obtener un 50 % peso de Fe_2O_3
$4TiO_2$–$6Fe_2O_3$	Composito Fe_2O_3/TiO_2 sintetizado empleando una relación entre precursores calculada para obtener un 60 % peso de Fe_2O_3
$3TiO_2$– $7Fe_2O_3$	Composito Fe_2O_3/TiO_2 sintetizado empleando una relación entre precursores calculada para obtener un 70 % peso de Fe_2O_3
Fe_2O_3	Óxido Férrico

Tabla 5 Identificación de las muestras obtenidas

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se obtienen seis muestras distintas en forma de polvos. El identificado como TiO_2 es de color blanco, el Fe_2O_3 de color café rojizo, para las muestras intermedias se observa un ligero aumento gradual en la coloración café rojiza al aumentar su concentración de Fe_2O_3.

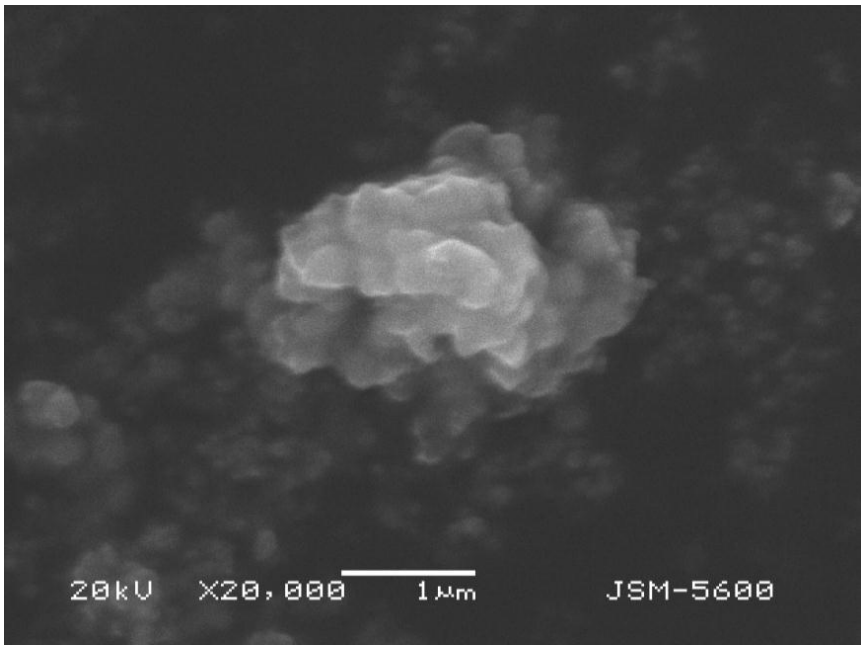
El resultado de la caracterización de estas muestras exhiben sus propiedades más importantes.

MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDS)

MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Se analizaron muestras de los materiales obtenidos en un microscopio electrónico JEOL 5600 con el que se obtuvieron imágenes de los polvos de TiO_2 y $5TiO_2$-$5Fe_2O_3$. Se analiza este último ya que es el que presenta la mejor actividad fotocatalítica como se explica más adelante. En ambas muestras se observan agregados nanoestrucucturados de 1 a 3 µm, formados de nanopartículas, para el TiO_2 estas son de un diámetro aproximado de 60nm y para el $5TiO_2$-$5Fe_2O_3$ de unos 100 nm, tal y como se muestra en las siguientes figuras:

a)



b)

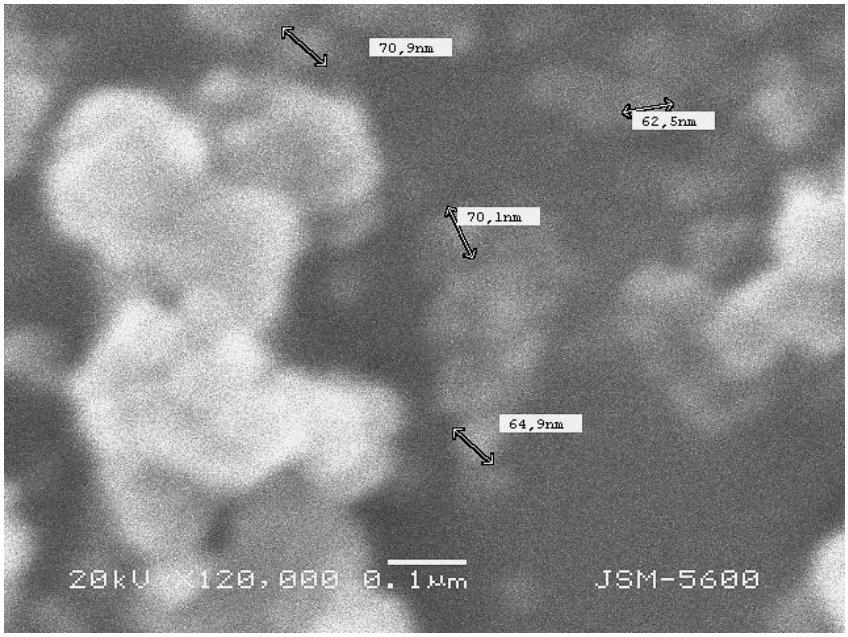
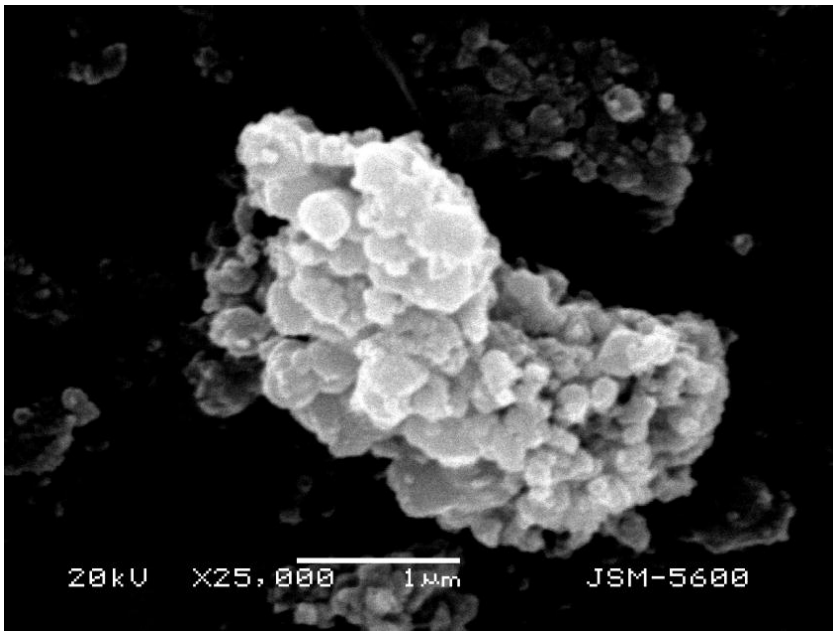


Figura 16 Micrografías SEM del TiO_2, obtenidas empleando un detector de electrones secundarios: a) agregado de partículas y b) medición del tamaño de partículas.

a)



b)

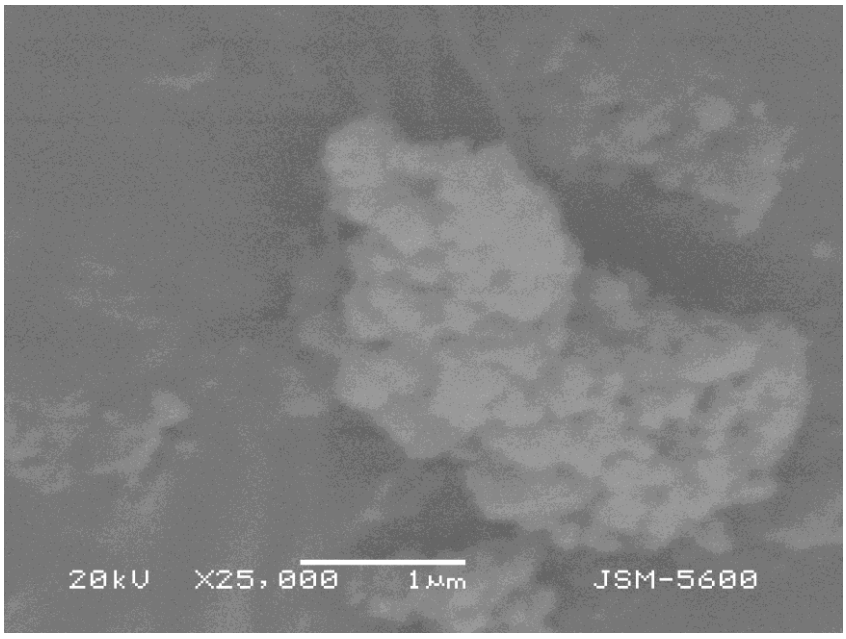


Figura 17 Micrografías SEM que muestran agregados de las partículas de $5TiO_2$-$5Fe_2O_3$. En a) se utiliza el detector de electrones secundarios y en b) el detector de electrones retrodispersados.

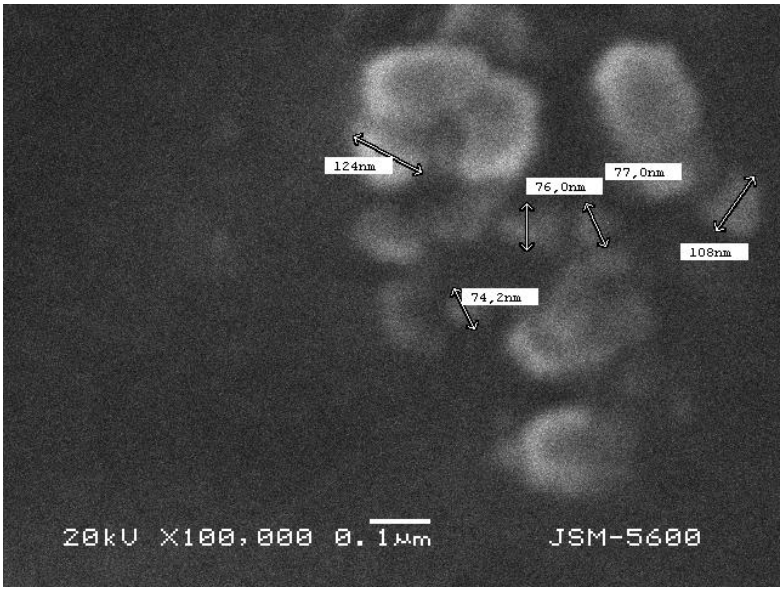


Figura 18 Micrografía SEM del $5TiO_2$-$5Fe_2O_3$, utilizando un detector de electrones secundarios, en el que se muestra la medición del tamaño de partículas.

Para las micrografías SEM mostradas con anterioridad se aplicó un recubrimiento metálico de oro a las muestras. En los análisis EDS no se utiliza este recubrimiento. La siguiente figura corresponde a una micrografía de la muestra $5TiO_2$-$5Fe_2O_3$ en las zonas donde se llevaron a cabo los análisis SEM-EDS con el detector de electrones retrodispersados. Se observan zonas claras y obscuras, quizá debido a que se distinguen fases de TiO_2 y Fe_2O_3, aunque esto no pudo corroborarse de acuerdo al análisis SEM-EDS como se explica a continuación.

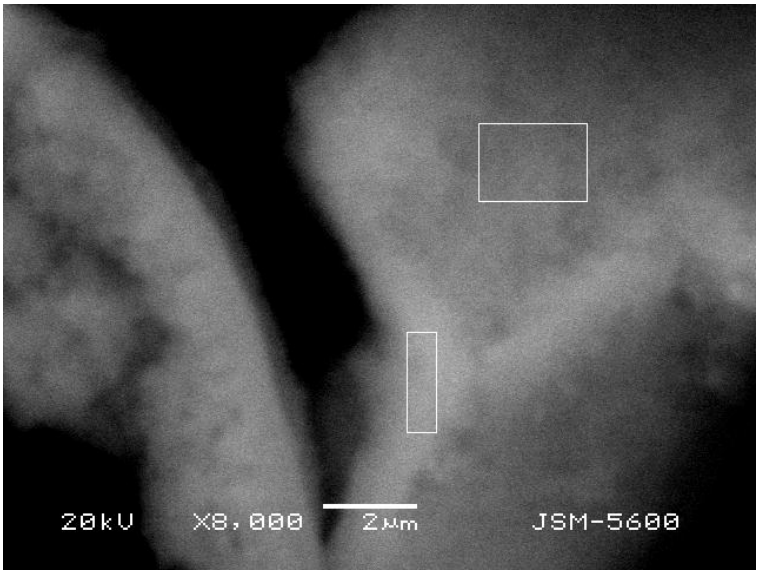


Figura 19 Micrografía SEM del $5TiO_2$-$5Fe_2O_3$ sin recubrimiento de oro y empleando el detector de electrones retrodispersados.

En el equipo donde se realizaron las microscopías SEM se llevó a cabo un análisis semicualitativo SEM-EDS en las muestras de TiO_2 y $5TiO_2$-$5Fe_2O_3$, los resultados obtenidos para la muestra TiO_2 se muestran en la siguiente figura.

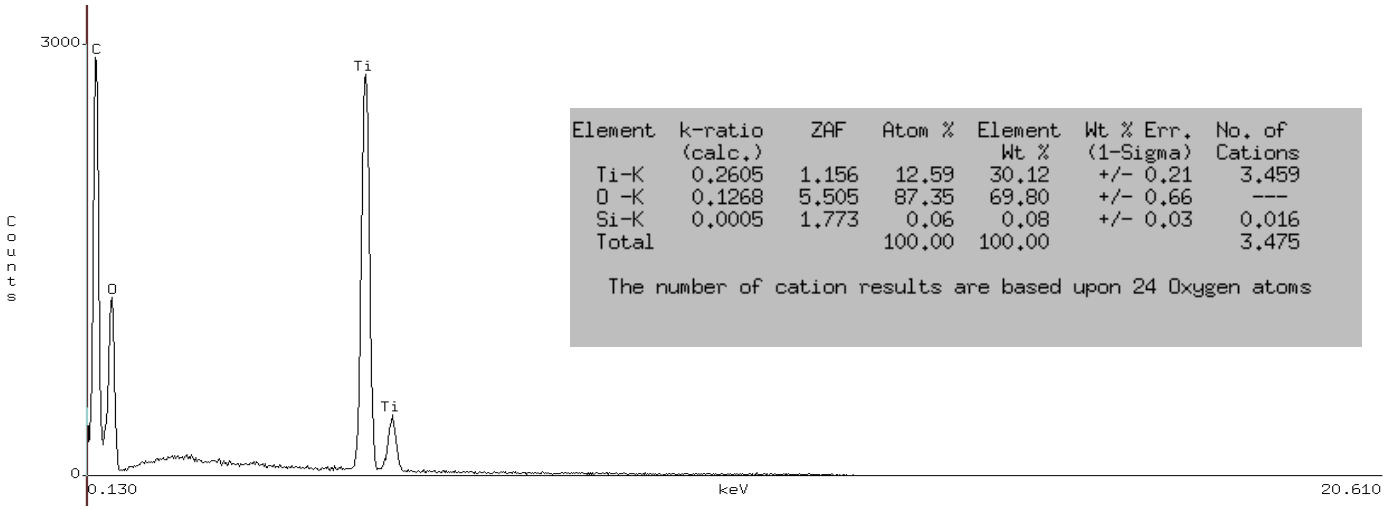


Figura 20 Espectro SEM-EDS y análisis elemental de la muestra TiO_2.

Para la muestra $5TiO_2$-$5Fe_2O_3$ se llevaron a cabo análisis EDS en cada una de las dos zonas indicadas en la figura 21. Como ya se mencionó, esta micrografía corresponde a una zona sin recubrimiento y empleando el detector de electrones retrodispersados.

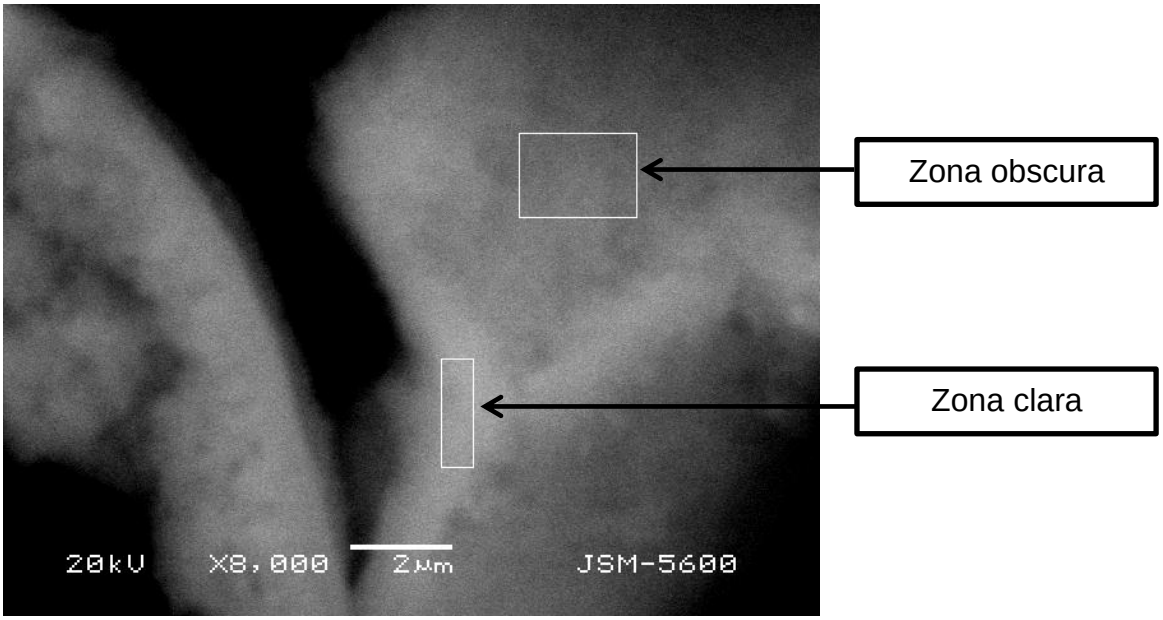
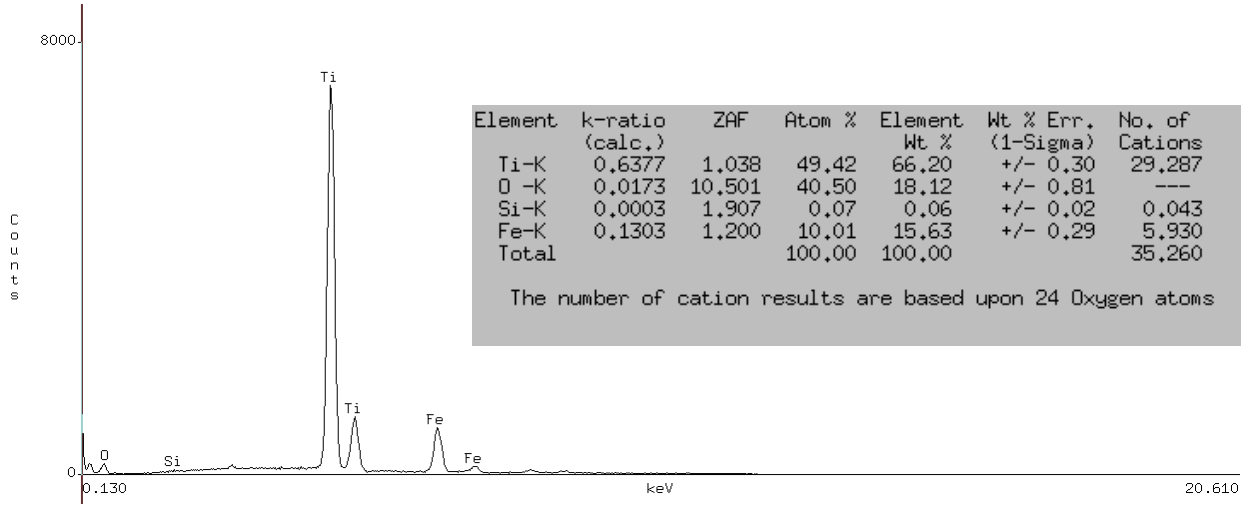


Figura 21 Zonas de la muestra $5TiO_2$-$5Fe_2O_3$ en las que se llevó a cabo el análisis EDS.

Para la zona clara se obtiene lo siguiente:

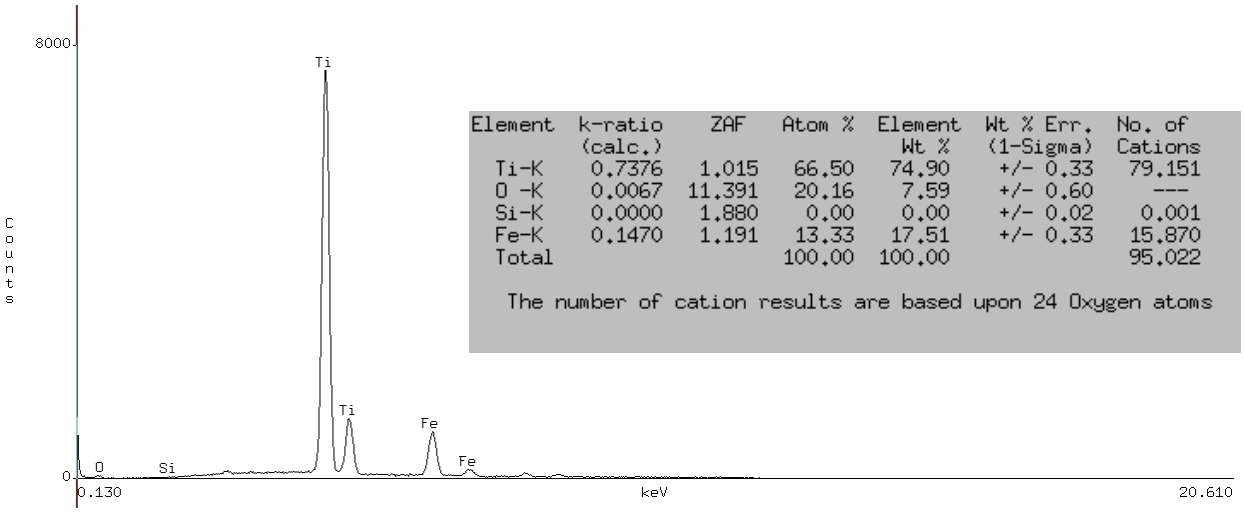


Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)	No. of Cations
Ti-K	0.6377	1.038	49.42	66.20	+/- 0.30	29.287
O -K	0.0173	10.501	40.50	18.12	+/- 0.81	---
Si-K	0.0003	1.907	0.07	0.06	+/- 0.02	0.043
Fe-K	0.1303	1.200	10.01	15.63	+/- 0.29	5.930
Total			100.00	100.00		35.260

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

Figura 22 Espectro SEM-EDS y análisis elemental de la muestra $5TiO_2$-$5Fe_2O_3$ en la zona clara.

Y para la zona obscura:



Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)	No. of Cations
Ti-K	0.7376	1.015	66.50	74.90	+/- 0.33	79.151
O -K	0.0067	11.391	20.16	7.59	+/- 0.60	---
Si-K	0.0000	1.880	0.00	0.00	+/- 0.02	0.001
Fe-K	0.1470	1.191	13.33	17.51	+/- 0.33	15.870
Total			100.00	100.00		95.022

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

Figura 23 Espectro SEM-EDS y análisis elemental de la muestra $5TiO_2$-$5Fe_2O_3$ en la zona obscura.

De acuerdo a los resultados obtenidos del análisis semicuantitativo SEM-EDS, en la muestra TiO_2 se detectan los elementos Ti y O, mientras que en la muestra $5TiO_2$-Fe_2O_3 para la zona clara y obscura, se detectan Ti, Fe y O.

Adicionalmente, en el análisis de las muestras se incluye la detección de Si, posible impureza debida al material de vidrio empleado durante la síntesis al estar expuesto a la radiación ultrasónica.

IDENTIFICACIÓN DE LOS PICOS DE LOS PATRONES DE DRX

Las composiciones cristalinas de las muestras son caracterizadas por difracción de rayos X (DRX), en la siguiente se muestran los patrones experimentales de DRX del TiO_2 y del Fe_2O_3 sintetizados, los picos de reflexión son indexados para la fase anatasa y hematita respectivamente empleando el programa Match!™.

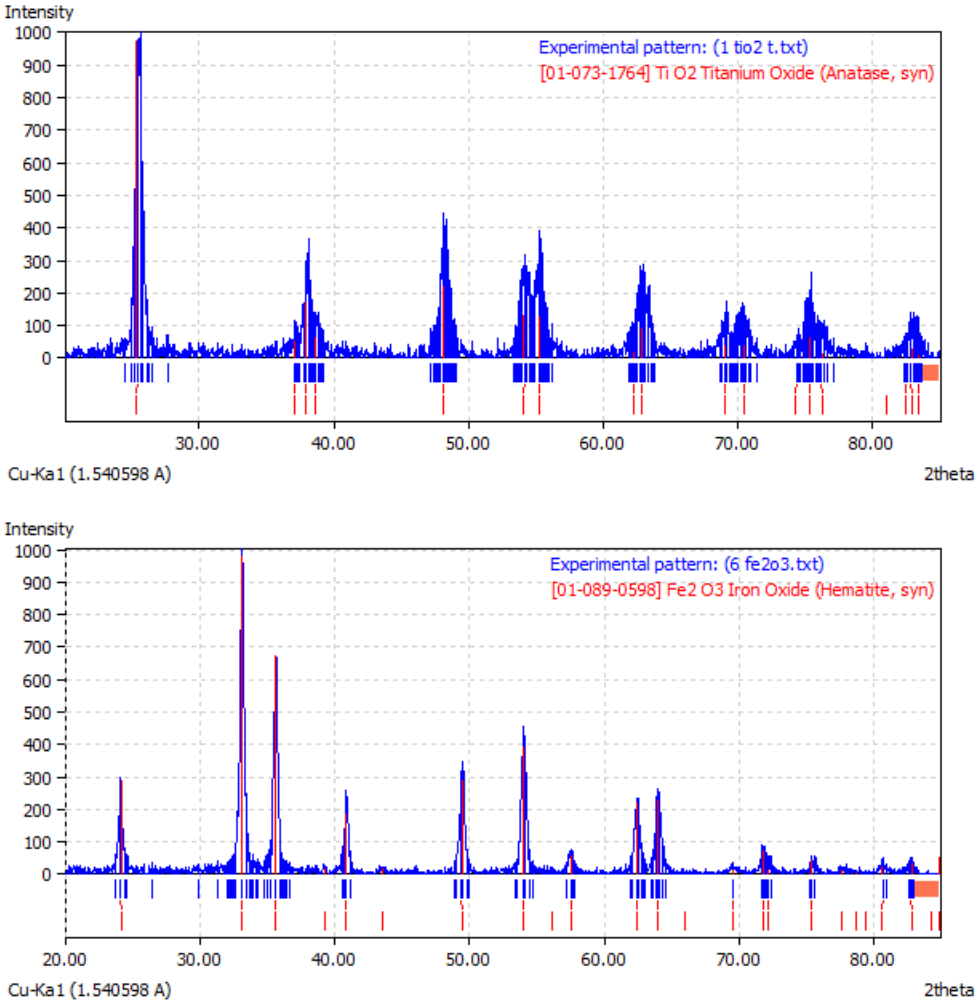


Figura 24 Patrones de DRX e identificación de los picos de reflexión del a) TiO_2 y b) Fe_2O_3

A fin de indexar de los picos de reflexión e identificar la información cristalográfica correspondiente se utilizan la cartas JCPDS número 01-073-1764 y 01-089-0598 correspondientes a la anatasa y hematita respectivamente, estas se obtienen de la base de datos PCDFWIN™, los datos que proporcionan las cartas fueron convertidos a la radiación Cu-Kα1 (λ = 1.540598 Å), que fue la empleada en los análisis de DRX.

a)

73-1764 Wavelength= 1.54060 C

TiO2

Titanium Oxide

Anatase, syn

Rad.: CuKa1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 4.89

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Ref: Schossberger, F., Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., 104, 358 (1942)

Sys.: Tetragonal S.G.: $I4_1/amd$ (141)

a: 3.776(2) b: c: 9.486(6) A: C: 2.5122

α: β: γ: Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 3.924 Dm:

Peak height intensity. 02 Ti type. PSC: tI12. No R value given. At least one TF missing. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 135.25.

2θ	Int	h	k	l
25.367	999*	1	0	1
37.053	57	1	0	3
37.909	180	0	0	4
38.667	66	1	1	2
48.158	230	2	0	0
54.051	140	1	0	5
55.204	135	2	1	1
62.280	22	2	1	3
62.867	98	2	0	4
68.976	41	1	1	6
70.479	45	2	2	0
74.303	4	1	0	7
75.277	66	2	1	5
76.247	18	3	0	1
81.028	3	0	0	8
82.402	4	3	0	3
82.927	31	2	2	4
83.40	12	3	1	2

● 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

b)

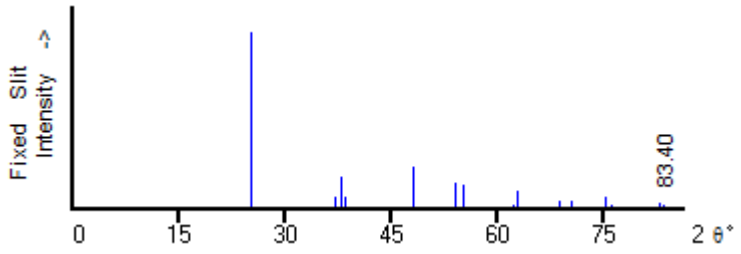


Figura 25 a) Carta JCPDS 01-073-1764 correspondiente a la anatasa con los datos ajustados a la radiación CuKa1, y b) su respectivo patrón de DRX.

a)

89-0598 Wavelength= 1.54060 C

∝-Fe203

Iron Oxide

Hematite, syn

Rad.: CuKa1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 3.20

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++

Ref: Sadykov, V.A et al., J. Solid State Chem., 123, 191 (1996)

Sys.: Rhombohedral S.G.: R$\bar{3}$c (167)

a: 5.038(2) b: c: 13.776(7) A: C: 2.7344

∝: β: γ: Z: 6 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 5.254 Dm:

Peak height intensity. R-factor: 0.068. Al2 03 type. PSC: hR10. See PDF 89-2810. Mwt: 159.69. Volume[CD]: 302.81.

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
24.126	297	0	1	2	82.801	39	0	2	10
33.112	999*	1	0	4	84.288	2	0	0	12
35.612	689	1	1	0	84.864	56	1	3	4
39.205	22	0	0	6	88.465	52	2	2	6
40.826	191	1	1	3					
43.479	25	2	0	2					
49.414	298	0	2	4					
53.995	403	1	1	6					
56.127	2	2	1	1					
57.490	64	1	2	2					
57.490		0	1	8					
62.383	225	2	1	4					
63.964	235	3	0	0					
65.966	1	1	2	5					
69.487	20	2	0	8					
71.800	78	1	0	10					
72.154	18	1	1	9					
75.409	46	2	2	0					
77.654	17	0	3	6					
78.718	9	2	2	3					
79.437	1	1	3	1					
80.595	28	3	1	2					
80.595		1	2	8					

● 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

b)

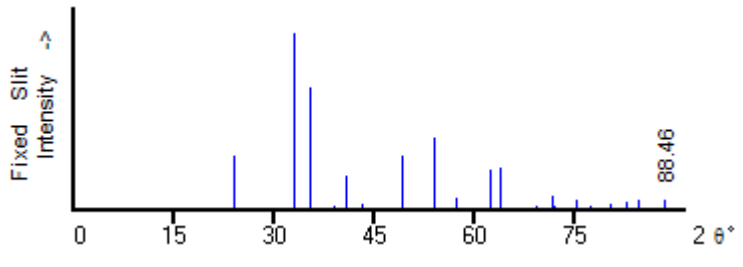


Figura 26 a) Carta JCPDS 01-089-0598 correspondiente a la hematita con los datos ajustados a la radiación CuKa1, y b) su respectivo patrón de DRX

A continuación se muestran los picos más intensos de los patrones de DRX de acuerdo a las cartas.

a)

Anatasa	
2θ	Int.
25.367	999
48.158	230
37.909	180
54.051	140

b)

Hematita	
2θ	Int.
33.112	999
35.612	689
53.995	403
49.414	298
24.126	297

Tabla 6 Picos más intensos de los patrones de difracción de. a) anatasa y b) hematita, de acuerdo a la base de datos PCDFWIN.

Los patrones de DRX de los fotocatalizadores sintetizados se muestran en la siguiente figura:

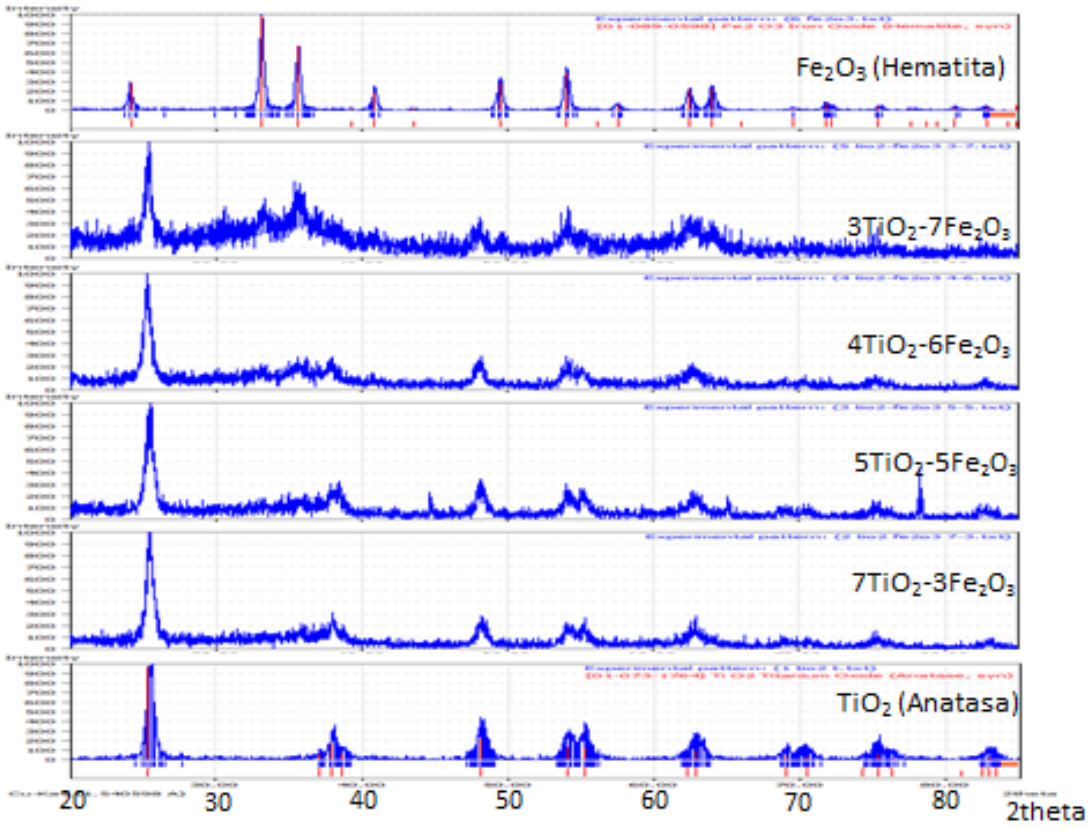


Figura 27 Patrones de DRX del TiO_2, Fe_2O_3 y los diferentes compositos TiO_2-Fe_2O_3

A partir de estos patrones de DRX se observa que todos los compositos TiO_2-Fe_2O_3 están compuestos de anatasa. se observa también que hay un aumento en el grado de sustitución de Ti^{4+} por Fe^{3+} en la red de anatasa al aumentar la concentración del precursor $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en la síntesis de los nanocompositos. Aparentemente no se forma una tercera fase. Cabe mencionar que de acuerdo al análisis elemental de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS), en la muestra $5TiO_2$-$5Fe2O_3$, que es la que presenta la mejor actividad fotocatalítica, se detecta la presencia de Ti, Fe y O como se mencionó anteriormente, también para esta muestra se observan tres picos en 2θ = 78.2, 65.0 y 44.7º que corresponden a interferencia provocada por el aluminio del portamuestras.

Las muestras fueron analizadas en un espectrofotómetro Varian Cary 1G equipado con esfera de integración para la detección de la radiación difusa reflejada, a continuación se muestran los espectros obtenidos.

ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA

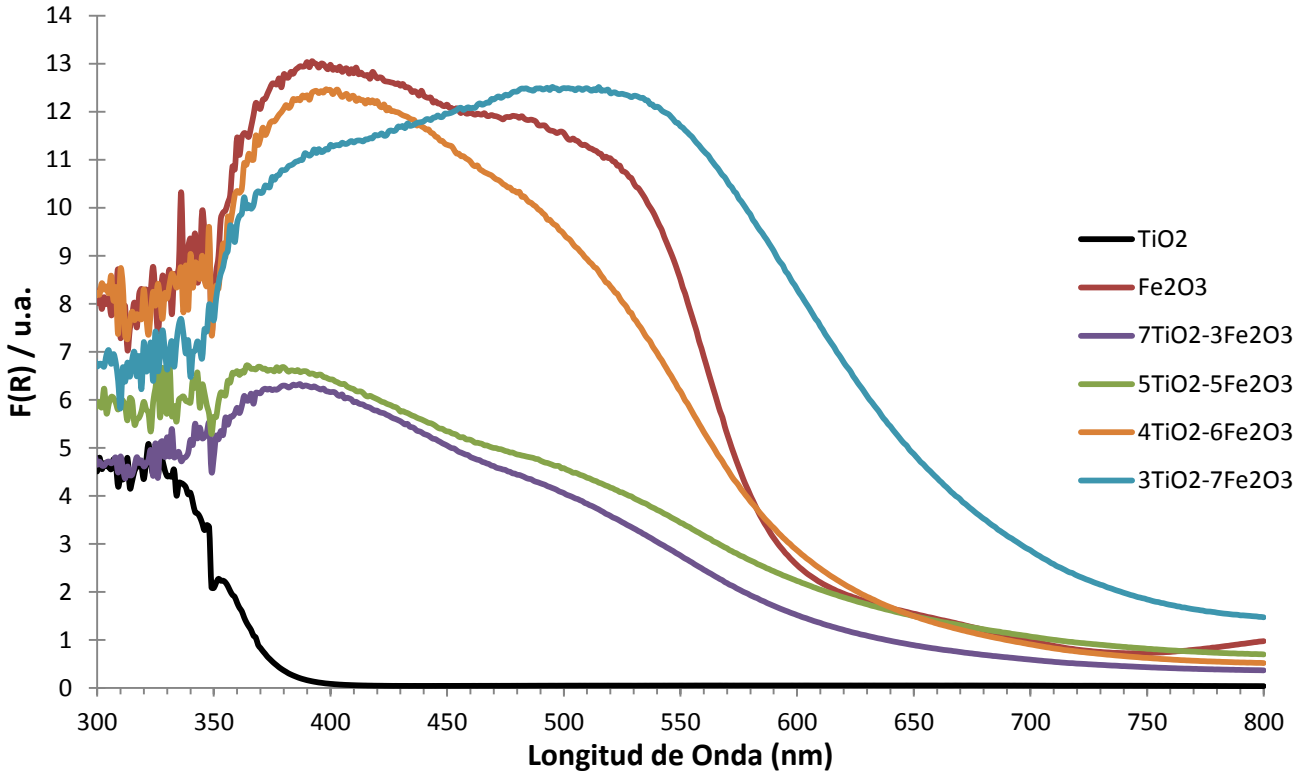


Figura 28 Espectros de reflectancia difusa UV-vis de cada uno de los materiales sintetizados.

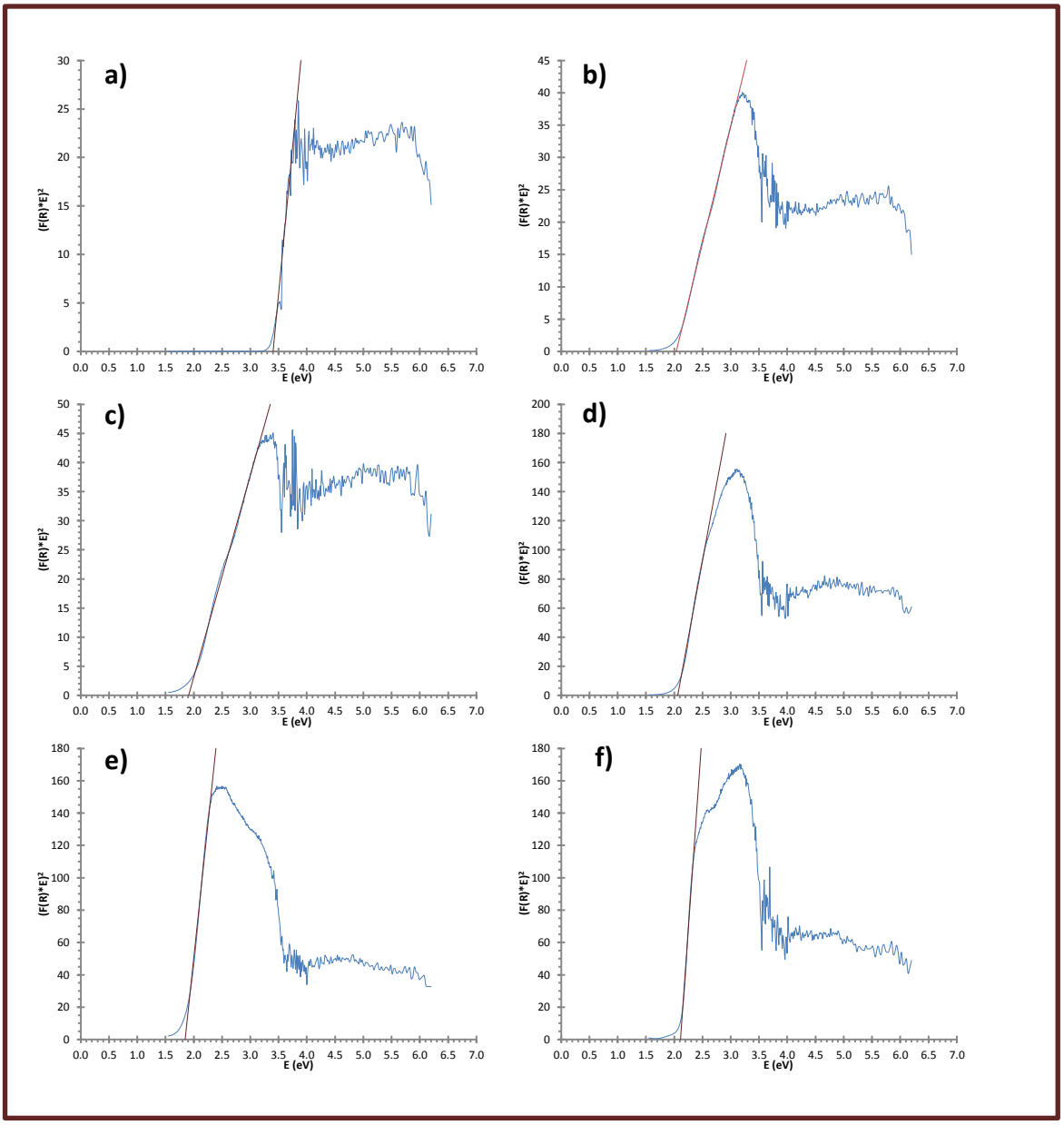


Figura 29 Graficas de $(F(R)*E)^2$ vs. E (eV) para el cálculo del band gap directo de las muestras: a) TiO_2, b) $7TiO_2$–$3Fe_2O_3$, c) $5TiO_2$–$5Fe_2O_3$, d) $4TiO_2$–$6Fe_2O_3$, e) $3TiO_2$– $7Fe_2O_3$, f) Fe_2O_3.

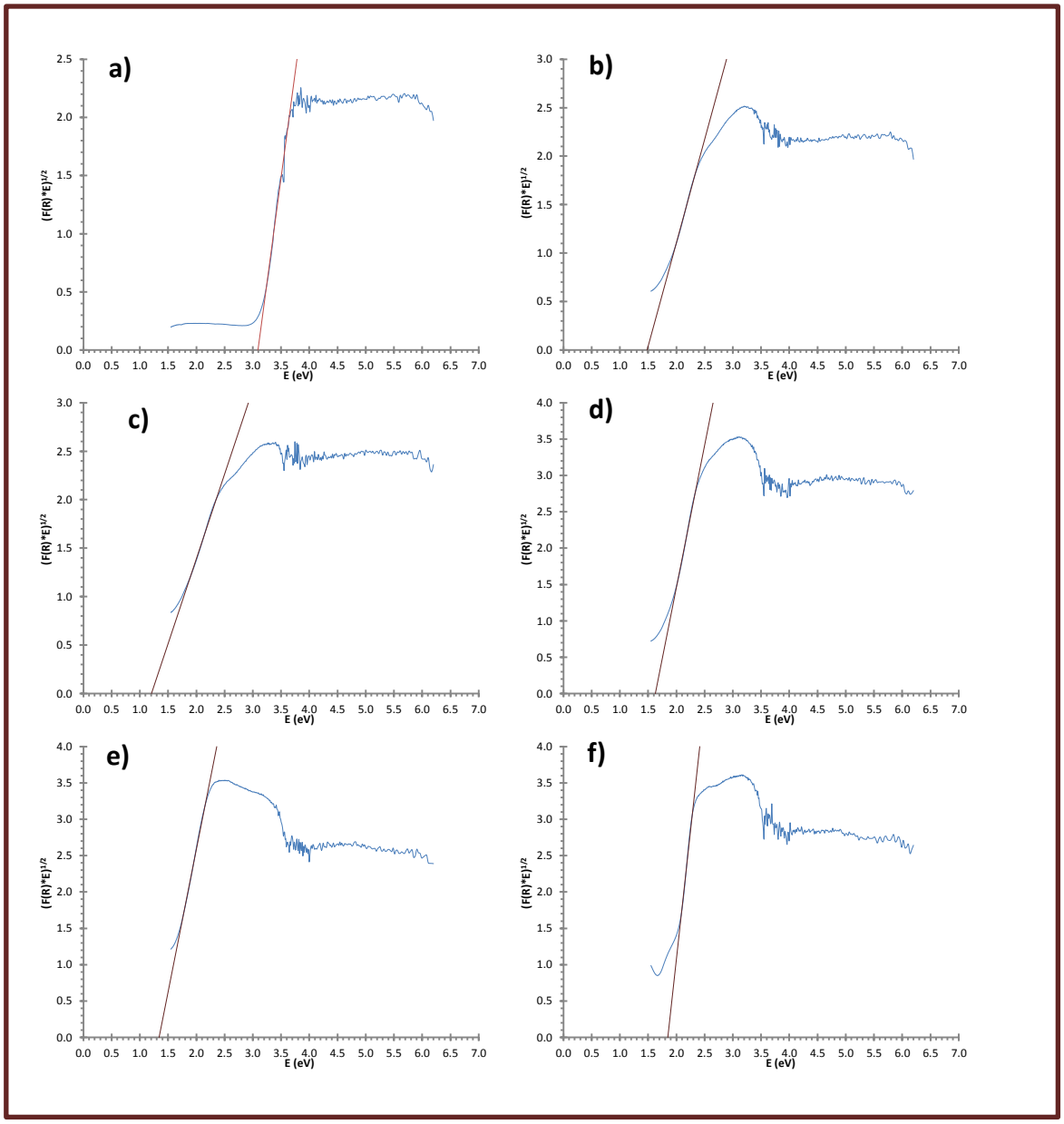


Figura 30 Graficas de $(F(R)*E)^{1/2}$ vs. E (eV) para el cálculo del band gap indirecto de las muestras: a) TiO_2, b) $7TiO_2$–$3Fe_2O_3$, c) $5TiO_2$–$5Fe_2O_3$, d) $4TiO_2$–$6Fe_2O_3$, e) $3TiO_2$– $7Fe_2O_3$, f) Fe_2O_3.

A partir de los datos del espectro de la figura 28 se determina la energía de banda prohibida de los semiconductores analizados graficando $(F(R) * E)^{1/n}$ en el eje vertical y los valores de la energía del fotón (E) en el eje horizontal, con $n = \frac{1}{2}$ para el caso de una transición directa y $n = 2$ para una transición indirecta. La región lineal de cada una de las curvas se ajusta utilizando un análisis de regresión lineal. A partir de la extrapolación de las regiones lineales de las gráficas se obtiene el band gap E_g como la intersección al eje horizontal (donde $(F(R) * E)^{1/n} = 0$). Estas gráficas se muestran en las figuras 29 y 30.

Los valores obtenidos del band gap de las muestras se muestran en la siguiente tabla:

Muestra	Band Gap (eV)	
	Directo	Indirecto
TiO_2	3.40	3.09
$7TiO_2$–$3Fe_2O_3$	2.04	1.48
$5TiO_2$–$5Fe_2O_3$	1.91	1.21
$4TiO_2$–$6Fe_2O_3$	2.06	1.63
$3TiO_2$– $7Fe_2O_3$	1.85	1.34
Fe_2O_3	2.11	1.85

Tabla 7 Valores de band gap de las muestras sintetizadas.

Aunque la mayoría de autores ha determinado que el TiO_2 en su fase anatasa solo tiene un band gap indirecto de 3.23 eV (Welte, Waldauf, Brabec, & Wellmann, 2008) (Monllor Satoca, Gomez, González Hidalgo, & Salvador, 2007), también se han reportado en la literatura valores de band gap en un rango de 2.86 a 3.34 eV (Priyanka, Joseph, Sunny, & Varghese, 2013). Estas diferencias se atribuyen a variaciones estequiométricas de la síntesis, el contenido de impurezas, el tamaño cristalino y el tipo de transición electrónica (Valencia, Marín, & Restrepo, 2010). Para la muestra TiO_2 que se identificó como anatasa de acuerdo a su patrón de DRX, se obtiene un band gap indirecto de 3.09 eV que concuerda con lo reportado.

Se han reportado varios estudios en los que el α-Fe_2O_3 tiene un band gap indirecto. Los valores reportados del band gap indirecto para el α-Fe_2O_3 se encuentran en el rango de 1.38 a 2.09 eV (Al-Kuhaili, Saleem, & Durrani, 2012). Para la muestra Fe_2O_3 que se identificó como hematita (α-Fe_2O_3) de acuerdo a su patrón de DRX, se obtiene un band gap indirecto de 1.85 eV que también concuerda con lo reportado.

Como es de esperarse, la combinación de TiO_2 en fase anatasa con el α-Fe_2O_3 produce semiconductores con un band gap menor al correspondiente al TiO_2 en fase anatasa pura y al Fe_2O_3 en fase hematita pura.

Los resultados experimentales demuestran que los compositos base TiO_2–Fe_2O_3, al igual que solamente el TiO_2 en fasa anatasa y Fe_2O_3 en fase hematita, tienen un band gap indirecto. La muestra que presenta el menor valor de band indirecto es la $5TiO_2$–$5Fe_2O_3$ con un valor de 1.21 eV, esta misma muestra no presenta el menor band gap directo y es la que presenta la mejor actividad fotocatalítica como se describe en la sección: Evaluación de los Fotocatalizadores.

Para determinar el área específica de los materiales estos fueron sometidos al análisis de fisisorción de N_2 a no más de 200º C, empleándose el método de BET, los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Muestra	Área Superficial BET (m^2/g)
TiO_2	57.61
$7TiO_2–3Fe_2O_3$	88.12
$5TiO_2–5Fe_2O_3$	32.07
$4TiO_2–6Fe_2O_3$	97.32
$3TiO_2– 7Fe_2O_3$	114.00
Fe_2O_3	52.69

Tabla 8 Área superficial BET de las muestras

No se observa una clara relación entre el área superficial BET de las muestras y su método de preparación o su actividad fotocatalítica (ver la sección evaluación de los fotocatalizadores).

METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN

Para fines de estudio experimental se llevaron a cabo evaluaciones del desempeño fotocatalítico de los diferentes materiales semiconductores sintetizados.

Una solución de 200 ml de colorante RB5 con una concentración inicial de 100 mg/l se introduce en un reactor batch equipado con agitación magnética y sistema de enfriamiento/calentamiento, el pH de la solución se fija en 2.5, con la adición de H_2SO_4 1:4, posteriormente se adiciona 50 mg del semiconductor a evaluar, se dispersa el polvo agitando durante 5 min con un agitador magnético en obscuridad, se toma una muestra para verificar la concentración inicial y se adiciona una cantidad de 300 µl (0.3 ml) de H_2O_2 al 30 %, la temperatura se mantiene en 20 °C y se considera que se inicia la reacción al encender la lámpara.

En la evaluación se utilizó como fuente de radiación una lámpara Sanelec modelo 1867 de 15 W., cuyo máximo de emisión se encuentra localizado en 365 nm, ver figura 32, una vez iniciada la reacción se toman muestras que se hacen pasar por un filtro de membrana de teflón de .45 µm para eliminar el catalizador en suspensión y se analizan como función del tiempo de iluminación para estudiar la cinética de la reacción, también se llevó una evaluación sin utilizar fotocatalizador y manteniendo los demás parámetros (blanco).

Los reactivos empleados en la evaluación fueron:

- Drimaren® Negro CL-S p, de la marca Clariant, C. I. Reactive Black 5, con un 55 – 65 % de pureza.

- Peróxido de hidrógeno al 30 % de la marca J.T. Baker.

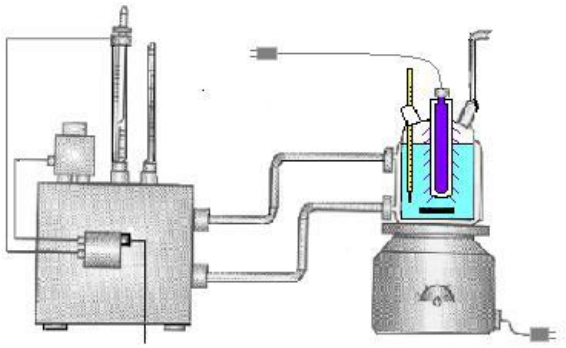


Figura 31 Esquema del Reactor utilizado en la evaluación fotocatalítica

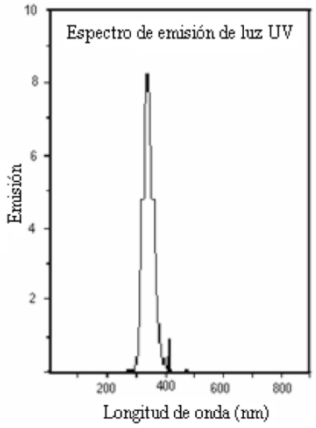


Figura 32 Espectro de emisión de la lámpara empleada durante la evaluación fotocatalítica (González Reyes, Síntesis Sonoquímica de TiO2 y Estudio de sus Propiedades Optoelectrónicas, 2009).

a)

b)

Figura 33 a) y b) Principal equipo de laboratorio utilizado en la evaluación de los fotocatalizadores.

La cuantificación del RB5 se llevó a cabo por espectrofotometría UV-vis empleando un espectrofotómetro Cary 50 Bio marca Varian que puede realizar mediciones de hasta 3 Abs. y escanear en un rango de longitudes de onda de 190 a 1100 nm.

Se construyó una curva de calibración a partir de soluciones de concentración 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 mg/l que corresponde al intervalo de concentraciones típicos de las aguas residuales en la industria textil. Los valores de la absorbancia en función de la concentración presentan un comportamiento lineal.

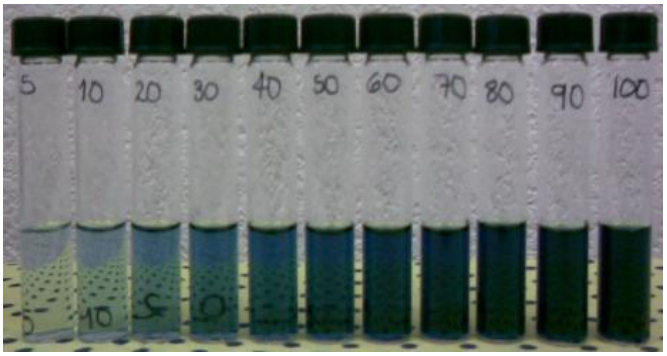


Figura 34 Soluciones del colorante RB5, desde 5 a 100 mg/l, para construir la curva de calibración

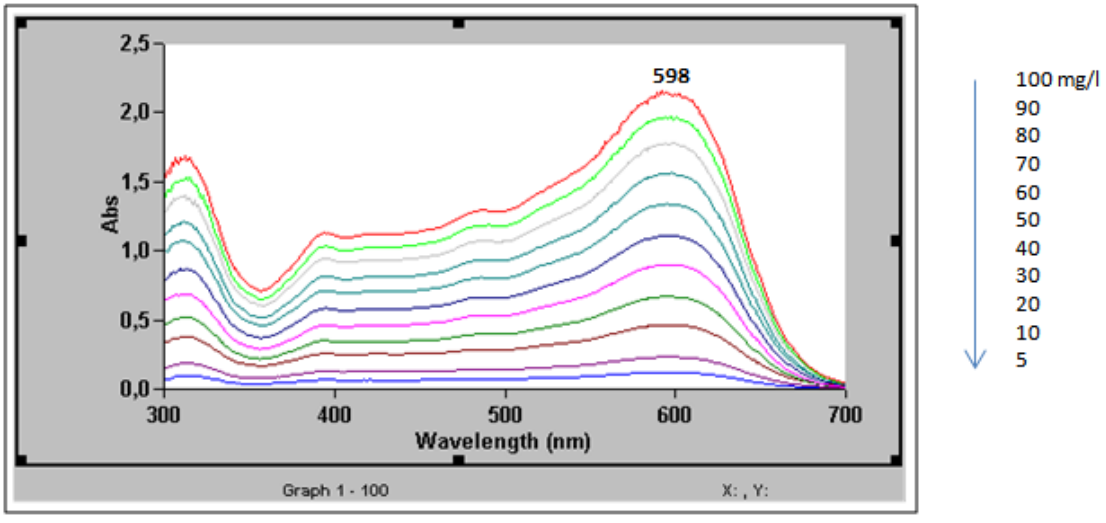


Figura 35 Espectro de absorción del colorante RB5, a diferentes concentraciones.

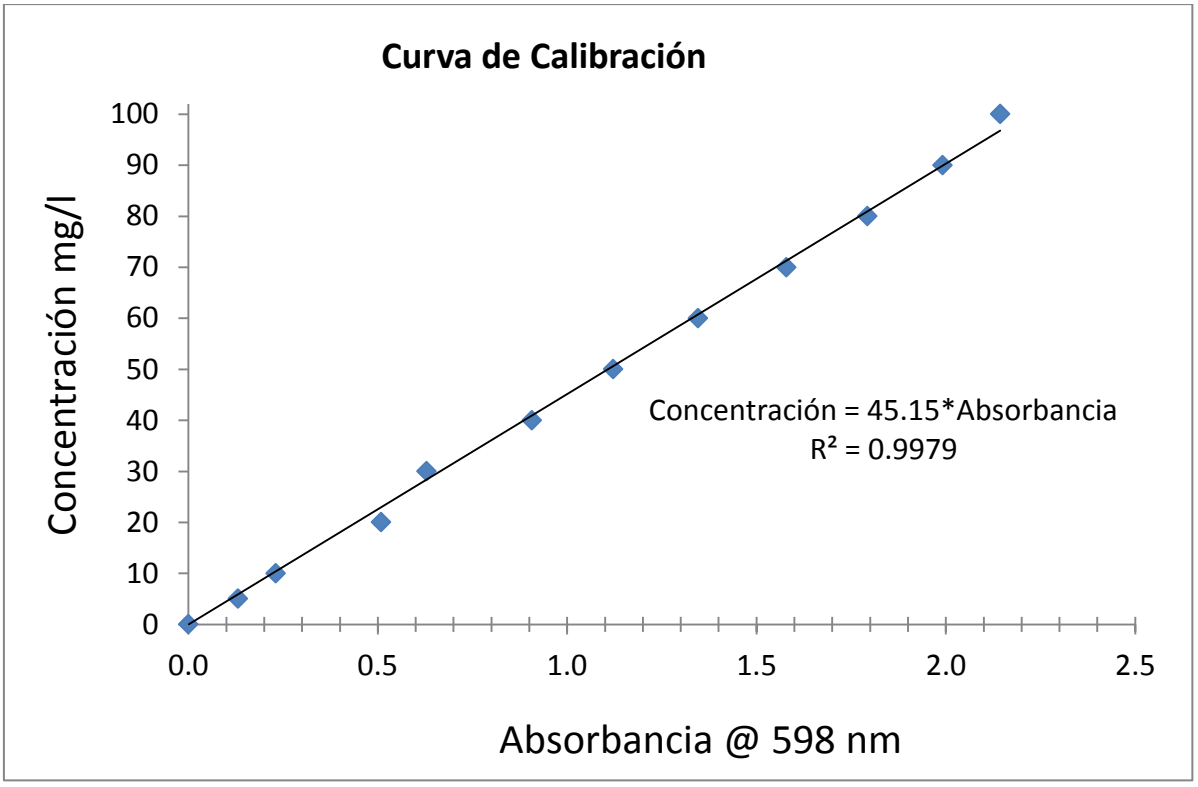


Figura 36 Comportamiento lineal de la curva de calibración del colorante RB5, en el intervalo de concentraciones establecido.

ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA Y ESTUDIO CINÉTICO

A partir de los datos de la degradación del RB5, utilizando los distintos materiales producidos, se realizó un estudio cinético, el cual tiene el propósito de explicar el comportamiento de la degradación del colorante. Como ya se explicó, el modelo cinético de *Langmuir –Hinshelwood (L-H)* permite describir la cinética del proceso fotocatalítico con la siguiente ecuación:

$$r = -\frac{dC}{dt} = -\frac{kKC}{1+KC}$$

Donde *r* expresa la velocidad de la reacción (del inglés rate), *t* es el tiempo de reacción, *K* la constante de equilibrio de adsorción del sustrato en la superficie del catalizador, *k* es la constante cinética de la reacción para las condiciones experimentales y *C* es la concentración del contaminante a degradar.

Si definimos $K_1 = kK$ y $K_2 = K$ entonces la expresión anterior queda como sigue:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{K_1 C}{1 + K_2 C} \qquad \textbf{(34)}$$

Donde:

$k = \frac{K_1}{K_2}$ **(35)** y $K = K_2$ **(36)**

Forma Diferencial	Forma Integrada
$-\frac{dC}{dt} = \frac{K_1 C}{1 + K_2 C}$ **(37)**	$t = -\frac{1}{K_1} ln\left(\frac{C}{C_0}\right) - \frac{K_2}{K_1}(C - C_0)$ **(38)**

Los parámetros cinéticos de este modelos, es decir, valores de K_1 y K_2 se obtienen a partir del programa SOLVESYS 4.0 Simultaneous Nonlinear Equations and Least Squares Solver para calculadoras de la serie HP48G, a continuación se muestran los valores obtenidos de K_1 y K_2 para el fotocatalizador $5TiO_2$–$5Fe_2O_3$ que es el presenta mejor actividad.

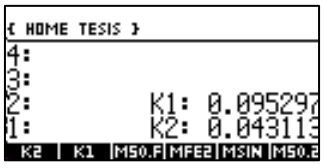


Figura 37 Captura de pantalla con los resultados del programa SOLVESYS 4.0 para obtener los parámetros cinéticos del modelo de Langmuir-Hinshelwood para el fotocatalizador $5TiO_2$–$5Fe_2O_3$.

En relación con la actividad fotocatalítica, los resultados de la evaluación de las muestras para la degradación del RB5 ajustados al modelo de L-H se presentan en las siguientes gráficas, cabe mencionar que para el fotocatalizador $5TiO_2$–$5Fe_2O_3$ se llevaron a cabo dos evaluaciones, por lo que su gráfica incluye las correspondientes barras de error calculadas con las diferencias entre los resultados de estas evaluaciones.

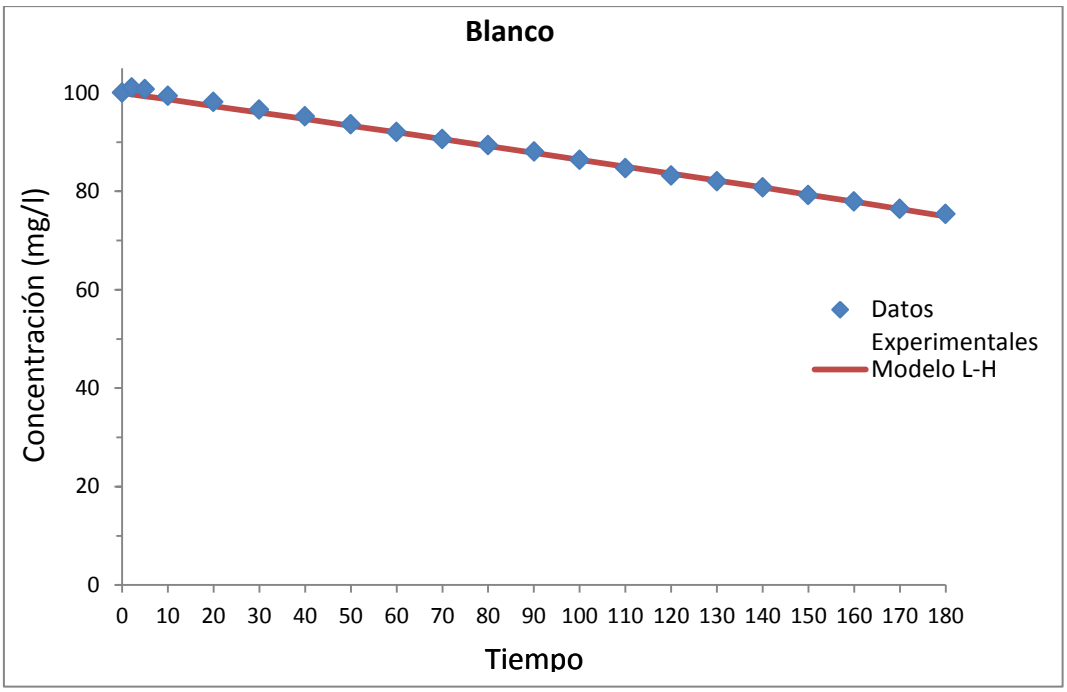


Figura 38 Degradación del colorante RB5 sin fotocatalizador (blanco)

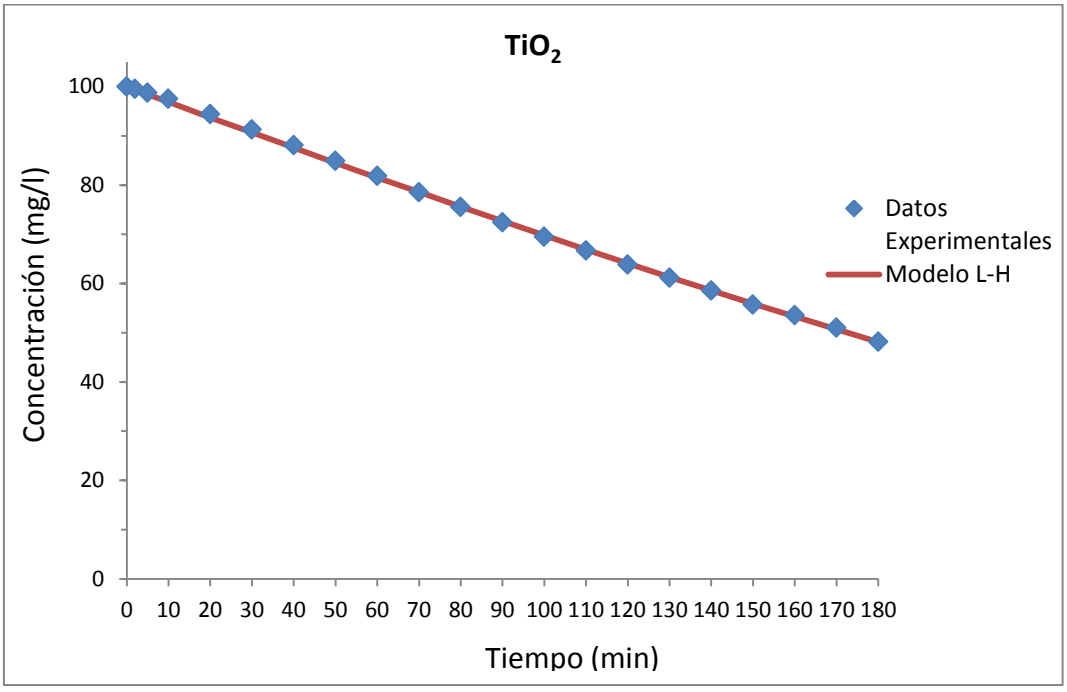


Figura 39 Degradación del colorante RB5 con TiO_2

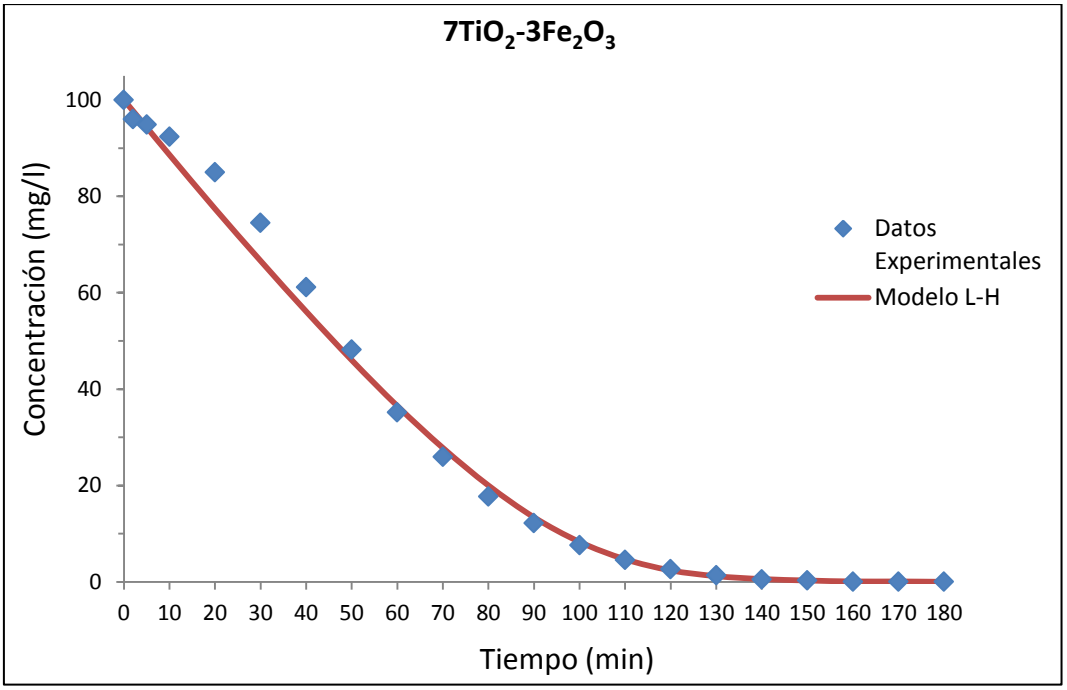


Figura 40 Degradación del colorante RB5 con el fotocatalizador $7TiO_2–3Fe_2O_3$

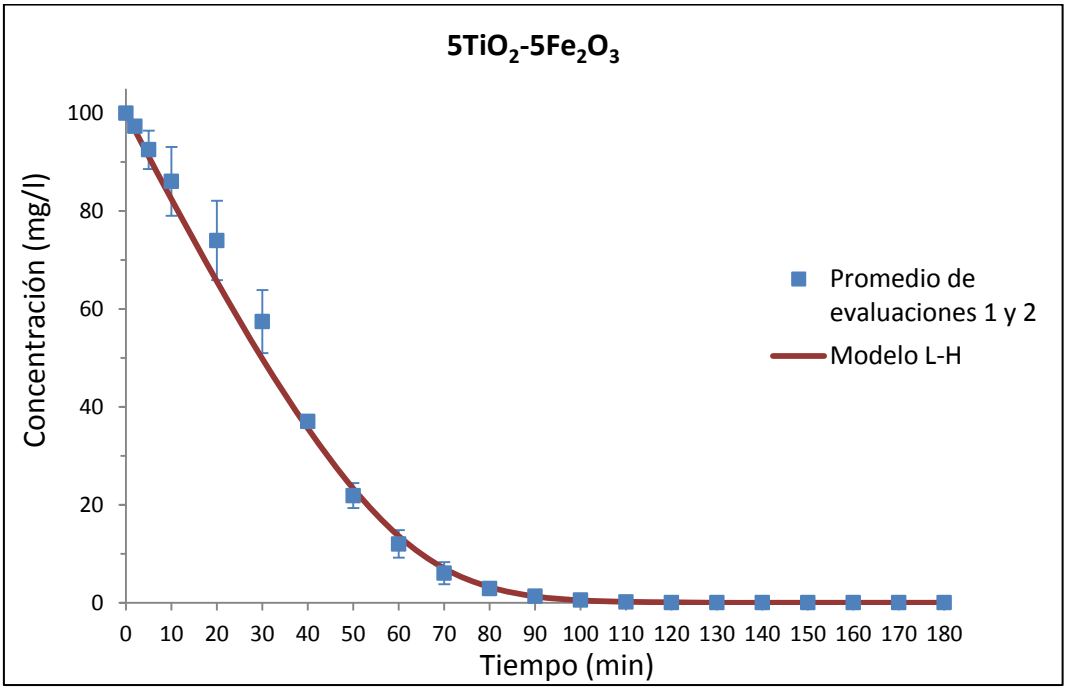


Figura 41 Degradación del colorante RB5 con el fotocatalizador $5TiO_2–Fe_2O_3$, debido a que se evaluó dos veces se muestra con barras de error las diferencias obtenidas

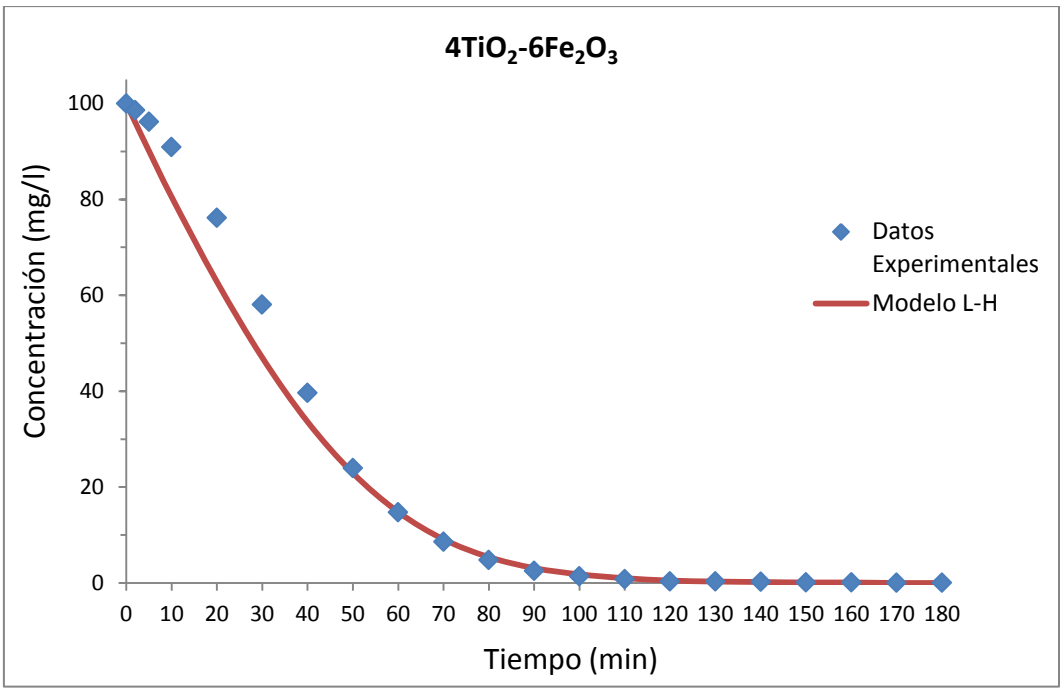


Figura 42 Degradación del colorante RB5 con el fotocatalizador $4TiO_2–6Fe_2O_3$

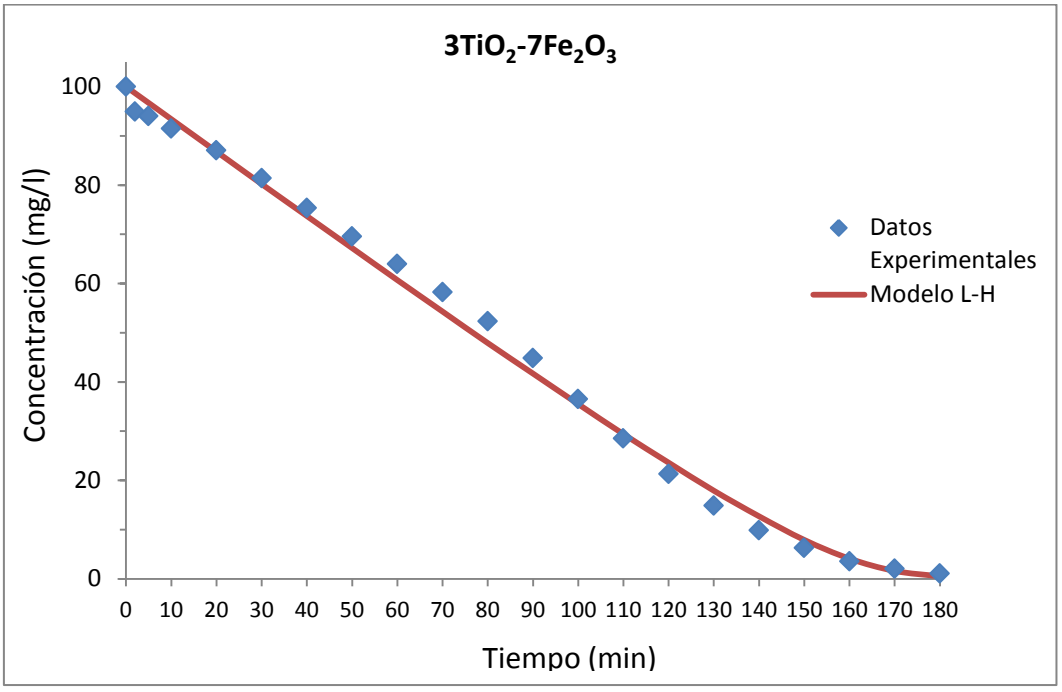


Figura 43 Degradación del colorante RB5 con el fotocatalizador $3TiO_2– 7Fe_2O_3$

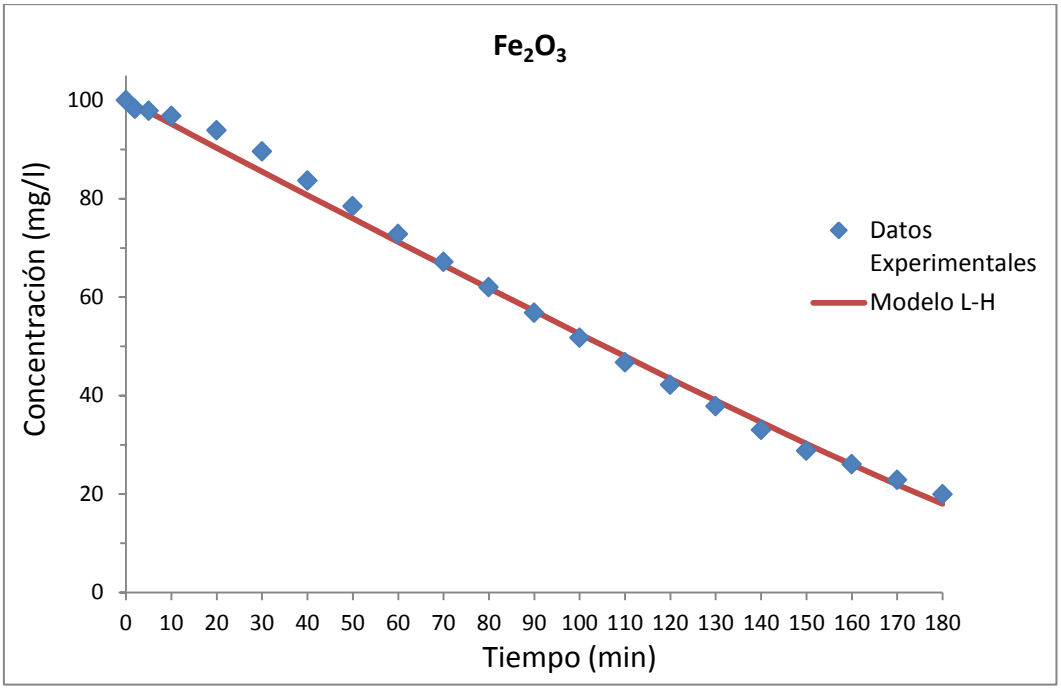


Figura 44 Degradación del colorante RB5 con Fe_2O

Se establece que el parámetro para determinar que fotocatalizador tiene el mejor desempeño es el % de degradación del RB5 transcurridos 100 min de reacción de los datos ajustados al modelo de L-H, este y los parámetros obtenidos del modelo se muestran en la siguiente tabla.

Muestra	Constante Cinética de la Reacción, (k) en 1/min	Constante de Equilibrio de Adsorción, (K)	Concentración para t = 100 min en mg/l	% de Degradación para t = 100 min
Blanco	0.0973	-0.0381	86.4	13.6
TiO_2	0.4065	0.0344	69.8	30.2
$7TiO_2$–$3Fe_2O_3$	1.3487	0.0578	8.3	91.7
$5TiO_2$–$5Fe_2O_3$	2.2104	0.0431	0.5	99.5
$4TiO_2$–$6Fe_2O_3$	3.0598	0.0195	1.8	98.2
$3TiO_2$– $7Fe_2O_3$	0.6949	0.2082	35.5	64.5
Fe_2O_3	0.5148	0.1603	52.5	47.5

Tabla 9 Parámetros obtenido del modelo L-H y concentración del colorante a t=100 min para los diferentes fotocatalizadores evaluados.

A fin de comparar el desempeño fotocatalíticos de los materiales evaluados en la figura 45 se muestran los resultados en la misma gráfica.

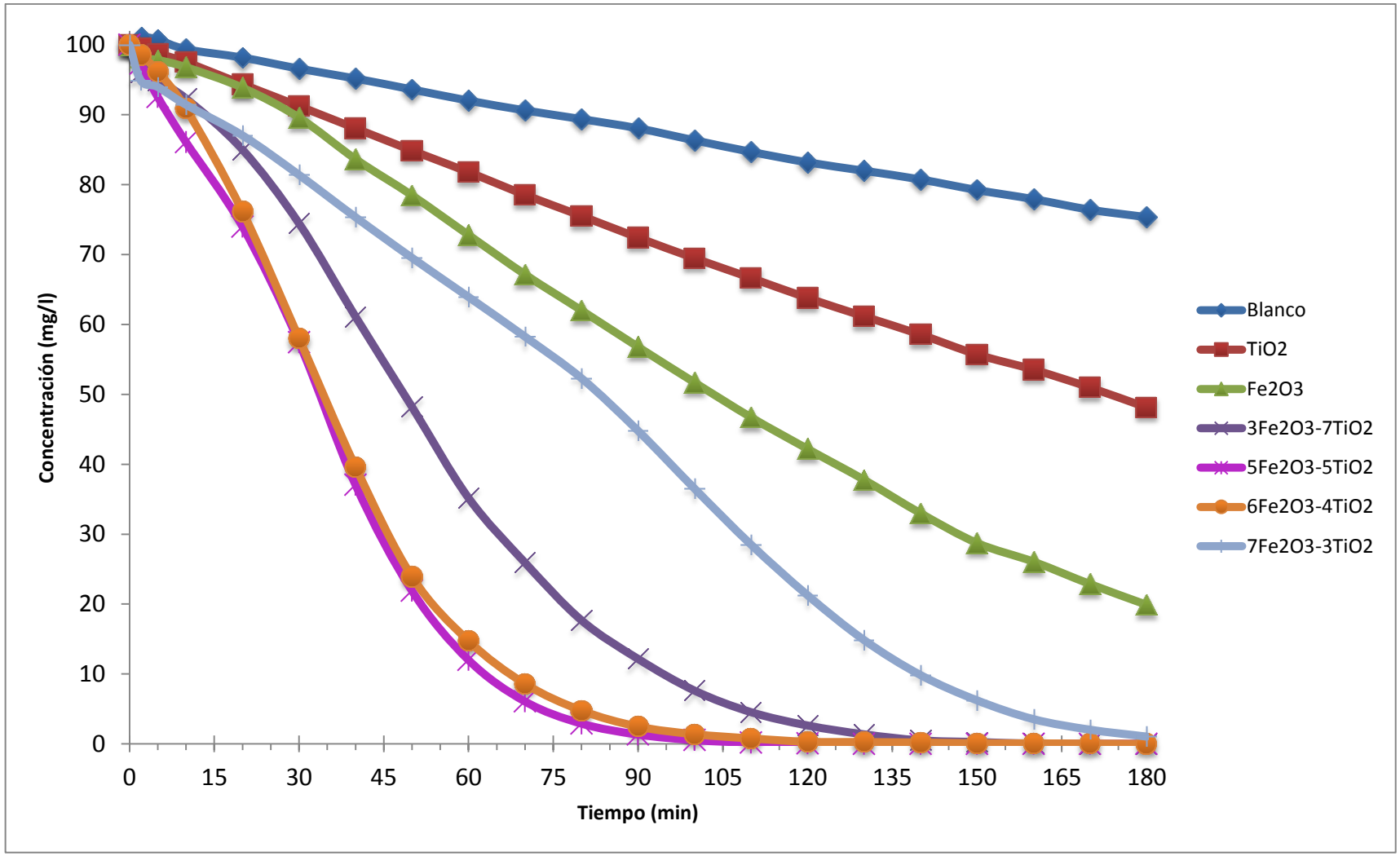


Figura 45 Gráfica comparativa de la degradación del RB5 con los diferentes fotocatalizadores utilizados

De acuerdo a los resultados obtenidos en la evaluación se observa que:

Hay un tiempo de inducción en la degradación del RB5 con los fotocatalizadores evaluados que no predice el modelo de Langmuir-Hinshelwood.

Cualquier combinación de TiO_2–Fe_2O_3 presenta mejor actividad fotocatalítica que utilizando el TiO_2 puro o el Fe_2O_3 puro,

El mejor desempeño en la degradación del RB5 se logra con el fotocatalizador $5TiO_2$–$5Fe_2O_3$.

CONCLUSIONES

Es posible obtener agregados nanoestrucucturados de TiO_2, formados de nanopartículas de unos 60 nm de diámetro, mediante el método de síntesis sol-gel asistido con ultrasonido, sin la necesidad de modificar el pH de la solución.

En la síntesis de nanocompositos semiconductores TiO_2-Fe_2O_3, por impregnación de Fe^{3+} en la superficie de polvos de TiO_2 y asistida por ultrasonido, es posible controlar la relación másica Fe_2O_3/TiO_2 con la variación de la concentración del precursor $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$.

El band gap de los compositos TiO_2-Fe_2O_3 depende de su relación Fe_2O_3/TiO_2. La combinación de TiO_2 en fase anatasa con el Fe_2O_3 en fase hematita produce semiconductores con un band gap indirecto y menor al correspondiente al TiO_2 en fase anatasa pura y al Fe_2O_3 en fase hematita pura.

Los experimentos demuestran que el RB5, en una solución acuosa, es degradado más eficientemente utilizando fotocatalizadores heterogéneos Fe_2O_3/TiO_2, que utilizando solamente Fe_2O_3 o TiO_2 puro.

El mejor rendimiento fotocatalítico se logra con el $5TiO_2–5Fe_2O_3$ al degradar un 99.5 % del RB5 con una concentración inicial de 100 mg/l, en 100 minutos, bajo la radiación de una lámpara UV con un máximo de emisión de 365 nm. Con esto se demuestra que es posible degradar compuestos orgánicos de gran estabilidad mediante la combinación de semiconductores base TiO_2-Fe_2O_3.

La descripción de la cinética del proceso fotocatalítico, a través modelo cinético de *Langmuir –Hinshelwood (L-H),* no predice los tiempos de inducción observados en la degradación del RB5 con los fotocatalizadores evaluados.

Se ofrece una alternativa de tratamiento de aguas residuales del sector textil sector en la zona de influencia de la Universidad Tecnológica Fidel Velázquez ubicada en el municipio de Nicolás Romero, Edo. de México.

Los resultados obtenidos en este proyecto dan la pauta para que alumnos de la carrera de Nanotecnología de la Universidad Tecnológica Fidel Velázquez participen en proyectos de investigación desarrollados en la institución. Esto permite además establecer una dinámica de investigación a través de colaboración bien definida con otras instituciones.

Como continuación de este proyecto de tesis se tiene contemplado continuar con el desarrollo de actividades de investigación, destaca la evaluación de los fotocatalizadores sintetizados utilizando luz visible, el empleo de burbujeo de aire, la síntesis, caracterización y evaluación de películas delgadas y la evaluación a nivel piloto con efluentes reales.

LITERATURA CITADA

Ahmed, S., Rasul, M. G., Martens, W. N., Brown, R., & Hashib, M. A. (2011). Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review. *Water Air Soil Pollut*, 3-29.

Al-Kuhaili, M. F., Saleem, M., & Durrani, S. (2012). Optical properties of iron oxide (a-Fe2O3) thin films deposited by the reactive evaporation of iron. *Journal of Alloys and Compounds*, 178-182.

Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 309-319.

Candal, R. J., Bilmes, S. A., & Blesa, M. A. (2001). Semiconductores con Actividad Fotocatalítica. En M. A. Blesa, *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heteogénea* (págs. 79-102). Buenos Aires: Gráfica 12 y 50.

Carey, J. H. (1976). Photodechlorination of PCB's in Presence of Titanium Dioxide in Aqueuos Suspensions. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* , 16: 697-701.

Colussi, A. J., & Hoffmann, M. R. (1999). Vapor Supersaturation in Collapsing Bubbles. Relevance to the Mechanisms of Sonochemistry and Sonoluminescence. *Journal of Physical Chemistry*, 11336-11339.

Cruz Alavéz, L. A., & Flores Márquez, A. S. (2011). *Oxidación Fotocatalítica de Colorante Azo RB-5 con TiO2 y Fe2O3.* Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, México D. F.

de Lasa, H., Serrano, B., & Salaices, M. (2005). *Photocatalytic Reaction Engineering.* Ney York: Springer.

Domènech, X., Jardim, W., & Litter, M. I. (2001). Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes. En P. I. (CYTED), *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea* (págs. 3-26). Buenos Aires Argentina: Red CYTED VIII-G.

Gómez, L., Urkiaga, A., Gutiérrez, M., & de las Fuentes, M. (2000). Fotooxidación de Vertidos Químicos. Revisión y Experiencias de Procesos de Oxidación Avanzada. *Ingeniería Química*, 211-216.

González Reyes, L. (2009). *Síntesis Sonoquímica de TiO2 y Estudio de sus Propiedades Optoelectrónicas.* Tesis de Doctorado, Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México D. F.

Grinstaff, M. W. (1992). Effect of Cavitation Conditions on Amorphous Metal Synthesis. *Ultrasonic*, 168-172.

Gupta Shipra, M., & Tripathi, M. (2011). A Review of TiO2 Nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, 1639-1657.

Ibrahim Gaya, U., & Halim Abdullah, A. (2008). Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Inorganic Contaminants Over Titanium Dioxide: A Review of Fundamentals, Progress and Problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review*, 1-12.

Kubelka, P. (1948). New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I. *The Journal of the Optical Society of America*, 448-448.

Kubelka, P. (1954). New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part II: Nonhomogeneous Layers. *Journal of the Optical Society of America*, 330-334.

Leighton, T. G. (1995). Bubble Population Phenomena in Acustic Cavitation. *Ultrasonic Sonochemistry*, S123-S136.

Monllor Satoca, D., Gomez, R., González Hidalgo, M., & Salvador, P. (2007). The "Diret-Indirect" model: An Alternative kinetic approach in heterogeneous photocatalysis based on the degree of interaction of dissolved pollutant species with the semiconductor surface. *Catal Today*, 247-255.

Nan, M., Jin, B., Chow, C. W., & Saint, C. (2010). Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review. *Water Research*, 2997-3027.

Oliveira G., A. R., Carneiro, P. A., Sakagami, M. K., Zanoni M., V. B., & Umbuzeiro, G. A. (2007). Chemical Characterization of a Dye Processing Plant Effluent-Identification of the Mutagenic Components. *Mutation Research, 625*, 135-142.

Palanisami, B., Babu, C. M., Sundaravel, B., Anandan, S., & Murugesan, V. (2013). Sol–Gel Synthesis of Mesoporous Mixed Fe2O3/TiO2 Photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 233-244.

Patil, M. N., & Pandit, A. B. (2007). Cavitation - A novel technique for making stable nano-suspensions. *Ultrasonic Sonochemistry*, 519-530.

Peng, L., Xie, T., Lu, Y., Fan, H., & Wang, D. (2010). Synthesis, Photoelectric Properties and Photocatalytic Activity of the Fe2O3/TiO2 Heterogeneous Photocatalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8033-8041.

Portillo Vélez, N. S. (2012). *Estudio Teórico-Experimental de los defectos Superficiales del TiO2 y su Comportamiento Fotocatalítico.* Tesis de

Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, División de Ciencias Básicas e Ingeniería.

Priyanka, K. P., Joseph, S., Sunny, A. T., & Varghese, T. (2013). Effect of high energy electron beam irradiation on the optical properties of nanocrystalline tio2. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.*, 212-224.

Rodríguez, J., Candal, R., Solís, J., Estrada, W., & Blesa, M. (2005). El Fotocatalizador: Síntesis, Propiedades y Limitaciones. En M. Blesa, & J. Blanco Gálvez, *Solar Safe Water.* La Plata, Argentina: ByToner.

Suslick, K. S. (1999). Acoustic Cavitation and its Chemical Consequences. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 335-353.

Suslick, K. S., & Price, G. J. (1999). Applications of Ultrasound to Materials Chemistry. *Annual Review of Materials Science*, 295-326.

Valencia, S., Marín, J. M., & Restrepo, G. (2010). Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticules. *The Open Materials Science Journal*, 9-14.

Wang, C., Yediler, A., Lienert, D., Zijian, W., & Kettrup, A. (2003). Ozonation of an Azo Dye C.I. Remazol Black 5 and Toxicological Assessment of its Oxidation Products. *Chemosphere*, 1225-1232.

Welte, A., Waldauf, C., Brabec, C., & Wellmann, P. (2008). Application of optical for the investigation of electronic and structural properties of sol-gel processed TiO2 films. *Thin Solid Films*, 7256-7259.

Zaharia, C., & Suteu, D. (2012). Textile Organic Dyes-Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents-A Critical Overview. En P. Tomasz, *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention-Environmental and Analytical Update.* (págs. 55-86). Rijeka, Croatia: Intech.