

**Centro de Investigación Científica y de Educación  
Superior de Ensenada, Baja California**



---

**Maestría en Ciencias  
en Nanociencias**

---

**Síntesis de dióxido de titanio nanoestructurado para la  
degradación de azul de metileno**

Tesis

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
Maestro en ciencias

Presenta:

**Luis Alejandro Arce Saldaña**

Ensenada, Baja California, México.  
2018

Tesis defendida por

**Luis Alejandro Arce Saldaña**

y aprobada por el siguiente Comité

---

Dr. Gerardo Soto Herrera  
**Director de tesis**

## **Miembros del Comité**

M.C. David Alejandro Domínguez Vargas

Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez

Dr. Víctor Ruiz Cortes



---

Dr. Sergio Fuentes Moyado  
**Coordinador del Posgrado en Nanociencias**

---

Dra. Rufina Hernández Martínez  
**Directora de Estudios de Posgrado**

*Luis Alejandro Arce Saldaña © 2018*

*Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.*

Resumen de la tesis que presenta Luis Alejandro Arce Saldaña como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

### **Síntesis de dióxido de titanio nanoestructurado para la degradación de azul de metileno.**

Resumen aprobado por:

---

Dr. Gerardo Soto Herrera  
**Director de tesis**

Una de las principales problemáticas nacionales que enfrenta México es la constante contaminación del agua generada por los efluentes que la industria manufacturera textil arroja a ríos y lagos. Los colorantes típicamente usados por esta industria, y encontrados en sus efluentes, son el índigo carmín, remazol amarillo y azul de metileno; todos ellos potencialmente cancerígenos y se encuentran dispersos en concentraciones tales que ponen en riesgo la salud de la población adyacente. El presente trabajo de tesis está enfocado en plantear una solución a la contaminación generada por el sector textil, abordando el tema a través de la degradación fotocatalítica de colorantes mediante el uso de óxido de titanio. Para fines prácticos se evaluó solo la capacidad de degradación del azul de metileno, sin embargo, los resultados pueden ser extrapolados a otros colorantes empleados en esta industria. Para la síntesis del material se utilizó el método de rocío pirolítico ultrasónico, un método innovador ya que el material se sintetiza en fase aerosol. Es rápido y no genera grandes concentraciones de contaminantes, en comparación con otros métodos comunes para la síntesis de materiales equivalentes. La síntesis en fase aerosol no ha sido reportadas, por lo cual podemos considerarlo como un aporte original de la presente tesis. Las caracterizaciones de los materiales fotocatalíticos se realizaron mediante difracción de rayos X (XRD), microscopias electrónicas (SEM, TEM), espectroscopia UV-Vis y Raman. Con este trabajo se demostró que el sistema de síntesis propuesto es viable, genera materiales con buena actividad fotocatalítica y es altamente escalable para la fabricación industrial de otros materiales de interés.

**Palabras Clave: Aerosol, Rocío Pirolitico Ultrasónico, Fotocatálisis, TiO<sub>2</sub>.**

Abstract of the thesis presented by Luis Alejandro Arce Saldaña as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience.

**Synthesis of nanostructured titanium dioxide for the degradation of methylene blue.**

Abstract approved by:

---

Dr. Gerardo Soto Herrera  
**Director of thesis**

One of the main national problems facing Mexico is the constant pollution of the water generated by the effluents that the textile manufacturing industry throws into rivers and lakes. The dyes typically used by this industry, and found in their effluents, are indigo carmine, remazol yellow and methylene blue; all of them are potentially carcinogenic and are dispersed in concentrations that put the health of the adjacent population at risk. The present thesis work is focused on proposing a solution to the pollution generated by the textile sector, addressing the issue through the photocatalytic degradation of dyes using titanium oxide. For practical purposes only, the degradation capacity of methylene blue was evaluated, however, the results can be extrapolated to other dyes used in this industry. For the synthesis of the material the ultrasonic pyrolytic spray method was used, an innovative method since the material is synthesized in the aerosol phase. It is fast and does not generate large concentrations of pollutants, compared to other common methods for the synthesis of equivalent materials. The synthesis in aerosol phase has not been reported, so we can consider it as an original contribution of this thesis. The characterizations of the photocatalytic materials were made by: X-ray diffraction (XRD), electron microscopy (SEM, TEM), UV-Vis and Raman spectroscopy. With this work it was demonstrated that the proposed synthesis system is viable, generates materials with good photocatalytic activity and is highly scalable for the industrial manufacture of other materials of interest.

**Key Words:** Spray, Ultrasonic Spray Pyrolysis, Photocatalysis, TiO<sub>2</sub>.

## **Dedicatoria.**

Esta tesis está dedicada a la memoria de mi mejor amigo, la persona más trabajadora que he tenido el placer de conocer, desde niño su sed fue de crecer como persona, siempre buscando el bien de los demás sin importar lo que esto le llego a costar, monetariamente, físicamente o emocionalmente en muchas de las ocasiones fueron las tres, él fue un gran ejemplo de altruismo puro, de ingenio y trabajo gracias a él aprendí el significado de un buen trabajo, no solo de trabajar, si no de un trabajo bien hecho cuidar siempre los detalles aunque por lo regular nadie los note, con el pude convertirme en una persona multiusos ya que por él, su ayuda y sus enseñanzas como el trabajo automotriz, carrocería, construcción, diseño, compra-venta de casas y autos, trabajos manuales como pintar, carpintería, mecánica he incluso cosas que llegue a comprender de la vida gracias a tener la dicha de convivir con él, sé que ahora el me cuida desde el Cielo donde descansa tranquilo libre de problemas, cada que lo recuerdo pienso en su sonrisa de la última vez que lo vi, creo firmemente que está feliz y que sigue con la frase que me ha inspirado muchas veces a seguir adelante “no te preocupes mi sobrino lo puede hacer.....verdad Alex”

En honor a mi tío José, Gracias por todo

## Agradecimientos.

A mi Madre por inculcarme desde pequeño el valor del estudio, la responsabilidad, la superación, la honestidad, el ver por el bien de los demás y darme el ejemplo de todo eso con sus acciones diarias.

A mi Padre quien me ayudo a forjar un carácter fuerte para lo que venga en la vida y a su forma de ayudarme a conseguir todo lo que he necesitado para realizar mis metas.

Gracias a mi familia por todo el apoyo brindado en todos los aspectos de la vida en los cuales he contado con ellos.

A mis amigos por sus consejos y los momentos compartidos, en especial a Karely Espinoza por su apoyo incondicional.

A Gerardo Soto Herrera quien me ha compartido sus enseñanzas de manera peculiar, dejándome siempre poner en práctica mis ideas.

A David Alejandro Domínguez Vargas por su asistencia en la caracterización de las muestras.

A Hugo Tiznado Vázquez por su ayuda en la revisión de este trabajo.

A Víctor Ruiz Cortes por su colaboración para la revisión de esta tesis.

A Martha Eloísa Aparicio Ceja por su ayuda en las caracterizaciones en XRD

A Jaime Mendoza López por su ayuda en las caracterizaciones en XRD y preparación de muestras para TEM

A Israel Gradilla Martínez por sus enseñanzas y ayudas en las caracterizaciones en SEM.

A Francisco Medina Ruiz por sus enseñanzas y ayudas en las caracterizaciones en TEM.

A Enrique Contreras Bernabé por las caracterizaciones RAMAN.

A Jorge Noé Días de Lean Hernández por su ayuda en las mediciones de energía de banda prohibida.

A Marysol Landeros Pérez por su valiosa ayuda, que en forma desinteresada me ha brindado para la realización de este trabajo.

A Alejandro Tiznado Vázquez por su paciencia y ayuda en la fabricación de las piezas usadas en el trabajo experimental.

A Enrique Medina Leal por sus consejos y recomendaciones para el diseño de las piezas elaboradas para esta tesis.

Al CICESE por la oportunidad para continuar mis estudios con un posgrado en Nanociencias.

Al CNYN por brindarme las clases, aulas e instalaciones necesarias para mi desarrollo académico.

Gracias al CONACyT y a la beca No. 745882 la cual me ayudo a concluir con éxito esta meta.

A Dios por nunca dejarme solo y ayudarme con las situaciones difíciles de la vida a mantener una actitud positiva.

Trabajo realizado con el apoyo del Programa UNAM-DGAPA-PAPIME PE100318, PE 101517 y UNAM-DGAPA-PAPIIT IA 101018"

## Tabla de Contenido.

<b>Dedicatoria.</b> .....	iv
<b>Agradecimientos.</b> .....	v
<b>Lista de Figuras.</b> .....	viii
<b>Lista de Tablas.</b> .....	x
<b>Capítulo 1.- Introducción.</b> .....	1
1.1.- Antecedentes. ....	1
1.2.- Factores dominantes en procesos fotocatalíticos. ....	5
1.3.- Degradación de azul de metileno. ....	7
1.4.- Métodos de Síntesis. ....	9
1.5.- Reacciones de síntesis.....	12
1.6.- Hipótesis.....	13
1.7.- Objetivos. ....	13
1.7.1.- Objetivos generales.....	13
1.7.2.- Objetivos específicos.....	13
<b>Capítulo 2.- Metodología.</b> .....	14
2.1.- Reactivos químicos.....	14
2.2.- Diseño del sistema de síntesis. ....	14
2.3.- Descripción del sistema de síntesis.....	16
2.3.- Síntesis de titanía. ....	18
2.3.1.- <i>Recuperación de la síntesis.</i> ....	18
2.3.2.- <i>Tratamiento térmico.</i> .....	19
<b>Capítulo 3.- Técnicas de Caracterización.</b> .....	20
3.1.- Difracción de rayos X (XRD).....	20
3.2.- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	23
3.2.1.- Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS).....	24
3.3.- Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	24
3.4.- Espectroscopía de luz ultravioleta visible (UV-Vis). ....	26
3.5.- Medición de área superficial.....	26
3.6.- Espectroscopia Raman. ....	27

3.7.- Energía de Banda Prohibida .....	29
3.8.- Calculo de la constante de la cinética de la reacción (K) .....	30
<b>Capítulo 4.- Resultados.....</b>	<b>32</b>
4.1.- Microscopía Electrónica de Barrido y EDS. ....	32
4.2.- Microscopía Electrónica de Transmisión. ....	35
4.3.- Difracción de rayos X.....	36
4.4.- Área Superficial y Diámetro de poro.....	38
4.5.- Energía de Banda de Energía Prohibida.....	39
4.6.- Espectros Raman.....	40
4.7.- Degradación. ....	41
<b>Capítulo 5.- Discusiones. ....</b>	<b>46</b>
<b>Capítulo 6.- Conclusiones. ....</b>	<b>53</b>
<b>Literatura citada. ....</b>	<b>54</b>

## Lista de Figuras.

<b>Figura 1.-</b> Estructura química de los colorantes textiles índigo carmín (a) y remazol amarillo (b) .....	2
<b>Figura 2.-</b> Estructura química del azul de metileno .....	3
<b>Figura 3.-</b> Mecanismo de formación del par electrón-hueco en la superficie del TiO <sub>2</sub> (Corporación Universitaria Lasallista., 2004).....	6
<b>Figura 4.-</b> El mecanismo de fotodegradación propuesto para azul de metileno en la presencia de TiO <sub>2</sub> – curcumina (Abou-Gamra y Ahmed, 2016).....	8
<b>Figura 5.-</b> Contenedor de teflón de la solución a nebulizar, (a) perfil interior del contenedor, (b) perfil exterior del mismo.....	14
<b>Figura 6.-</b> Codo de teflón, (a) perfil interior del codo, (b) perfil exterior del mismo.....	15
<b>Figura 7.-</b> “T” de teflón, (a) perfil interior de la “T”, (b) perfil exterior de la misma. ....	15
<b>Figura 8.-</b> Tapa superior del sistema, (a) perfil interior de la tapa, (b) perfil exterior de la misma.....	15
<b>Figura 9.-</b> Tubo de cuarzo.....	15
<b>Figura 10.-</b> Sistema de síntesis armado, (1) Horno, (2) Nebulizadores, (3) Contenedores de las soluciones, (4) Codos de teflón, (5) T de teflón, (6) Tapa superior de teflón, (7) Tubo de cuarzo, (8) Trampa. ....	17
<b>Figura 11.-</b> Difracción de rayos-X por los planos de átomos A-A’ y B-B’ .....	21
<b>Figura 12.-</b> Acomodo esencial de un SEM.....	23
<b>Figura 13.-</b> Acomodo general de un TEM.....	25
<b>Figura 14.-</b> Niveles de energía molecular en la dispersión de la luz. La luz incidente (roja) se dispersa elásticamente como dispersión Rayleigh o inelásticamente como dispersión Raman. En la dispersión de Stokes, se produce un cambio de frecuencia a un nivel de energía más bajo y a rangos de longitud de onda rojos (rosa). En la dispersión anti-Stokes, se produce un cambio de frecuencia a un nivel de energía más alto y rangos de longitud de onda azules (azul) (Hashmi, 2017).....	28
<b>Figura 15.-</b> (a) Micrografía SEM de la muestra Degussa P25 a una magnificación de 5000 aumentos. Se observa una morfología uniforme de granos esféricos compactados. (b) Su respectivo espectro EDS donde se advierten las señales de Ti-K $\alpha$ , y O-K $\alpha$ . No existen impurezas en esta muestra. ...	33

<b>Figura 16.-</b> (a) Micrografía SEM de la muestra J14-150°C. En (a) se observan aglomerados de partículas semiesféricas, (b) Su respectivo espectro EDS donde se observa una impureza de Si. ....	33
<b>Figura 17.-</b> (a) Micrografía SEM de la muestra J14-500°C-2hrs. Los aglomerados de partículas esféricas siguen presentes después del tratamiento térmico (b) EDS de J14-500°C-2hrs. ....	34
<b>Figura 18.-</b> (a) Microscopia electrónica de Barrido de la muestra J17-150°C, en la muestra se continúan observando el tipo de aglomerados de la Figura 16, (b) EDS de J17-150°C. ....	34
<b>Figura 19.-</b> (a) Microscopia electrónica de Barrido de la muestra J17-500°C-2hrs, (b) EDS de J17-500°C-2hrs. ....	34
<b>Figura 20.-</b> Microscopia electrónica de Transmisión de la muestra J14-150°C .....	36
<b>Figura 21.-</b> Microscopia electrónica de Transmisión de la muestra J14-500°C-2hrs, .....	36
<b>Figura 22.-</b> Microscopia electrónica de Transmisión de la muestra J17-500°C-2hrs.....	36
<b>Figura 23.-</b> Difractograma de la muestra J17-500°C-2hrs.....	37
<b>Figura 24.-</b> Patrón de difracción del polvo comercial Degussa P25, contiene fases cristalinas de anatasa y rutilo, marcadas con "O" y "X" respectivamente. ....	38
<b>Figura 25.-</b> Diámetros de poro de la muestra J17-500°C-2hrs.....	39
<b>Figura 26.-</b> Diámetros de poro de la muestra Degussa P25.....	39
<b>Figura 27.-</b> Gráfica de $(K'_{hv})^{1/2}$ en función de $h\nu$ para la muestra J4.....	40
<b>Figura 28.-</b> Espectros Raman de las muestras J14-150°C, J14-500°C-2hrs y J16-500°C-2hrs .....	40
<b>Figura 29.-</b> Gráfica de degradación de azul de metileno de las muestras con tratamiento térmico .....	41
<b>Figura 30.-</b> Gráfica comparativa entre P25 y J17 .....	42
<b>Figura 31.-</b> Comparación del tiempo de síntesis entre el método hidrotérmico y Sol-Gel en comparación con el de Aerosíntesis. ....	49
<b>Figura 32.-</b> Residuos que genera cada síntesis, el butanol no se considera peligroso para la salud(FDA, 2017) y no es un residuo peligrosos y es fácilmente biodegradable (Hernandez, 2001). ....	50

## Lista de Tablas.

<b>Tabla 1.-</b> Métodos de síntesis reportados para la titania .....	9
<b>Tabla 2.-</b> Valores de constante cinética de reacción referentes a la Figura 29. ....	43
<b>Tabla 3.-</b> Tabla comparativa para la degradación de Azul de Metileno .....	44
<b>Tabla 4.-</b> Comparativa reactor. ....	44
<b>Tabla 5.-</b> Comparativa de propiedades de los poros. ....	45
<b>Tabla 6.-</b> Comparativa de reacción. ....	45

## Capítulo 1.- Introducción.

---

### 1.1.- Antecedentes.

La contaminación ambiental es un tema de suma importancia hoy día. El incremento de contaminantes a los que estamos expuestos aumenta el riesgo de epidemias, cáncer, enfermedades autoinmunes, o incluso propicia la aparición de enfermedades desconocidas. Por lo anterior es necesario paliar la contaminación ambiental para atenuar sus efectos.

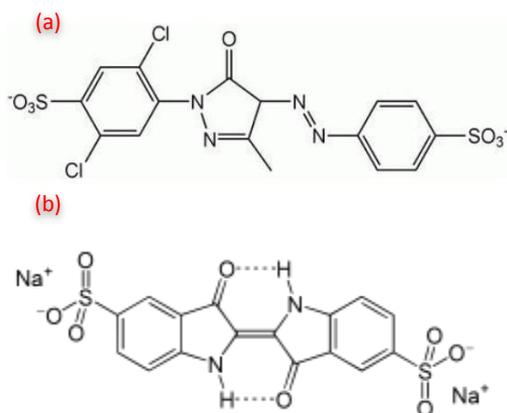
Se denomina contaminación ambiental a la presencia de cualquier agente (físico, químico o biológico) en el ambiente, o bien, a una combinación de varios agentes en lugares, formas y concentraciones tales que sean, o puedan ser, nocivos para la salud, la seguridad o para el bienestar de la población. La contaminación también puede ser perjudicial para la vida vegetal o animal, o que impida el uso normal de las propiedades y lugares de recreación y goce de los mismos ("Contaminación Ambiental," 2016.). Los agentes contaminantes pueden estar presentes en el aire, suelo o en el agua.

La contaminación del agua es especialmente grave en la flora y fauna en los sitios aledaños a los efluentes industriales, y puede ocasionar graves riesgos de salud a personas de pueblos vecinos. Es conocido que existen muchas fuentes de contaminación del agua y se pueden clasificar en contaminantes puntuales o no puntuales. Mientras que los primeros están controlados y regulados en los países occidentales, los últimos son mucho más difíciles de controlar y constituyen un grave problema de salud pública. (JAPAC, 2016).

El sector industrial es el mayor contribuyente a la contaminación ambiental, esto debido al uso de diversas sustancias químicas en los procesos de producción de las fábricas. En el caso de México, las industrias que más contribuyen a la contaminación del agua son la textil y la alimentaria. La industria textil en México libera al efluente de agua la mayor cantidad de contaminantes no puntuales que son los remanentes de colorantes de los procesos de tinción de las prendas. Esto es un problema grave para muchas comunidades donde este tipo de industrias se han ubicado en forma abundante, y no hay un control adecuado para el tratamiento de las aguas residuales que estas producen. La industria textil tiene vinculación transversal con otras industrias productivas, como la automotriz, aeronáutica, muebles, entre otras. Desde el 2013 al 2015 ha aumentado su contribución al producto interno bruto del país de 1.3% en 2013 a 1.4% en 2015 (INEGI,2017 ). Por su parte, la industria alimentaria abarcó el 23.3% de las actividades manufactureras en

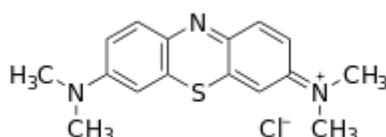
2014. Sin lugar a duda, la contribución económica al país de estos dos sectores productivos es imprescindible, sin embargo, se hace a costa de liberar al ambiente agentes nocivos que en grandes concentraciones pueden ser altamente perjudiciales para la salud. Es importante resolver esta situación, ya sea por la reducción o la neutralización de los agentes nocivos. Como ya se señaló, el problema más grave es el generado por la práctica habitual de la industria textil de desechar, sin procesar, los colorantes remanentes, contaminando así agua de lagos y ríos del país. Para paliar este hecho se requiere el uso de productos que permitan mitigar sus efectos en el agua de manera económica. Una posible estrategia es el empleo de agentes absorbentes o coagulantes, los cuales reducen la concentración de los agentes contaminantes libres en el agua. Otra estrategia es el uso de catalizadores que descompongan las moléculas de los colorantes y las conviertan en sustancias menos dañinas para el ambiente y para los organismos vivos que tengan contacto con esas aguas.

Se utilizan cerca de 10,000 colorantes diferentes en los procesos de tinción, con una producción anual de 700,000 toneladas aproximadamente y se estima que del 10 al 15% de esos colorantes se pierden en el efluente durante el proceso de teñido de telas. Estos colorantes, sus precursores y algunos de sus productos de reacción son cancerígenos. Además, tienen gran persistencia en el ambiente, no son biodegradables y son altamente resistentes a la acción de agentes químicos. Por mencionar algunos de los más frecuentemente empleados: el índigo carmín, el remazol amarillo y el azul de metileno. Sus estructuras químicas se muestran en las **Figura 1** y **Figura 2**, respectivamente. Estos compuestos sirven para dar color a diversos materiales (fibras animales, vegetales o sintéticas) (López Téllez et al., 2013).



**Figura 1.- Estructura química de los colorantes textiles índigo carmín (a) y remazol amarillo (b)**

El colorante azul de metileno (cloruro de metiltionina), es un compuesto químico heterocíclico aromático con fórmula molecular:  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ . Es un antioxidante que puede reducirse fácilmente en presencia de donadores de electrones orgánicos, y debido a su estructura química, el azul de metileno puede auto oxidarse “donando” electrones a otros compuestos. Este colorante se emplea como pintura para teñir ciertas partes del cuerpo antes o durante una cirugía; se usa también como antiséptico y cicatrizante interno. Además se utiliza como colorante en las tinciones de bacterias para su observación en el microscopio (López Téllez et al., 2013). En el sector manufacturero se le utiliza en muchas de las prendas que se tiñen.



**Figura 2.- Estructura química del azul de metileno**

El azul de metileno cuenta con capacidad fototóxica ya que produce oxígeno en estado singulete en presencia de UV; por ello es considerado como un carcinógeno exógeno ya que incrementa la oxidación del ADN, aumentando de esta manera la probabilidad de mutaciones en el material genético (BioCancer 2010). Debido a esta situación es conveniente estudiar métodos para la degradación o inactivación de este colorante de las aguas residuales.

La presencia abundante de diferentes colorantes orgánicos en aguas residuales industriales da lugar a un problema ambiental potencialmente serio. Debido a la naturaleza de los colorantes sintéticos, los métodos de tratamiento biológico tradicionales (reactores biológicos) son muy ineficaces para decolorar tales aguas residuales. La eliminación de colorantes del agua residual se puede realizar mediante métodos alternativos, como: coagulación, precipitación química, ozonación, intercambio iónico, ósmosis inversa, oxidación avanzada y adsorción, entre otros. En la práctica, el tratamiento de aguas residuales industriales los tintes orgánicos comúnmente se separaban con adsorbentes o por coagulación. Sin embargo, las nuevas leyes ambientales pueden considerar los adsorbentes gastados, o lodos, como desechos peligrosos y requieren tratamiento adicional. En consecuencia, se han estimulado intensas investigaciones para desarrollar tecnologías más eficientes y menos costosas (Kuo y Ho, 2001).

La investigación científica ha llevado a procesos y materiales novedosos, eficientes y de bajo costo, para una buena eliminación de moléculas contaminantes del medio acuoso. Estos materiales se conocen como fotocatalizadores y utilizan la luz solar como fuente de energía para oxidar o reducir contaminantes en el agua. Dado que el recurso solar es prácticamente inagotable estas sustancias tienen un alto potencial, y su aplicación promete ser sencilla.

La catálisis es el proceso con el cual se modifica la velocidad de reacción por medio de una sustancia, llamada catalizador; esta modifica la velocidad con la que una reacción química se aproxima al equilibrio. Otro concepto de catálisis es que el catalizador altera químicamente el mecanismo con el cual las moléculas reaccionan de manera normal, cambiando así la velocidad global de la misma. En ambos casos el catalizador no se considera ni reactivo ni producto en la reacción, ya que no se consume durante ella.

Cuando el catalizador necesita de fotones como iniciador para realizar su actividad catalítica se le conoce como fotocatalizador. Los materiales fotocatalíticos son capaces de realizar oxidación o reducción de moléculas orgánicas o inorgánicas, si la fuente de fotones es lo suficientemente energética para activar el proceso catalizador.

La fotocatálisis es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía proveniente de una fuente de luz; típicamente un material semiconductor con banda prohibida ancha. Es esta una prometedora ruta hacia transformaciones selectivas, o como un proceso avanzado, de oxidación para la limpieza ambiental (Fox y Dulay, 1993). La actividad fotocatalítica para la degradación de residuos de colorantes en el efluente de agua consiste en la destrucción de las sustancias mediante el empleo de radiación solar ultravioleta para formar radicales hidroxilo en los sitios activos del catalizador, los cuales posteriormente tendrán un efecto oxidante sobre los contaminantes químicos del ambiente donde se apliquen (Fernando Garcés Giraldo, Alejandro Mejía Franco, y Julián Santamaría Arango, s.f.).

Con base en lo descrito anteriormente, la fotocatálisis es un área de interés creciente. La degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos es una rama importante de la fotocatálisis. Los fotocatalizadores comúnmente utilizados son semiconductores como:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SrTiO}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , siendo  $\text{TiO}_2$  frecuentemente reportado como el más activo en experimentos de degradación de compuestos orgánicos (Lakshmi, Renganathan, y Fujita, 1995). Además, los materiales fotocatalíticos semiconductores son ampliamente utilizados para combatir la contaminación del aire y del agua, en células solares y para la producción de hidrógeno. Dado que los fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  tienen muchas características especiales,

como estructura y estabilidad térmica, resistencia a la corrosión y bajo costo, existe cada vez mayor interés en fotocatalizadores basados en  $\text{TiO}_2$  (Zhang, Liu, Zhou, Jin, y Chen, 2018).

## 1.2.- Factores dominantes en procesos fotocatalíticos.

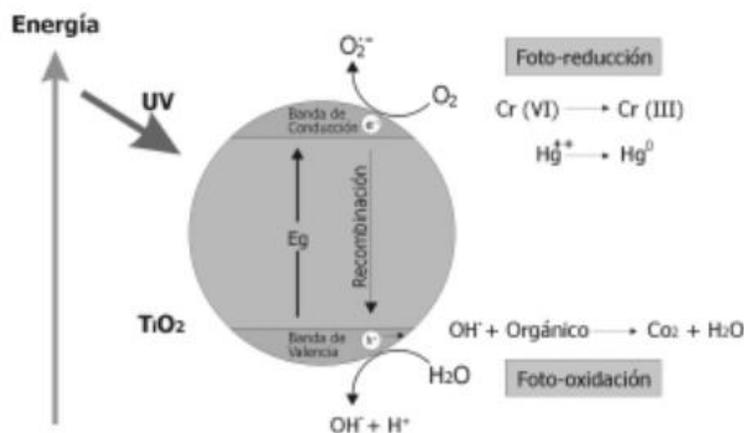
Enseguida se describen los factores conocidos que influyen en reacciones fotocatalíticas heterogéneas, con énfasis en los valores conocidos para el óxido de titanio.

- **Energía de la banda prohibida:** La energía de la banda prohibida es uno de los principales factores en los procesos de la fotocatálisis, ya que dicta el umbral de energía de la luz para activar el proceso; en las estructuras de dióxido de titanio, dicho valor varía desde los 2.82 hasta los 3.30 eV (Yang, Xu, Wang, Wang, y Zhang, 2016) (Abou-Gamra y Ahmed, 2016).
- **Formación del par electrón-hueco:** implica la formación de pares electrón-hueco iniciada por la excitación de la banda prohibida de la partícula semiconductor (Fox y Dulay, 1993).
- **Tamaño de las partículas:** en un estudio realizado por Dariani, Esmaeili, Mortezaali, y Dehghanpour (2016), se evaluaron, soluciones coloidales de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  amorfas con tamaños menores de 10 nm; soluciones coloidales de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  con una estructura cristalina de anatasa y tamaño de partícula de 30 nm y listones de  $\text{TiO}_2$  con una estructura cristalina de anatasa y un tamaño de partícula de 20 nm. Ellos concluyeron que al reducir el tamaño de partículas hasta 10 nm aumenta la actividad del fotocatalizador, pero con una disminución adicional la actividad del fotocatalizador desciende .
- **Área superficial:** entre mayor sea su valor aumenta el número de sitios activos y con ello aumenta la actividad catalítica. El área superficial reportada para el dióxido de titanio P-25 es de 55.9  $\text{m}^2/\text{g}$ , para  $\text{TiO}_2$  mesoporoso es de 180.5  $\text{m}^2/\text{g}$ , para dióxido de titanio con nanopartículas de oro es de 143.5  $\text{m}^2/\text{g}$  y para un nanocomposito de grafeno oxidado con dióxido de titanio mesoporoso y nanopartículas de oro es de 141.7  $\text{m}^2/\text{g}$  con un diámetro de poro de 6.9, 7.2, 10.9 y 10.9 nm respectivamente (Yang, Ma, Xu, Wang, y Fu, 2016).
- **pH del medio:** durante la formación del par electrón-hueco es importante evitar la recombinación de estos. Con el pH se ayuda a mejorar la actividad catalítica, por lo tanto, es importante tener receptores para el electrón que se genera en la banda de conducción **Figura**

**1Figura 3)**Valores de pH ácidos sirven para recibir este electrón ya que en solución mantienen iones positivos que atrapan parcialmente los electrones, evitando así la recombinación.

- **Oxígeno disuelto:** la presencia de oxígeno en la reacción ayuda, de igual manera, a recibir el electrón generado (**Figura 3**). Por lo tanto, un burbujeo de oxígeno durante la reacción es recomendado para aumentar la actividad catalítica.
- **Fase cristalina:** el dióxido de titanio presenta tres fases cristalinas (anatasa, rutilo y brookita), cada una de ellas con diferentes propiedades físicas, lo que le da al compuesto una gran versatilidad. La anatasa se utiliza frecuentemente en la eliminación de especies contaminantes de la atmósfera; además, se ha encontrado que al mezclar las fases de anatasa y rutilo se obtiene una mejor actividad fotocatalítica que al utilizar solo la fase anatasa. La fase rutilo tiene un amplio uso en la fabricación de celdas solares (Carlos y Sierra, 2014).
- **Longitud de onda de radiación:** el dióxido de titanio absorbe longitudes de onda inferiores a 400 nm, que corresponden al espectro ultravioleta. Cualquier radiación de estas características tendrá la capacidad de generar pares electrón-hueco en el semiconductor (Corporación Universitaria Lasallista., 2004). Entre menor es la longitud de onda con la que se irradie el material la energía para activarlo será mayor; esto facilitará la formación del par electrón-hueco.

En el agua, la formación de huecos en la banda de valencia del semiconductor da lugar a un radical hidroxilo unido a la superficie del catalizador. Por otro lado, el electrón fotogenerado en la banda de conducción es normalmente atrapado en oxígeno y por ello, para el estudio de la cinética de la reacción se utiliza un exceso de oxígeno para que la generación de pares electrón-hueco no se vea limitada (Fox y Dulay, 1993). En la **Figura 3** se muestra el mecanismo de fotocatalisis para el dióxido de titanio.



**Figura 3.- Mecanismo de formación del par electrón-hueco en la superficie del  $\text{TiO}_2$  (Corporación Universitaria Lasallista., 2004).**

Como se ha mencionado anteriormente, en los procesos de oxidación avanzada se ha propuesto que el radical  $\text{OH}^\bullet$  es la principal especie oxidante, responsable de la fotodegradación de la mayoría de los compuestos orgánicos estudiados (Corporación Universitaria Lasallista., 2004). El radical hidroxilo generado por fotocátalisis exhibe una reactividad cinéticamente diferente a la observada para un radical hidroxilo completamente libre solvatado en una solución homogénea a granel. Esto sugiere que al menos una parte significativa de las conversiones oxidativas netas en agua aireada se producen en la superficie del fotocatalizador, antes de la desorción del hidroxilo en el volumen de la solución (Fox y Dulay, 1993).

### **1.3.- Degradación de azul de metileno.**

El polvo Degussa, P-25, es un material comercial que se puede usar como estándar para comparar el rendimiento de las reacciones fotocatalíticas. Contiene fases de anatasa y rutilo en una relación de aproximadamente 3: 1 respectivamente (Ohno, Sarukawa, Tokieda, y Matsumura, 2001). Este polvo comercial tiene un área superficial de aproximadamente  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  y un tamaño de partícula primaria de 30 nm. Se han demostrado que el dióxido de titanio (Degussa, P-25) es extremadamente estable en suspensiones acuosas (Fox y Dulay, 1993) y se ha evaluado su eficiencia en la degradación en base a la concentración de azul de metileno, la concentración de  $\text{TiO}_2$  y el pH de la reacción. El efecto de variar la cantidad de catalizador  $\text{TiO}_2$  mostró un incremento en la tasa de degradación con un aumento en la cantidad de catalizador y se mantuvo casi constante a un cierto nivel de catalizador, el papel del pH en la tasa de degradación fotocatalítica se ha sido estudiado en el rango de pH 3-8. Se observó que la velocidad aumenta al incrementar el pH, con un máximo de actividad en pH alrededor de 6.9-8.0. Esto es indicativo del papel significativo de la propiedad superficial del fotocatalizador  $\text{TiO}_2$ ; además, la propiedad ácido-base de la superficie del óxido metálico tiene una influencia considerable sobre la actividad fotocatalítica (Lakshmi et al., 1995).

Se observan altas eficiencias para la degradación de colorantes cuando estos se dispersan en fotocatalizadores de alta área superficial. Por otra parte, el uso de polímeros solubles en agua para dar soporte a las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (en fase rutilo) propicia el uso eficiente del área superficial de las nanopartículas, ya que evita la aglomeración de las mismas y permite su recuperación del medio acuoso (Jayanthi Kalaivani y Suja, 2016).

Por su parte, Yang, Ma, Xu, Wang, y Fu, en 2016 demostraron que las hojas de grafeno oxidado promueven la transferencia de electrones, reducen la recombinación de los portadores de carga y aumentan la absorción de luz visible. Reportaron además que los compuestos ternarios de grafeno oxidado con dióxido de titanio mesoporoso y nanopartículas de oro muestran una tasa de degradación de azul de metileno de aproximadamente 0,014/min, que es aproximadamente 8,2 veces mayor que la de TiO<sub>2</sub> P25 (k = 0,0017/min) bajo luz visible. La formación de una barrera Schottky entre el metal y un semiconductor como el TiO<sub>2</sub> mejora la separación de carga y evita la recombinación de electrones y huecos, aumentando de esta manera la tasa de degradación de contaminantes orgánicos (Rosu et al., 2017).

Para la degradación de azul de metileno Mejía y Salgado en 2010 utilizaron vidrio con una película nanoscópica de dióxido de titanio, utilizando persulfato de sodio como agente oxidante, ya que es necesaria la presencia de un compuesto que pueda ser reducido para que la recombinación electrón-hueco no ocurra tan rápido y el radical hidroxilo dure más sobre la superficie del catalizador. Ellos reportaron la eliminación del colorante en un 40 % sin la adición de persulfato y en un 95 % con su adhesión, así como la reducción a menos de una tercera parte en el tiempo de reacción cuando se usa persulfato. Se han preparado nanopartículas de dióxido de titanio mediante el método sol-gel usando quitosano como un agente que direcciona el crecimiento a una fase preferente y determina la forma de los poros. Incorporando curcumina al TiO<sub>2</sub> se demostró que ayuda a la oxidación del colorante, ya que facilita la generación del par electrón-hueco al disminuir la energía de la banda prohibida, y evita la recombinación de electrón-hueco aumentando la presencia de oxígeno reactivo. (Abou-Gamra y Ahmed, 2016)

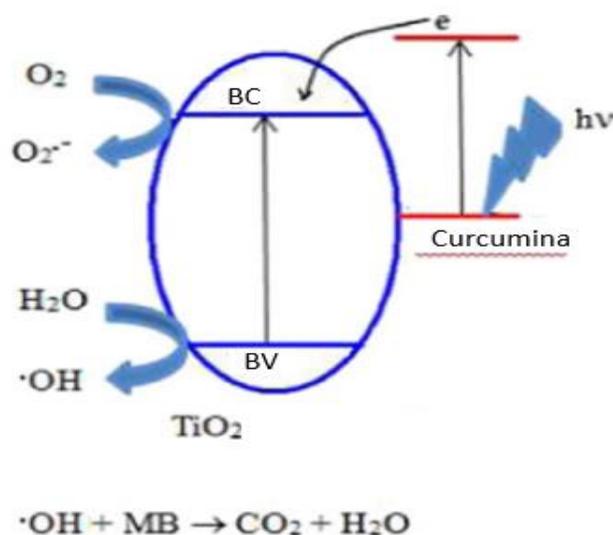


Figura 4.- El mecanismo de fotodegradación propuesto para azul de metileno en la presencia de TiO<sub>2</sub> – curcumina (Abou-Gamra y Ahmed, 2016)

## 1.4.- Métodos de Síntesis.

Por lo mencionado anteriormente, la preparación de dióxido de titano ha atraído mucha atención en las últimas décadas. Actualmente existen varios métodos de preparación de  $\text{TiO}_2$ , entre los que se encuentran: deposición de capa atómica (ALD), deposición química por vapores reactivos (CVD) (Fitri et al., 2017), SOL-GEL (Leena y Srinivasan, 2015)(Abou-Gamra y Ahmed, 2016), síntesis hidrotérmica (Mori, Maki, Kawasaki, Yuan, & Yamashita, 2008) entre otros. A pesar de que este material ha sido estudiado con relativa frecuencia, aún son necesarias investigaciones de las estructuras idóneas que debe tener este material para mejorar su actividad. También se debe buscar medios de síntesis económicos, y sin residuos tóxicos, para que la aplicación de este material pueda ser escalable a las demandas del consumo industrial. En la **Tabla 1** se resumen varios métodos de síntesis de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  encontrados en la literatura; ninguno de ellos cumple totalmente los requerimientos anteriores.

**Tabla 1.- Métodos de síntesis reportados para la titania**

Método.	Referencia.
Método de codopaje mediante CVD	(Su et al., 2007)
Síntesis hidrotérmica en presencia de $\text{NH}_4\text{F}$	(Mori et al., 2008)
Síntesis hidrotérmica alcalina	(Z. Wu et al., 2009).
Irradiación Gamma	(Martínez Hernández, 2010)
Método Sol-Gel	(Abou-Gamra y Ahmed, 2016)
Método de deposición química de gases reactivos, CVD por sus siglas en inglés	(Fitri et al., 2017)

Por ejemplo, se han preparado nanotubos de titania ( $\text{TiO}_2$ ) utilizando un procedimiento alcalino hidrotérmico usando como base el polvo P25, el cual fue mezclado con una solución de hidróxido de sodio, y se dejó en tratamiento térmico a  $150^\circ\text{C}$  por 48 horas, posteriormente se secó durante 8 horas, después se expuso a vapor de etanol durante 2 horas y finalmente se les realizó un tratamiento térmico durante 2

horas, obteniendo valores de energía de banda prohibida de 2.91 eV y valores de área superficial de 146.3 m<sup>2</sup>/g . Este proceso necesitó de 60 horas para la elaboración del producto final, lo que significa más de 7 días de trabajo considerando una jornada laboral de 8 horas diarias (Z. Wu et al., 2009).

En otro trabajo se llevó a cabo la síntesis de compositos de titania sobre sustratos, como grafeno, mediante el método CVD. Ellos reportan valores de energía de la banda prohibida de 2.95 eV. En este tipo de reportes utilizan el polvo Degussa P25, sobre el cual crecen el grafeno, mediante la técnica CVD pero no se involucran en la síntesis de la titania (Fitri et al., 2017).

Otros intentos similares en los cuales se usa como base el polvo comercial P25 y se deposita sobre grafeno se utilizan grandes cantidades de reactivos que terminan como residuos peligrosos al final del proceso. Un ejemplo de lo anterior es el trabajo de Wu y colaboradores, en el cual reportan una degradación fotocatalítica de azul de metileno altamente potenciada. Algunos de los químicos utilizados en la síntesis son el ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), hidróxido de sodio (NaOH), Hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH), urea (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O) y ácido clorhídrico (HCl). El proceso de fabricación es tardado y complejo, sin embargo, su constante de reacción es alta, K= 0.0173/min, a una concentración de 30 ppm de azul de metileno y 250 ppm de catalizador.

Con el fin de reducir la producción de residuos peligrosos durante la síntesis, y así mismo optimizar los tiempos de procesamiento, en este trabajo se propuso utilizar el método de rocío pirolítico ultrasónico. Esta es una técnica de síntesis que consiste en generar un aerosol por medio de un cristal piezoeléctrico. El principio de funcionamiento simplificado es:

Cuando una capa líquida es colocada sobre una superficie suave que es sometida a movimiento oscilatorio, de forma que la dirección de las vibraciones es perpendicular a la superficie, el líquido absorbe parte de la energía oscilatoria, transformándose en ondas constantes. Estas ondas, conocidas como ondas capilares, forman un patrón de rejilla rectangular en la superficie del líquido, alternando crestas y surcos continuamente. Cuando se aumenta la amplitud de la vibración, la amplitud de las ondas crece a la par; las crestas se vuelven más grandes y los surcos más profundos. Finalmente, una amplitud crítica es alcanzada en la cual la altura de las ondas capilares excede aquella requerida para mantener la estabilidad. Como resultado las ondas colapsan y pequeñas gotas son expulsadas de los puntos más altos de las ondas de manera normal a la superficie atomizadora (Venegas Pineda, 2017).

Este aerosol, es decir, pequeñas gotas microscópicas diluidas en el gas de arrastre, es llevado hasta una zona caliente. En la zona caliente el solvente se evapora, sobresaturando el reactivo contenido en la microgota y dejando una partícula esférica, que puede ser densa o porosa, dependiendo de la razón de evaporación del solvente. La razón de evaporación está fuertemente ligada a los parámetros físicos que controlan la técnica, por ejemplo, potencia y frecuencia del piezoeléctrico, temperatura y gradiente térmico del horno, velocidad de arrastre, tiempo de residencia en la zona caliente, etc. Dado el número de parámetros que pueden ser usados para ajustar el proceso, se le considera como una técnica muy flexible, viable, y rentable; a su vez es un método que compite con CVD ya que ofrece resultados similares o superiores.

En resumen, el rocío pirolítico ultrasónico puede ser controlado usando los parámetros más importantes del proceso, tales como:

- **Amplitud ultrasónica:** se puede utilizar un rango amplio de frecuencias para controlar el tamaño y morfología de partícula que se desea generar.
- **Solución precursora:** como solución precursora se pueden utilizar sales orgánicas e inorgánicas, solo se necesita tener una disolución líquida para generar el rocío.
- **Concentración y Composición:** precursor / viscosidad.
- **Tasa de flujo:** control del flujo y el tipo de atmosfera del sistema.
- **Temperatura de pirolisis:** temperatura a la cual se realiza la síntesis.
- **Gradiente de Temperatura:** controla la razón de evaporación del solvente; puede ser empleado para preparar partículas porosas o densas.

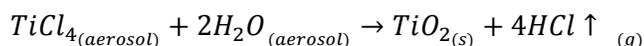
Tomando en cuenta las ventajas del método, se diseñó el sistema de síntesis que se describirá en el **Capítulo 2**. Sin embargo, nuestra implementación tiene una peculiaridad interesante: en este sistema aparte de producir un rocío de manera ultrasónica, se ha pretendido que la reacción ocurra en fase aerosol por la mezcla de dos distintos aerosoles, dando lugar a la formación de partículas de óxido de titanio. Lo anterior se logra utilizando dos nebulizadores en el reactor. El primer nebulizador contiene simplemente agua; el segundo contiene el precursor de titanio disuelto en alcohol. Ambos líquidos son atomizados y arrastrados a una zona intermedia en fase de aerosol, en esta zona inicia la reacción, posteriormente pasan al horno donde el solvente es evaporado y el material densificado. La descripción detallada del sistema se encuentra en el **Capítulo 2**.

La síntesis de titanio mediante la ruta de rocío pirolítico ultrasónico no ha sido reportada hasta la fecha. Uno de los objetivos del presente trabajo fue evaluar la viabilidad de la técnica para su aplicación en la fabricación de partículas densas y/o porosas, usando en nuestro caso partículas de dióxido de titanio. Nuestros resultados bien pueden ser aplicados en la producción de otros materiales equivalentes.

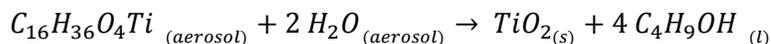
En comparación con el método tradicional de rocío pirolítico ultrasónico, este método aquí desarrollado será nombrado como **Aerosíntesis** de aquí en adelante, ya que tiene la peculiaridad de que la reacción ocurre en fase aerosol. La técnica de rocío pirolítico convencional, usando un solo nebulizador, requiere que los reactivos no inicien por si mismos la reacción en fase líquida. Esto no siempre es posible, como en nuestro caso. Por lo tanto, la implementación presentada aquí es útil en la preparación de materiales con energías de activación muy bajas, como es el caso de la reacción entre el titanio y el agua para formar óxido de titanio. La formación de las nanopartículas se inicia cuando los dos aerosoles entran en contacto; la zona caliente del horno sirve para provocar poros en las estructuras ya formadas. Como se describió anteriormente, si durante la formación de la partícula quedan solventes atrapados, estos al ser evaporados crean poros en la estructura en su salida.

### 1.5.- Reacciones de síntesis.

Las reacciones que se llevarán en el sistema durante la síntesis partiendo de dos distintos precursores de titanio, tetracloruro de titanio y butóxido de titanio, se describen a continuación:



*Ecuación 1.- Reacción de tetracloruro de titanio con agua, es una reacción espontánea que produce óxido de titanio y ácido clorhídrico.*



*Ecuación 2.- Reacción de butóxido de titanio con agua, reaccionan de manera espontánea al contacto y produce óxido de titanio y butanol.*

Estas reacciones se consideraron para el diseño del sistema que se describirá más adelante (**Capítulo 2**).

## **1.6.- Hipótesis.**

Es posible sintetizar nanopartículas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) por el método de rocío pirolítico ultrasónico con buena actividad fotocatalítica para la degradación de azul de metileno.

## **1.7.- Objetivos.**

### 1.7.1.- Objetivos generales.

- Diseñar y fabricar el sistema de síntesis.
- Sintetizar  $\text{TiO}_2$  mediante el método de rocío pirolítico ultrasónico.
- Medir la actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno de la Titania obtenida.

### 1.7.2.- Objetivos específicos.

- Medir la banda de energía prohibida.
- Medir el área específica.
- Determinar las dimensiones de las partículas.
- Encontrar los parámetros para la síntesis de las partículas.
- El reactor fabricado deberá ser inerte para cualquier solución que se desee utilizar en él.

## Capítulo 2.- Metodología.

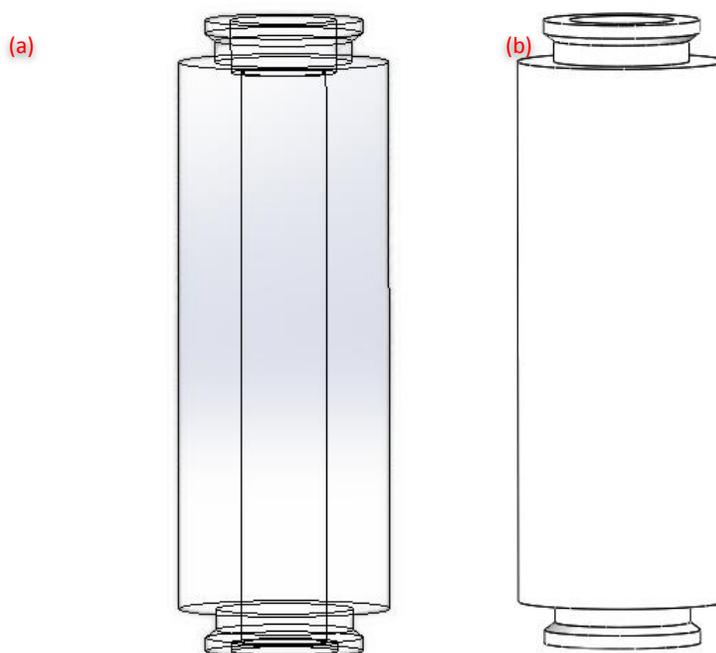
---

### 2.1.- Reactivos químicos

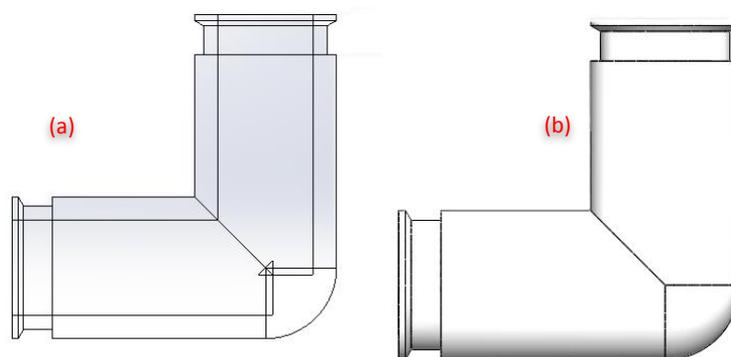
- Tetracloruro de titanio
- Butóxido de titanio
- Nitrógeno
- Etanol
- Agua

### 2.2.- Diseño del sistema de síntesis.

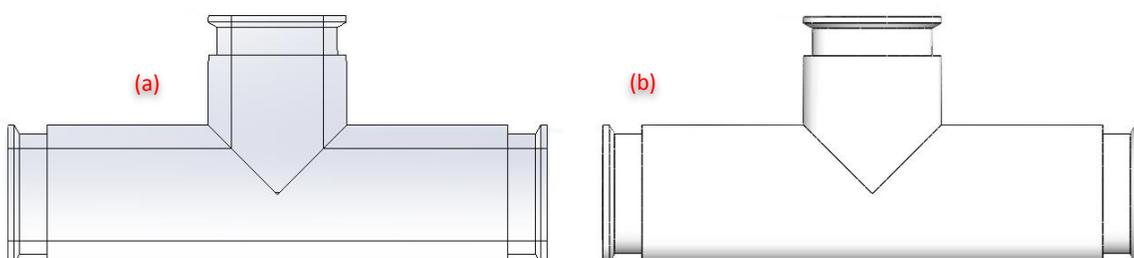
Para el diseño del sistema se utilizó el software SOLIDWORKS. Este es un programa de diseño asistido por computadora para el modelado mecánico en 3D. Se hicieron consideraciones de espacios y la estabilidad química de los materiales a los reactivos empleados antes de construirlo. A continuación, se muestran algunas vistas de los diseños de las piezas que componen al sistema.



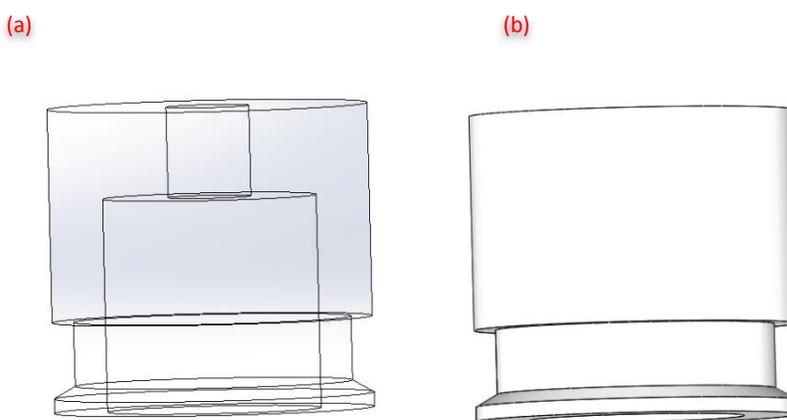
**Figura 5.- Contenedor de teflón de la solución a nebulizar, (a) perfil interior del contenedor, (b) perfil exterior del mismo.**



**Figura 6.-Codo de teflón, (a) perfil interior del codo, (b) perfil exterior del mismo.**



**Figura 7.- "T" de teflón, (a) perfil interior de la "T", (b) perfil exterior de la misma.**



**Figura 8.- Tapa superior del sistema, (a) perfil interior de la tapa, (b) perfil exterior de la misma.**



**Figura 9.- Tubo de cuarzo.**

Todas las piezas diseñadas se fabricaron en teflón para ser inertes a las soluciones utilizadas, ya que como se puede observar en la Ecuación 1, se produce ácido clorhídrico de forma gaseosa. El ácido clorhídrico es extremadamente corrosivo para los metales, inclusive para metales como el acero 304 y 316, por lo que estos no pueden ser utilizados para la fabricación de los componentes del reactor. El teflón, al ser altamente inerte, evita cualquier tipo de contaminación en el material que se sintetiza. Usando el mismo criterio, se utilizó un tubo de cuarzo para hacer pasar la nube a través de la zona caliente del horno. El cuarzo soporta un rango amplio de temperaturas y de esta manera se puede modificar este parámetro fácilmente para algunas otras síntesis. Las líneas de interconexión de gas son de teflón; de igual manera las uniones tipo swagelok que se usaron para enchufar las líneas del sistema.

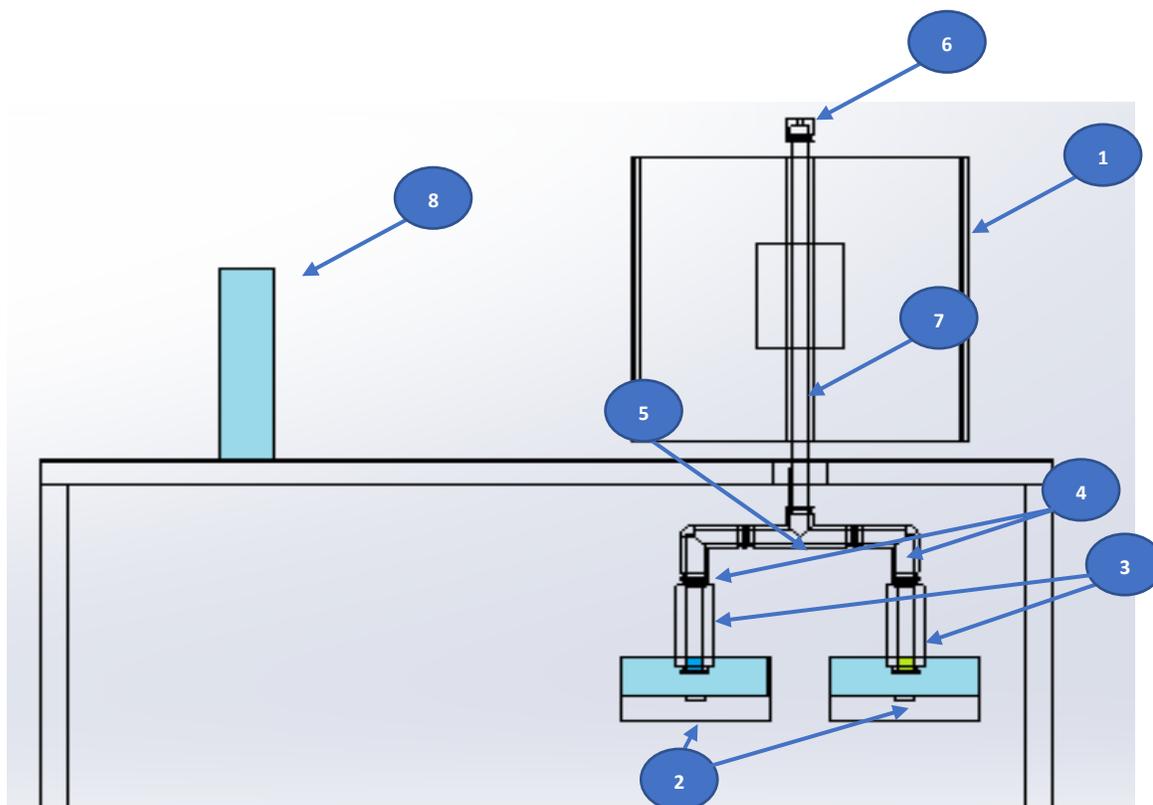
### 2.3.- Descripción del sistema de síntesis.

Como se muestra en la **Figura 10** el sistema de síntesis está compuesto por 8 elementos básicos:

1. El horno: elemento que permite realizar la pirolisis a diferentes temperaturas.
2. Los nebulizadores: estos elementos son los que generan el rocío de las soluciones a una frecuencia de 1.7 MHz.
3. Los contenedores de solución: aquí se depositan las soluciones a nebulizar, cuentan con una delgada membrana de teflón (0.005") en la parte inferior.
4. Los codos: piezas de conexión entre los contenedores y la "T".
5. La "T": en este elemento ocurre la mezcla de los aerosoles de reacción provenientes de los contenedores.
6. La tapa superior: este componente es el que permite la conexión entre el tubo de cuarzo y la trampa.
7. El tubo de cuarzo: lugar donde la nube pasa por la zona caliente del horno.
8. La trampa: es un recipiente de vidrio lleno de agua en el cual se atrapan las partículas que no se fijan al tubo de cuarzo.

El proceso de síntesis comienza con permitir un flujo en el gas de arrastre. Este gas purga y llena todo el sistema hasta comenzar a burbujear en la trampa (**8**). Una vez que el sistema se encuentra en este punto, se encienden los nebulizadores (**2**) los cuales transmiten a través de agua las vibraciones que generan y se

encuentran en contacto con los contenedores (3); dichas oscilaciones llegan a la parte inferior de los contenedores (3) y se propagan por la delgada membrana de teflón (0.005”), generando una atomización de la solución presente en ese contenedor (3). Una vez generado el rocío, es arrastrado desde los contenedores de solución (3) hasta los codos (4) y posteriormente se encuentran y se mezclan en la “T” (5), generando una gota más grande que contiene partículas de las soluciones de los dos contenedores, en la cual también se encuentran los solventes de estas (agua y etanol) y productos de la reacción (óxido de titanio, ácido clorhídrico ec. 1 y butanol ec.2). A medida que el tiempo pasa, el gas de arrastre lleva a esta gota hasta al tubo de cuarzo (7), la zona caliente. A medida que lo recorre, la reacción química y la evaporación ocurren simultáneamente, y se va generando el producto (dióxido de titanio). Una vez que termina su trayectoria por el tubo de cuarzo (7), llega hasta la tapa superior (6) la cual está conectada por una línea de teflón a la trampa (8). Posteriormente las nanopartículas pueden ser recuperadas al evaporar el agua de la trampa (8). Es importante recalcar que el calor del horno (1) evapora los solventes, y si estos se encuentran contenidos dentro de una partícula, al escapar generan poros dentro de la misma, dejando un material poroso. Por lo tanto, se esperaría alta área superficial en los materiales generados por este proceso.



**Figura 10.- Sistema de síntesis armado, (1) Horno, (2) Nebulizadores, (3) Contenedores de las soluciones, (4) Codos de teflón, (5) T de teflón, (6) Tapa superior de teflón, (7) Tubo de cuarzo, (8) Trampa.**

### 2.3.- Síntesis de titania.

En esta sección se describirá la metodología que se utilizó para sintetizar los materiales que mostraron mayor actividad catalítica.

- Preparación de soluciones

Se prepararon 50 mL de solución de butóxido de titanio a una concentración de 9 mM en etanol, con base en las hojas de seguridad del reactivo.

- Montaje del sistema

Se limpian los elementos que componen el sistema.

Se monta del sistema, de acuerdo a los siguientes pasos: se introduce el tubo de cuarzo dentro del horno, se coloca la línea de salida en la parte superior del tubo de cuarzo fijando la tapa superior al tubo, se colocan las mangueras de flujo y el nebulizador con 10 mL de la solución preparada previamente, por medio de los codos y la "T", se coloca otro nebulizador con 10mL de agua destilada, se programa la temperatura del horno a 150°C y se comienza el flujo de arrastre con nitrógeno a 500 ccps, cuando comienza a burbujear la trampa, se encienden los nebulizadores, de forma casi inmediata se observa una nube en el tubo de cuarzo, cuando esta se deja de percibir visualmente se apaga el horno, posteriormente se deja enfriar y se recuperan los materiales producto de la síntesis.

#### 2.3.1.- Recuperación de la síntesis.

La mayor parte del material se recupera de la trampa de agua y el resto raspando las paredes del tubo de cuarzo, las partículas de la trampa se vierten en un vaso de precipitado de 250 mL y se evapora el agua a 100°C hasta que la muestra este completamente seca.

### 2.3.2.- Tratamiento térmico.

La síntesis recuperada pasa posteriormente por un tratamiento térmico a 500°C por 2 horas para obtener anatasa, una fase cristalina del óxido de titanio, que es deseable para contar con actividad catalítica como se mencionó en los antecedentes de este trabajo.

## Capítulo 3.- Técnicas de Caracterización.

---

### 3.1.- Difracción de rayos X (XRD).

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas que tiene una alta energía y longitud de onda muy corta, del orden de 0.01 y 10 nanómetros. Los rayos X se producen cuando un metal es bombardeado con electrones, al arreglo para hacer esto se conoce como tubo de rayos X. Los electrones son acelerados a partir de un potencial del orden de kilovoltios, que a su vez que chocan con un metal debido a la energía con que fueron acelerados. De la colisión se tiene la capacidad de arrancar electrones de las capas más internas de los átomos del metal, los electrones de esas capas generan una vacancia, pero esta es rápidamente llenada con electrones que caen de un nivel superior. Debido a que vienen de un nivel con mayor energía, para pasar a un nivel de energía más baja se libera energía en forma de radiación, emitiendo de esta manera fotones de rayos X.

Debido a que el intervalo de longitud de onda de los rayos X se encuentra en el mismo orden que el espaciado interatómico, el cual es de 2-3 Å, los rayos X se pueden utilizar para determinar la estructura cristalina de un sólido, ya que podemos generar rayos X con longitudes de onda tal que penetren el sólido. De esta manera se puede determinar las dimensiones de la red cristalina, con el uso de la ley de Bragg.

La ley de Bragg indica que cuando los rayos X son dispersados por una red cristalina, se observan picos de intensidad dispersada, que corresponden a las siguientes condiciones:

- El ángulo de incidencia = ángulo de dispersión.
- La diferencia de longitud de trayectorias es igual a un número entero de longitudes de onda.

La ecuación de Bragg es la siguiente:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$$

***Ecuación 3.- Ecuación de Bragg***

Donde;

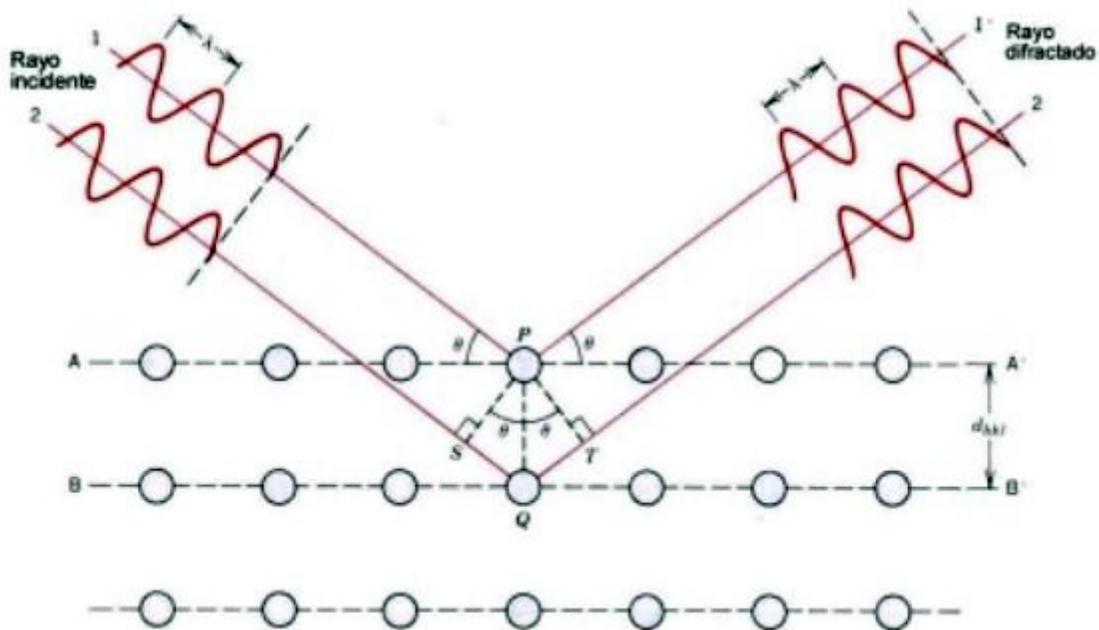
- n, numero entero.

- $d$ , es la distancia interplanar.
- $\theta$ , es el ángulo entre los rayos incidentes y el plano de dispersión.

Si se tienen dos planos de átomos A-A' y B-B', como se muestra en la figura, y estos poseen los mismos índices de Miller,  $h$ ,  $k$  y  $l$ , y están separados por la distancia interplanar  $d_{hkl}$ . Asumiendo que un haz de rayos-X de longitud de onda  $\lambda$ , paralelo, monocromático y coherente (en fase) incide en estos dos planos con un ángulo  $\theta$ , dos rayos de este haz (1 y 2), son dispersados por los átomos P y Q.

Ocurrirá una interferencia constructiva entre los rayos dispersados (1' y 2') a un ángulo  $\theta$  de los planos, si la diferencia de la longitud del camino recorrido entre 1-P-1' y 2-Q-2' (p.ej., SQ + QT) es igual a un número  $n$ , de longitudes de onda. Esta es la condición de difracción:

$$n\lambda = SQ + QT$$



**Figura 11.- Difracción de rayos-X por los planos de átomos A-A' y B-B'.**

Para que una familia de planos cristalográficos difracte, la diferencia del camino recorrido por ondas dispersadas deberá ser un múltiplo entero de la longitud de onda:

$$(SQ + QT) = n\lambda = (dhkl \sin\theta + dhkl \sin\theta) = 2dhkl \sin\theta$$

Despejando “d” de la ecuación de Bragg tenemos:

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$

***Ecuación 4.- Ecuación para distancias interplanares***

La identificación de fases y la determinación de la estructura cristalina de las partículas sintetizadas se realizaron mediante difracción de rayos X (XRD), con el equipo Philips™ X'pert MPD, los difractogramas se tomaron desde la posición 2θ de 20 – 60°, usando una radiación Cu Kα, k=1.54060 Å, un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de paso de 1s.

El tamaño de cristal se calculó con la ecuación de Scherrer:

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

***Ecuación 5.- Ecuación de Scherrer***

Donde:

- $\tau$  = *tamaño promedio de cristal*
- $\lambda$  = *longitud de onda de los rayos X*
- $\beta$  = *ancho a la media de la altura de la reflexión elegida*
- $\theta$  = *ángulo correspondiente al máximo de intensidad de la reflexión elegida*
- $k$  = *factor de escala*

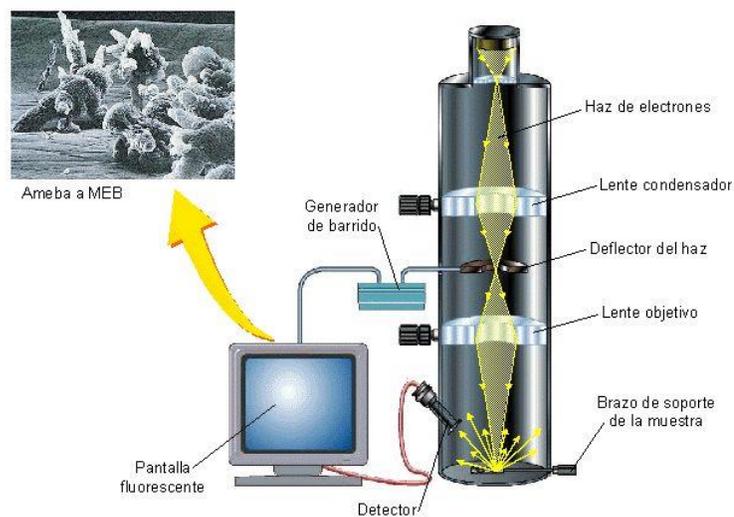
### 3.2.- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary 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 coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies.

Se pueden realizar con este instrumento estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores científicos y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución ( $\sim 1$  nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

La preparación de las muestras es relativamente simple. Las principales características que deben tener es ser sólidas y conductoras. Caso contrario, la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal, como el oro, para darle propiedades conductoras a la muestra (Pineda Aguilar, 2015).



**Figura 12.- Acomodo esencial de un SEM.**

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizaron con el microscopio electrónico de barrido JEOL™ JSM 5300. Los polvos por caracterizar se fijaron en una cinta de carbón para su análisis.

### **3.2.1.- Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS).**

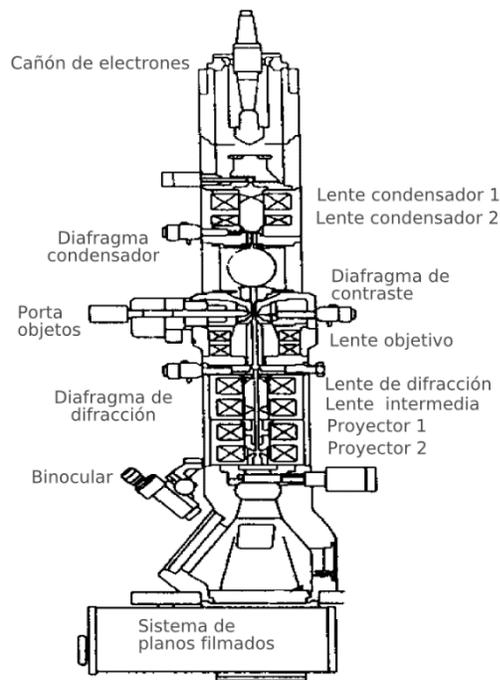
La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) fue detectada para energías de rayos X entre 0 y 10 KeV, mediante un detector Kevex SuperDry II montado directamente en el SEM mencionado anteriormente.

### **3.3.- Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).**

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) comprende todas las formas de difracción, formación de imágenes o espectroscopía realizadas con electrones de alta energía en geometría de transmisión. Como la interacción de la materia con los electrones es muy fuerte, es muy probable la dispersión múltiple elástica e inelástica de electrones e implica que las muestras deben ser muy delgadas, generalmente inferiores a 100 nm de grosor, para lograr suficiente contraste en la transmisión. La mayoría de los porta muestras están diseñados para recibir y sujetar en su lugar partículas desde 3 nm de diámetro y de hasta 0,1 mm de espesor. Dependiendo del tipo de material investigado, típicamente se usan diferentes métodos para lograr la transmisión de electrones:

- La materia blanda, como polímeros, se puede cortar con ultramicrotomos, hasta un espesor de 30 nm.
- El material conductor a granel (metales, aleaciones) puede ser electropulido o adelgazado químicamente.
- Las muestras de semiconductores y granel cerámico o las películas delgadas se pueden cortar, rectificar, pulir y, por último, fresar con iones.
- Se pueden dispersar nanopartículas de cualquier tipo en solventes y a partir de estas soluciones tomar gotas y verter algunas sobre películas de carbón holey soportadas por rejillas metálicas.

Todos los microscopios electrónicos de transmisión consisten en una fuente emisora de electrones, un acelerador lineal, un sistema de lente de condensador de dos o tres etapas con apertura del condensador para iluminar una parte específica de la muestra, el portamuestras, la lente del objetivo formando una imagen ampliada, una apertura objetiva para restringir los electrones a ciertos ángulos, un sistema de proyectores de lente múltiple para mejorar la ampliación paso a paso, una banda de abertura de área seleccionada para elegir de dónde proviene la información de difracción y, finalmente, un detector de electrones bidimensional (Sabu et al., 2017).



**Figura 13.- Acomodo general de un TEM**

Las imágenes de alta resolución de la morfología de la muestra se tomaron utilizando un microscopio JEOL™ JEM 2010, el cual tiene un rango de energía de los electrones de 80 a 200 KeV. Las muestras fueron preparadas dispersando en etanol el polvo sintetizado, para posteriormente depositar una gota de la solución sobre una rejilla de cobre.

### **3.4.- Espectroscopía de luz ultravioleta visible (UV-Vis).**

Las técnicas espectrofotométricas que implican detección ultravioleta y colorimétrica ofrecen una forma conveniente de detectar la formación de especies en un medio, la medición espectrofotométrica convencional monitorea a una pequeña molécula orgánica y / o enzima y se observa la formación (o desaparición) de picos de absorción en una longitud de onda particular en el la región del UV a visible del espectro electromagnético.

El espectro de absorción luz ultravioleta-visible (UV-Vis) del polvo sólido se midió en un espectrofotómetro Varian Cary® 50 UV-Vis con el fin de investigar la actividad fotocatalítica del polvo sólido sintetizado. Las mediciones se realizaron en un rango de 200-800 nm monitoreando el pico de absorción del azul de metileno a los 664 nm.

### **3.5.- Medición de área superficial.**

La superficie específica es una propiedad de los sólidos la cual es medida usualmente con isothermas BET (Brunauer–Emmett–Teller (BET) theory). Es este uno de los métodos más extendidos para la caracterización de catalizadores, adsorbentes y otros materiales porosos artificiales y naturales. Fue desarrollado en 1938, y con el paso de los años su relevancia crece consistentemente a pesar del advenimiento de nuevos métodos en este campo. El método BET tiene importantes inconvenientes. Sin embargo, ahora se considera que es el método convencional para la evaluación del área de superficie específica (Mel'gunov & Ayupov, 2017).

En la actualidad, no existe el procedimiento universal para la evaluación automática de los parámetros BET a partir de los datos de adsorción que no requieran de intervención humana. Los investigadores deben controlar manualmente la precisión de la aplicación del método BET para evitar obtener resultados inadecuados. Esto hace que el problema multidisciplinario de la aplicación adecuada del método BET sea significativo si omitimos las dificultades fisicoquímicas para justificar la aplicabilidad del método BET, su principal "talón de Aquiles" es la elección correcta del rango de presión en la isoterma de adsorción, donde la interpolación de datos experimentales con BET (Mel'gunov & Ayupov, 2017).

$$n = \frac{n_m * C * p/p^0}{\left(1 - \frac{p}{p^0}\right) * \left(1 + \frac{(C-1)p}{p^0}\right)}$$

**Ecuación 6.- Ecuación BET**

Habitualmente, dicha interpolación se realiza mediante el análisis de la denominada grafica de BET, que muestra datos experimentales en coordenadas de linealización. Para obtener la interpolación adecuada, se debe elegir manualmente el rango en la gráfica BET, donde el gráfico es lineal, y la regresión lineal proporciona los valores apropiados de la capacidad monocapa  $n_m$  y C. El valor de  $n_m$  se usa para calcular la superficie específica área  $a_s(\text{BET})$ . Por ejemplo, para la adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K  $a_s(\text{BET}) = 4.356 * n_m \text{ m}^2 / \text{g}$ , si la absorción de adsorción se expresa en  $\text{cm}^3 / \text{g}$  a temperatura y presión estándar (Mel'gunov & Ayupov, 2017).

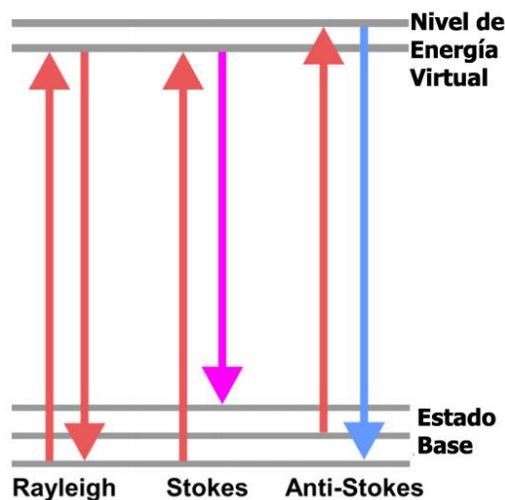
La medición del área superficial se midió por medio del equipo TriStar II 3020, el cual realiza los cálculos del área superficial por medio del modelo de BET, además da los valores del volumen y diámetro de poro, así como las curvas de adsorción y desorción de la muestra.

### **3.6.- Espectroscopia Raman.**

La espectroscopía Raman detecta vibraciones moleculares en una muestra, que son inducidas por una fuente de luz incidente. Dependiendo de las propiedades de la muestra y la longitud de onda de la luz entrante, se producen diferentes interacciones entre las moléculas de la muestra y los fotones del rayo de luz incidente. Si la luz se dirige a la muestra se puede observar, la absorción de la luz (rango infrarrojo), la fluorescencia (rango UV) o la dispersión (rango visible), debido a las interacciones energéticas entre las moléculas de muestra y los fotones. Existen dos tipos de radiación dispersa. Desde la luz dispersa, la mayoría de los fotones incidentes se dispersan elásticamente, lo que también se denomina dispersión de Rayleigh. Este fenómeno se puede observar en el color azul de un cielo despejado, donde la luz azul del sol se dispersa con mayor intensidad sobre las partículas de la atmósfera que la luz roja. En la dispersión de Rayleigh, los fotones dispersos tienen la misma energía que la luz incidente (Hashmi, 2017).

En el caso donde los fotones incidentes causan un vector vibratorio o de rotación en la molécula, la energía se transfiere entre los fotones y las moléculas causando la dispersión inelástica, que se define como

dispersión Raman. Aquí, la frecuencia de los fotones dispersos se desplaza con relación a la luz incidente. Este proceso se llama "efecto Raman" y lleva el nombre del físico indio y ganador del Premio Nobel C.V. Raman, quien primero observó experimentalmente el efecto en 1928, después de su predicción teórica en 1923 por Smekal. En comparación con la fluorescencia, en la dispersión de Raman, solo 1 de cada  $10^7$  fotones cambia de frecuencia. Como resultado de la dispersión inelástica, los fotones emitidos pueden tener niveles de energía más altos o más bajos que la luz incidente. Esos estados de energía se refieren a la dispersión de Stokes o anti-Stokes. En la dispersión de Stokes, la molécula absorbe la luz y se transfiere desde el nivel de energía vibratoria base a un nivel de energía virtual superior. Cuando la molécula recae en el estado fundamental, se emiten fotones con un nivel de energía más bajo. Esto significa que el fotón incidente está inelásticamente disperso y está perdiendo energía (desplazado al rojo), la dispersión anti-Stokes describe el proceso opuesto, donde los fotones dispersos ganan energía en comparación con el nivel de energía incidente (desplazado en azul). (Hashmi, 2017).



**Figura 14.- Niveles de energía molecular en la dispersión de la luz. La luz incidente (roja) se dispersa elásticamente como dispersión Rayleigh o inelásticamente como dispersión Raman. En la dispersión de Stokes, se produce un cambio de frecuencia a un nivel de energía más bajo y a rangos de longitud de onda rojos (rosa). En la dispersión anti-Stokes, se produce un cambio de frecuencia a un nivel de energía más alto y rangos de longitud de onda azules (azul) (Hashmi, 2017).**

El efecto Raman es la base de la espectroscopía Raman. En la espectroscopía Raman espontánea, la dispersión de Stokes, causada por vibraciones moleculares, se detecta como un cambio en la frecuencia del haz incidente. La espectroscopía Raman es un método analítico bien establecido en los campos de la química y las geociencias. Comenzando desde la década de 1970 con el desarrollo del láser como una

poderosa fuente de luz monocromática y la introducción de la microespectroscopía Raman en la década de 1990, ha evolucionado rápidamente (Hashmi, 2017).

Además, los óxidos de titanio pueden analizarse mediante espectroscopía Raman. Por ejemplo, las fases de TiO<sub>2</sub> en los implantes dentales se han caracterizado por la dispersión de Raman, la espectroscopia Raman puede identificar correctamente el estado de cristalinidad de TiO<sub>2</sub>. De acuerdo con los picos y las intensidades en los espectros de Raman se puede detectar la fase anatasa, la fase amorfa y rutilo del TiO<sub>2</sub> (Hashmi, 2017).

La espectroscopia Raman se realizó en un microscopio co-focal Horiba Jobin-Yvon LabRam Hr800 con un láser de 532 nm a una temperatura de 300 K.

### 3.7.- Energía de Banda Prohibida

La magnitud de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción se denomina energía de banda prohibida, esta define la longitud de onda a la cual el semiconductor es sensible. Como se mencionó anteriormente, la fotocatalisis heterogénea implica la formación de un par electrón-hueco iniciado por la excitación de banda prohibida de una partícula semiconductor, por lo tanto, cuanto menor sea la energía de esta banda la actividad catalítica tendera a aumentar. Usualmente las propiedades ópticas de los semiconductores en polvo son determinadas dispersando el material en medios líquidos y tomando el espectro de absorción UV-Vis. A pesar de que la absorción para estos semiconductores puede estar bien definida, la determinación precisa del valor de la energía de la banda prohibida ( $E_g$ ) es difícil.

Sin embargo, usando la ecuación de Kubelka-Munk en los espectros de reflectancia difusa obtenidos de las muestras, es posible conocer  $E_g$  de manera más exacta.

$$(K'hv)^{\frac{1}{2}} = hv - E_g$$

*Ecuación 7.- Ecuación Kubelka-Munk.*

Donde:

$$K' = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

*Ecuación 8.- Coeficiente de adsorción, donde R es el % de Reflectancia.*

A partir de las ecuaciones 7 y 8, se calculó la energía de banda prohibida de las muestras de TiO<sub>2</sub>, graficando  $(K' h\nu)^{\frac{1}{2}}$  en función de la energía.

### 3.8.- Calculo de la constante de la cinética de la reacción (K)

Para determinar la constante de la cinética de la reacción catalítica es importante tener en mente los pasos de una reacción heterogénea catalizada. Cualquiera de ellos puede ser un factor limitante y afectar la constante. Estos pasos pueden ser listados como sigue:

1. Difusión en la superficie, las moléculas se difunden en la superficie del catalizador.
2. Difusión en el poro, las moléculas pasan al interior de los poros del catalizador.
3. Adsorción, el reactivo se adsorbe sobre la superficie del poro.
4. Reacción, se lleva a cabo la reacción.
5. Desorción del poro, se libera el producto del poro.
6. Desorción de la superficie, los productos salen de la superficie del catalizador.
7. Difusión de los productos hacia la fase fluida, una vez que salen del catalizador se disuelven en la fase fluida en nuestro caso en el agua.

En general, la velocidad de una reacción varía con el tiempo, pues al principio la concentración de los reactivos es elevada, pero a medida que la reacción progresa, dicha concentración disminuye y con ella la velocidad del proceso.

La determinación experimental de la velocidad de reacción en un momento dado puede hacerse a partir de la gráfica que representa la variación con el tiempo de la concentración de una cualquiera de las sustancias que intervienen. El cálculo de la pendiente permite estimar la velocidad.

Cuando el orden de reacción es 1, la velocidad aumenta linealmente con la concentración del reactante. La velocidad es directamente proporcional a la concentración del reactante. Por tanto, graficando el ln de concentración molar del reactivo respecto al tiempo se puede obtener la constante de reacción.

$$Y = -\frac{[Reactivos]}{t} = \frac{[Productos]}{t}$$

$$Y = K[A]$$

Orden de reacción.

$$-\frac{dC_A}{dt} = K[C_A]^n$$

El orden de reacción de la reacción aquí planteada es n=1 por lo tanto:

$$-\frac{dC_A}{dt} = K[C_A] = -\frac{dC_A}{C_A} = K dt$$

Integrando:

$$-\ln \left[ \frac{C_A}{C_{A_0}} \right] = Kt$$

Despejando:

$$\ln C_A = \ln C_{A_0} - Kt$$

**Ecuación 9.- Ecuación de cinética de reacción de primer orden**

## Capítulo 4.- Resultados.

---

En este capítulo se presenta una selección de resultados de los materiales sintetizados. Algunos resultados serán comparados con las caracterizaciones hechas sobre una muestra disponible comercialmente de polvo de óxido de titanio, identificado como Degussa-P25. La intención es resaltar que los polvos obtenidos en la presente tesis alcanzan los estándares, y en algunos casos los exceden, de los materiales comerciales para realizar fotocatalisis.

Se presentan los resultados de 4 muestras, las cuales se denominaron J14-J17. Las muestras se dividen en cuatro con denominaciones (No. Es el numero de la muestra en cuestión), J(No.)-150°C estas fueron recuperadas de la trampa de agua y J(No.)-500°C-2hrs es la muestra J(No.)-150°C con tratamiento térmico.

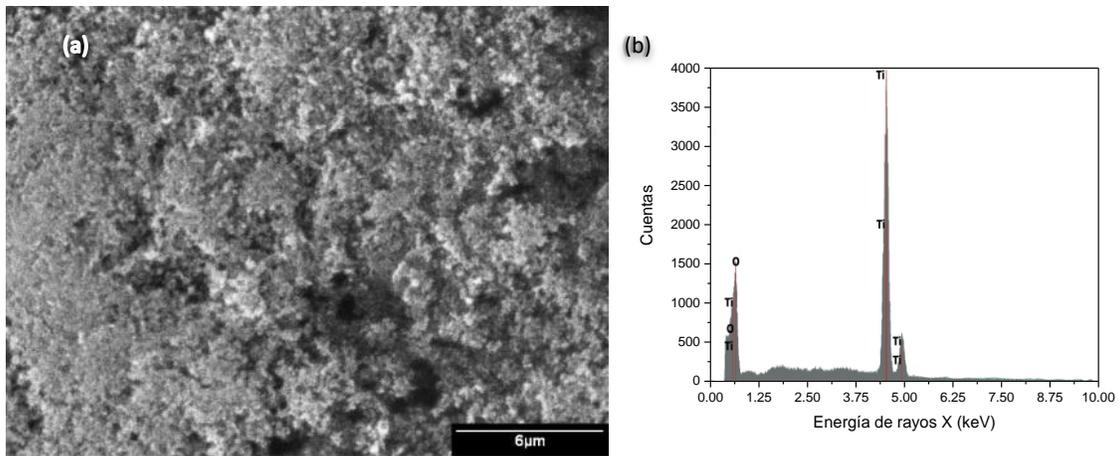
### 4.1.- Microscopía Electrónica de Barrido y EDS.

Todas las muestras recuperadas consisten en un polvo fino color blanco claro, comparables a simple vista con la apariencia del polvo comercial Degussa-P25. En las figuras **15** y **19** se muestran las micrografías obtenidas por SEM y adjunto a ellas los correspondientes espectros de EDS. La **Figura 15** corresponde al polvo comercial Degussa-P25. Como puede notarse por un análisis comparativo, la composición química y las morfologías de nuestros polvos son análogos a la muestra de referencia.

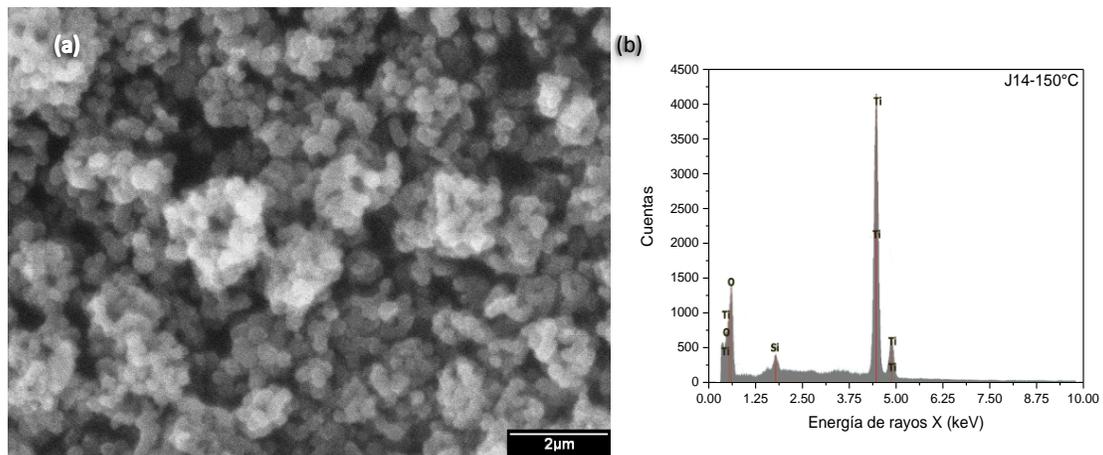
Se observa las señales  $K\alpha$  del Ti, la  $K\alpha$  del oxígeno. En algunas de ellas se aprecia una señal proveniente de silicio. El silicio aquí es un elemento no deseado, y puede originarse de la fricción mecánica que se hace con las paredes del cuarzo y del vaso de precipitado al recuperar la muestra. Las imágenes de SEM presentan un material granular, donde gránulos pequeños se encuentran adheridos unos a otros. Da la impresión de que los granos tienen forma esférica, sin embargo, el efecto de la carga no permite resolver a detalle la morfología. Por ello se caracterizaron por la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las imágenes de SEM son similares a las reportadas por Noman y colaboradores en 2018 para muestras de  $TiO_2$  obtenidas por el método de SOL-GEL.

En la **Figura 18**, se continúa observando una morfología muy similar a la mostrada en la **Figura 16**, por tanto se puede decir que de manera general la síntesis es homogénea en su morfología. En las **Figura 19**

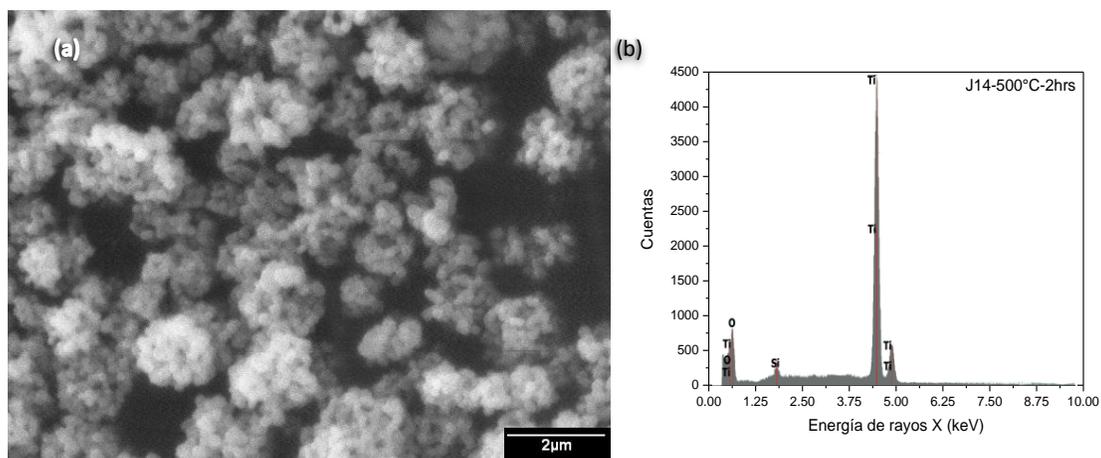
se presentan micrografías de muestras tratadas térmicamente a 500 C. Las imágenes exhiben una forma muy similar a las muestras sin tratamiento térmico, es decir, aglomerados de partículas esféricas. Con estas imágenes se confirma que el tratamiento térmico recibido no altera la morfología de las muestras.



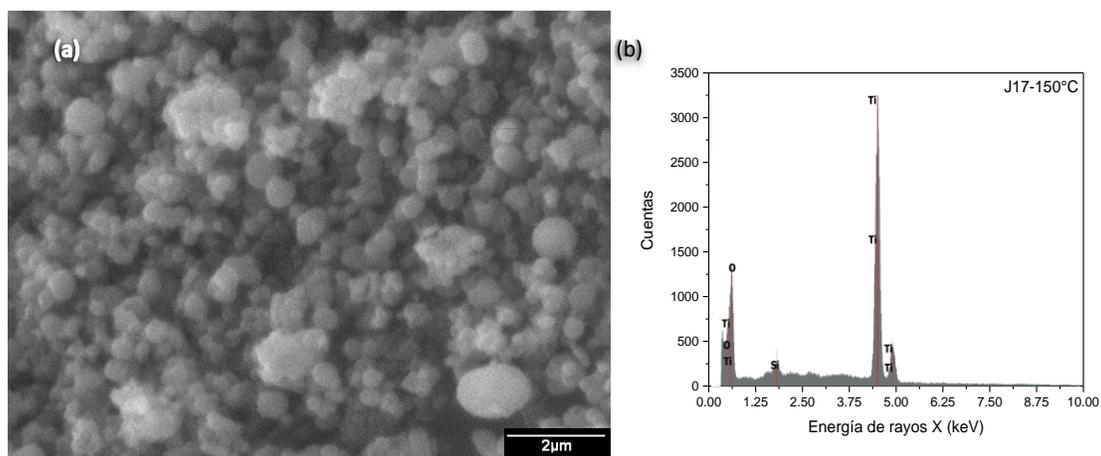
**Figura 15.- (a) Micrografía SEM de la muestra Degussa P25 a una magnificación de 5000 aumentos. Se observa una morfología uniforme de granos esféricos compactados. (b) Su respectivo espectro EDS donde se advierten las señales de Ti-K $\alpha$ , y O-K $\alpha$ . No existen impurezas en esta muestra.**



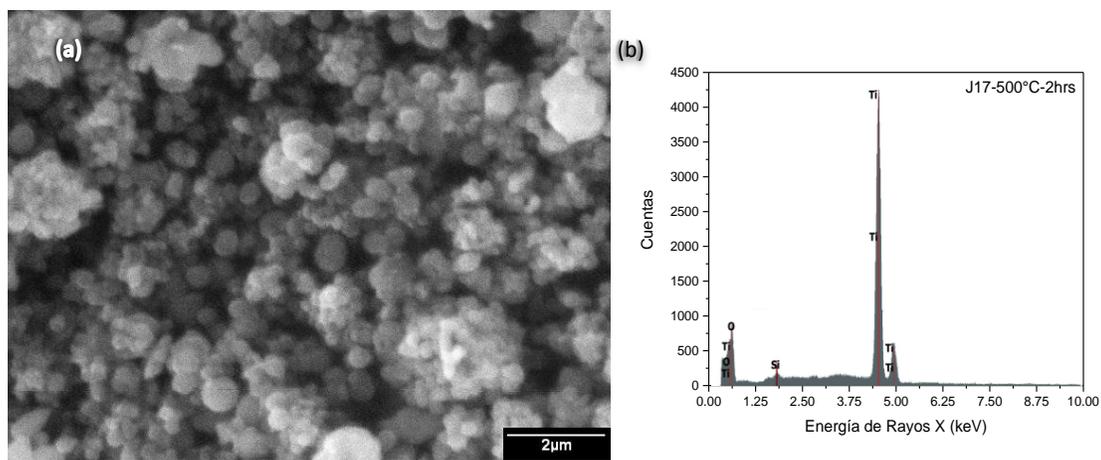
**Figura 16.- (a) Micrografía SEM de la muestra J14-150°C. En (a) se observan aglomerados de partículas semiesféricas, (b) Su respectivo espectro EDS donde se observa una impureza de Si.**



**Figura 17.- (a) Micrografía SEM de la muestra J14-500°C-2hrs. Los aglomerados de partículas esféricas siguen presentes después del tratamiento térmico (b) EDS de J14-500°C-2hrs.**



**Figura 18.- (a) Microscopía electrónica de Barrido de la muestra J17-150°C, en la muestra se continúan observando el tipo de aglomerados de la Figura 16, (b) EDS de J17-150°C.**



**Figura 19.- (a) Microscopía electrónica de Barrido de la muestra J17-500°C-2hrs, (b) EDS de J17-500°C-2hrs.**

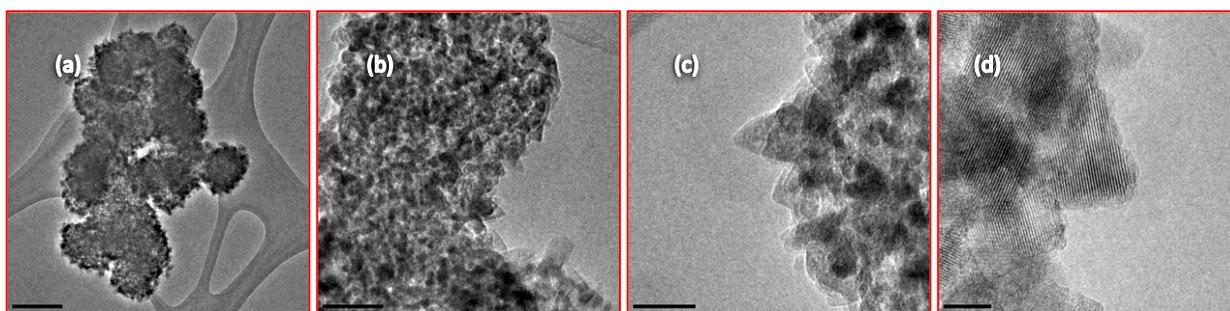
## 4.2.- Microscopía Electrónica de Transmisión.

En la caracterización por TEM se obtuvieron resultados interesantes. Entre otros, se confirma una morfología esférica de las partículas y también se evidencia que los granos se componen de pequeños cristales. Los intersticios entre granos forman poros en la estructura, por lo cual se espera un área superficial alta. En altas resoluciones se logra percibir planos cristalográficos, lo cual indica alta cristalinidad de la muestra; la estructura cristalina se confirmó con un patrón de difracción de rayos X.

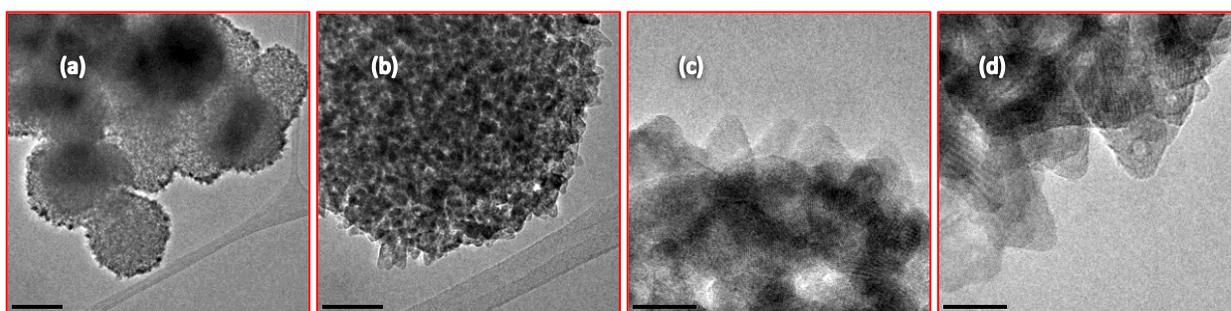
En la **Figura 20** se muestra la micrografía por TEM de la muestra J14-150°C. En la imagen (a) se observa el panorama general de la muestra que consta de partículas semiesféricas y porosas de aproximadamente 200 nm de diámetro aglomeradas unas sobre otras; en la imagen (b) se ve de forma más definida los poros formados por los cristales que componen a las partículas; en (c) se aprecia una orilla de una de las partículas donde se exhiben los cristalitas en forma de cuadros y rectángulos que forman las partículas, y en la imagen (d) podemos ver el contraste que corresponde a los planos cristalográficos que exhiben dichos cristales.

En la **Figura 21**, se muestra en (a) un aglomerado de partículas esféricas y porosas de unos 200nm de diámetro; en (b) se observa a detalle la estructura porosa del material; en (c) cristales con forma rectangular de una de las orillas de la partícula de la imagen (b), (d) planos cristalográficos que presentan los cristales de la imagen, con una distancia interplanar de 0.3509nm, comparable con lo reportado por Zhang y colaboradores en 2018, cuyo parámetro de red para el plano (101) fue de 0.353nm y se atribuyó a la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ . Estas imágenes confirman lo supuesto anteriormente: que el tratamiento térmico no afecta a la morfología de las partículas. También se puede decir que tampoco la porosidad se ve afectada.

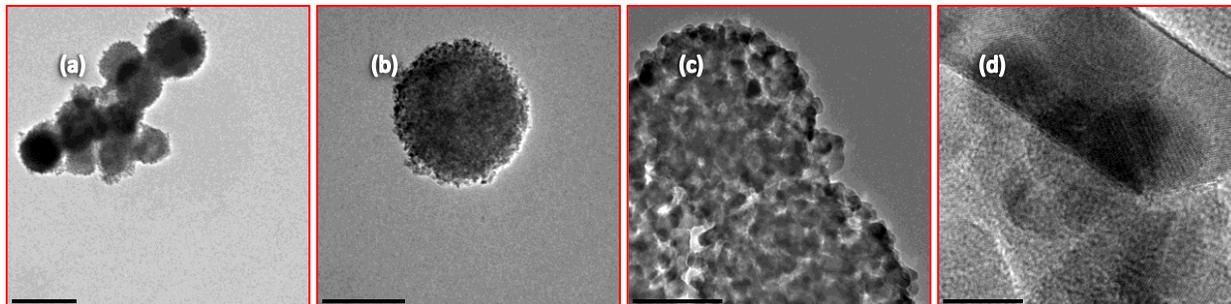
En la **Figura 22** confirma la tendencia del método a producir partículas de morfología esférica y porosa. En (a) se encuentra un aglomerado de partículas esféricas de entre 150- 500 nm de diámetro. Esta micrografía confirma la reproducibilidad del método de síntesis. La imagen (b) muestra una partícula de aproximadamente 200nm de diámetro la cual cuenta con una estructura de poros. En (c) se siguen observando los poros que tienen las partículas. La imagen (d) muestra los planos cristalinos de la muestra. La morfología que se presenta en la **Figura 22 b**, es idéntica a la reportada por Chen y colaboradores en 2011 en su artículo “ $\text{SnO}_2$  hollow structures and  $\text{TiO}_2$  nanosheets for lithium-ion batteries – Fig. 12-D”.



**Figura 20.-** Microscopia electrónica de Transmisión de la muestra J14-150°C



**Figura 21.-** Microscopia electrónica de Transmisión de la muestra J14-500°C-2hrs,



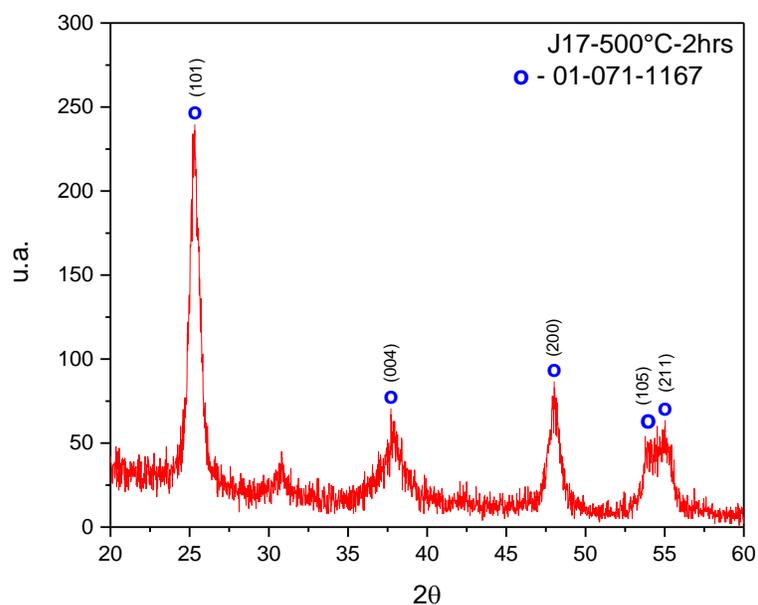
**Figura 22.-** Microscopia electrónica de Transmisión de la muestra J17-500°C-2hrs.

### 4.3.- Difracción de rayos X.

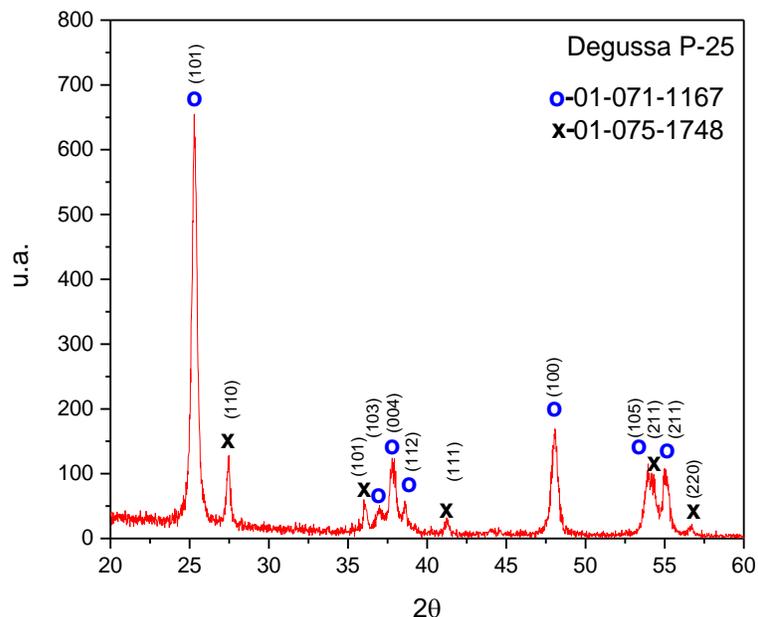
Como se mencionó en la parte de antecedentes, las fases cristalinas en las que se encuentra el óxido de titanio influye en su actividad catalítica, siendo la fase cristalina anatasa la que ha mostrado una actividad fotocatalítica más alta, comparada con la fase rutilo (Fox y Dulay, 1993).

El patrón de difracción de la muestra J17-500°C-2hrs se ilustra en la **Figura 23**. Dicho patrón pudo ser indexado a la fase anatasa, ya que los picos dominantes se presentaron a  $2\theta = 25.3^\circ$ ,  $37.7^\circ$ ,  $48^\circ$  y  $55^\circ$ , siendo estos consistentes con los datos estándar JCPDS (número de tarjeta: 01-071-1167) relacionados a  $\text{TiO}_2$  en la fase anatasa, con coincidencia al 100%. El tamaño de cristal se determinó usando el pico de XRD más intenso ( $25.3^\circ$ ) y usando la **Ecuación 5.- Ecuación de Scherrer**, con la cual se encontró un tamaño promedio de cristal de 15 nm. El tratamiento térmico de tan solo 2 horas a  $500^\circ\text{C}$  es suficiente para cristalizar en fase anatasa las partículas obtenidas por esta ruta de síntesis. La distancia interplanar calculada con la **Ecuación 4** para el plano (101) fue de 0.3510 nm.

Para comparar, en la **Figura 24**, se encuentra el patrón de difracción obtenido de la muestra comercial, el cual empata con dos cartas cristalográficas, 01-071-1167 que corresponde a óxido de titanio en fase anatasa y 01-075-1748, referente a la fase rutilo.



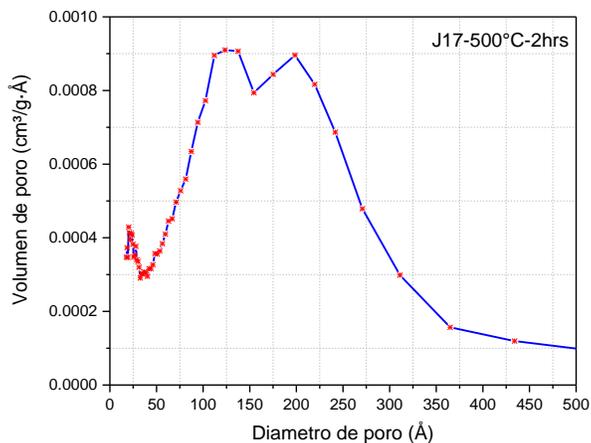
**Figura 23.-Difractograma de la muestra J17-500°C-2hrs.**



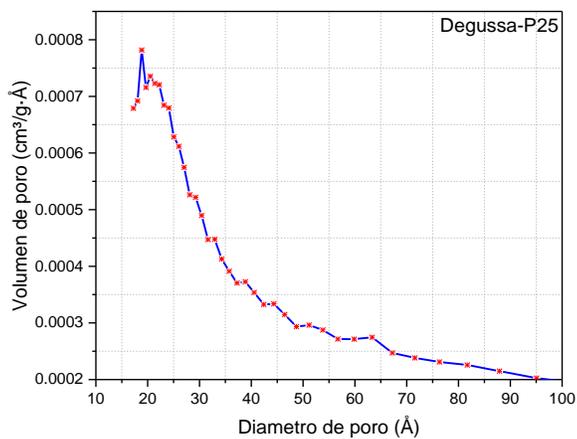
**Figura 24.- Patrón de difracción del polvo comercial Degussa P25, contiene fases cristalinas de anatasa y rutilo, marcadas con "O" y "X" respectivamente.**

#### 4.4.- Área Superficial y Diámetro de poro.

El área específica calculada por el método BET fue de 51.97 m<sup>2</sup>/g para el polvo Degussa P-25 y para la muestra J17-500°C-2hrs se obtuvo un valor de 63.93 m<sup>2</sup>/g, lo que significa un incremento del 23% de superficie en comparación al polvo comercial P-25. El volumen de poro fue de 0.1 cm<sup>3</sup>/g para la muestra comercial y de 0.23 cm<sup>3</sup>/g en el caso de la muestra J17-500°C-2hrs. Los diámetros promedio de poro fueron 75 Å y 143 Å para P25 y J17-500°C-2hrs, respectivamente. En la **Figura 25** se observan las distribuciones de los diámetros de poro para la muestra J17-500°C-2hrs. Se presentan dos distribuciones de diámetros de poro principales: una de 125 Å y otra de 200 Å. En comparación, la muestra comercial P25 presenta un diámetro promedio de 75 Å, pero tiene la distribución de poros en un rango más extenso, de 15 a 50 Å.



**Figura 25.- Diámetros de poro de la muestra J17-500°C-2hrs**



**Figura 26.- Diámetros de poro de la muestra Degussa P25.**

#### 4.5.- Energía de Banda de Energía Prohibida.

La energía de banda prohibida fue calculada por el método Kubelka-Munk. La siguiente gráfica muestra el valor de la energía de la banda de energía prohibida de una muestra típica, preparada siguiendo nuestro método experimental. La intersección con el eje de  $h\nu$  es a un valor de 3.11 eV, por lo tanto, corresponde al valor de energía de la banda prohibida reportado para anatasa.

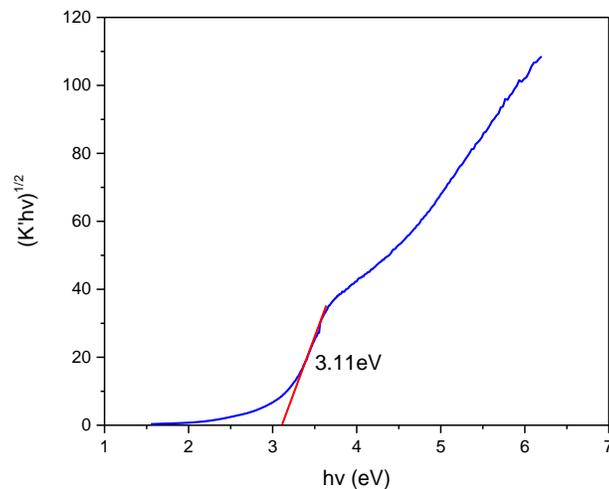


Figura 27.- Gráfica de  $(K' hv)^{\frac{1}{2}}$  en función de  $hv$  para la muestra J4.

#### 4.6.- Espectros Raman.

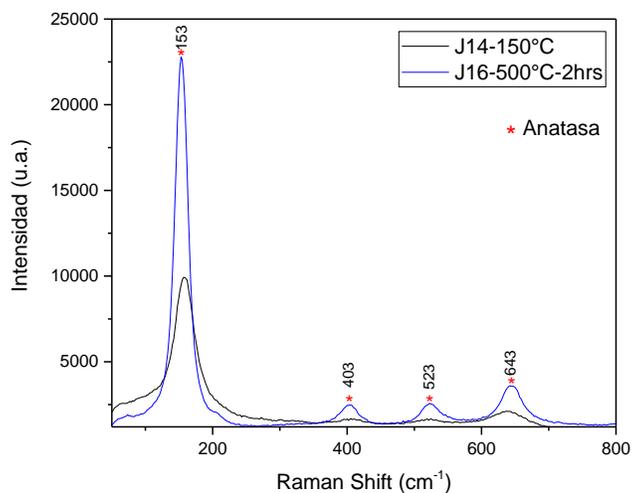


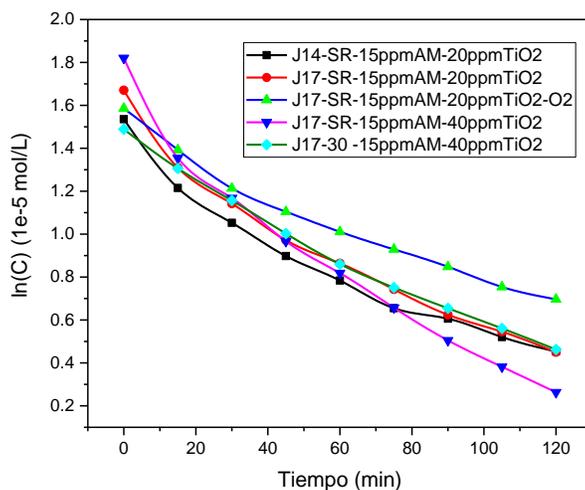
Figura 28.- Espectros Raman de las muestras J14-150°C, J14-500°C-2hrs y J16-500°C-2hrs

La **Figura 28** presenta los espectros Raman las muestras J14-150°C y J16-500°C-2hrs  $\text{TiO}_2$ ; las muestras corresponden a Oxido de Titanio en fase anatasa tal como los reportados por Li y colaboradores en 2011. De acuerdo a la teoría Raman el  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa deberá presentar seis bandas activas en la

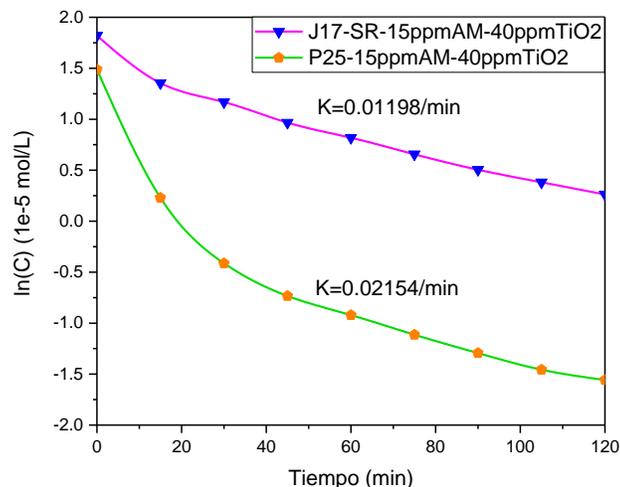
espectroscopía:  $144\text{ cm}^{-1}$ ,  $197\text{ cm}^{-1}$ ,  $399\text{ cm}^{-1}$ ,  $513\text{ cm}^{-1}$ ,  $519\text{ cm}^{-1}$  y  $639\text{ cm}^{-1}$  (Lubas et al., 2014). Existe una buena correspondencia entre el espectro observado y las líneas esperadas, por lo tanto, se puede concluir que nuestro material es óxido de titanio en fase anatasa.

#### 4.7.- Degradación.

A partir de gráficas del logaritmo natural ( $\ln$ ) de la concentración con respecto al tiempo se puede obtener el valor de la constante cinética de reacción  $K$ , que para el caso de las reacciones de primer orden tiene unidades de  $1/t$ . A continuación, se muestran los resultados de degradación de las muestras que contaban con tratamiento térmico. En la **Figura 29** se muestra las curvas de degradación para las muestras J14-500°C-2hrs y J17-500°C-2hrs, al lado del nombre se encuentra el tiempo de reposo antes de iniciar la radiación, sin reposo (SR), enseguida la concentración de azul de metileno en ppm y posteriormente las ppm de catalizador utilizado, la muestra con burbujeo oxígeno se encuentra etiquetada, en el eje de las abscisas: el tiempo ( $t$ ) y en el eje de las ordenadas: el  $\ln$  de la concentración de azul de metileno en moles(C).



**Figura 29.- Gráfica de degradación de azul de metileno de las muestras con tratamiento térmico**



**Figura 30.- Gráfica comparativa entre P25 y J17**

La pendiente de las curvas de degradación se calculó con regresión lineal, los valores de la constante de reacción se encuentran listados en la **Tabla 2**. La reacción en la que se produjeron mejores resultados en la degradación de Azul de Metileno es a la que se le colocó 40ppm de catalizador y no se dejó reposar antes de iniciar la radiación; bajo estas condiciones se obtuvo una  $K=0.01198/\text{min}$ . En comparación con otros trabajos, este valor es un valor relativamente bajo. Sin embargo, se debe tomar en cuenta que de acuerdo a la **Tabla 3**, donde el mejor valor de  $K=0.0449/\text{min}$  (Jayanthi Kalaivani & Suja, 2016), se realizó bajo condiciones muy diferentes. Por ejemplo, la longitud de onda de las lámparas utilizadas es de 254nm, por lo tanto, la reacción se hace bajo circunstancias de mayor energía para realizar la degradación, esto se puede constatar en la **Tabla 4**. Comparado con nuestro trabajo, ellos no reportan si la temperatura de la reacción fue constante, y la temperatura es un factor que considerar ya que también podría influir en los resultados. En el presente trabajo todas las reacciones se realizaron a 22°C. Para esto fue necesario acondicionar el fotoreactor con un sistema que permite mantener la temperatura constante a un valor previamente determinado. En la **Tabla 6**, se puede observar que la concentración de el azul de metileno fue de 10ppm, y la cantidad de catalizador de 200ppm, tuvo un reposo de 30 minutos y el volumen de la solución fue de 50 mL. Todos estos factores son determinantes en la cinética de la reacción; comparativamente el volumen en nuestros experimentos es de 5 veces más (250mL), la concentración de catalizador 5 veces menor (40ppm) y la cantidad de azul de metileno utilizada es similar (15ppm). Por lo tanto, al tener mayor volumen la cantidad de luz que se absorbe por el medio cambia drásticamente, por lo tanto, las partículas de catalizador suspendidas en la zona central no recibirán la misma radiación que las que se encuentran en las paredes; en el caso de un volumen menor esta diferencia podría no ser

determinante. De igual forma, contar con lámparas menos energéticas, 300nm, es otro punto que considerar en la  $K$  resultante de nuestra reacción. La energía que se le dé al fotocatalizador es determinante, dado que a mayor energía los electrones podrán realizar el salto de la banda de valencia a la de conducción de manera más eficiente. De acuerdo con la **Tabla 5**, las propiedades de área superficial y porosidad de los materiales son similares en cuanto a diámetro de poro, pero 2 veces menores en área superficial, esta última define cuantas moléculas de colorante pueden estar en contacto con la superficie del catalizador para ser destruidas. En resumen, aunque la constante de conversión de nuestro trabajo sea menor, las condiciones de reacción fueron considerablemente diferentes a las reportadas por otros autores, y en nuestra opinión, el entorno usado en nuestra investigación es más apegado a las que podrían ser encontrados en la operación del fotocatalizador en circunstancias industriales, ya que ellos no consideraron, por ejemplo, el efecto de la temperatura. Por lo anterior, nuestras partículas se compararon directamente con la degradación que se obtiene con el polvo comercial Degussa P25, bajo las mismas condiciones que se usaron para medir nuestras muestras. Las constantes de reacción se encuentran en la **Figura 30**. En ella se observa que el P25 es el doble de efectivo comparado con nuestras muestras, con una constante de conversión de 0.02154/min. Sin embargo hay que considerar que el polvo Degussa P25 se producen mediante dos vías: proceso con cloro, en el que se hace reaccionar minerales de titanio con cloro gas; y proceso con azufre, en el que se hacen reaccionar estos minerales con ácido sulfúrico (Parra Castro, 2017). Dado lo anterior se puede decir que su síntesis no es amigable con el ambiente, en comparación con el método desarrollado en el presente trabajo. Por lo tanto, el material presentado en este trabajo resulta viable para aplicar en cuestiones ambientales ya que su síntesis no produce contaminantes peligrosos. Es importante resalta que la manera comercial de fabricar el  $TiO_2$  deja ácidos fuertes que son persistentes en el ambiente.

**Tabla 2.- Valores de constante cinética de reacción referentes a la Figura 29.**

Reacción	K (1/min)
J14-SR-15ppmAM-20ppmTiO2	0.00839
J17-SR-15ppmAM-20ppmTiO2	0.00938
J17-SR-15ppmAM-20ppmTiO2-O2	0.00709
J17-SR-15ppmAM-40ppmTiO2	0.01198
J17-30 -15ppmAM-40ppmTiO2	0.00844

**Tabla 3.- Tabla comparativa para la degradación de Azul de Metileno**

Método	K (1/min)	Material	Energía de Banda Prohibida	Fase Cristalina	Morfología de las partículas
Fundición de solvente (Jayanthi et al., 2016)	0.0286-0.0449	TiO <sub>2</sub> (rutilo) incrustado en inulina	*	Rutilo	Esféricas
Comerciales (Dariani et al., 2016)	*	TiO <sub>2</sub>	*	Anatasa-Amorfás	Esféricas
Sol-Gel (Yang et al., 2016)	0.0208	TiO <sub>2</sub> / grafeno	2.56-3.29 eV	Anatasa-Rutilo	Esféricas
Sol-Gel (Abou-Gamra & Ahmed, 2016)	0.031	TiO <sub>2</sub> / curcumina	2.82-3.11 eV	Anatasa-Rutilo	*
Termoquímico (Rosu et al., 2017)	*	TiO <sub>2</sub> -Pt/grafeno	*	*	*
Sol-Gel (Wu et al., 2017)	0.0043-0.0173		2.27-2.81	Anatasa	Laminas
Aerosíntesis (Presente)	0.0070-0.0119	TiO <sub>2</sub> (anatasa)	3.11 eV	Anatasa	Esféricas

**Tabla 4.- Comparativa de las condiciones del reactor.**

Método	Longitud de onda de las lámparas	Longitud de onda para medir la concentración de AM	Potencia de las lámparas	Tiempo de muestreo
Fundición de solvente (Jayanthi et al. 2016)	254 nm	660 nm	17μW/cm <sup>2</sup>	120/15 min
Comerciales (Dariani et al., 2016)	350-390 nm	664 nm	*	300/30 min
Sol-Gel (Yang et al., 2016)	400-700 nm	664 nm	50 W	150 min
Sol-Gel (Abou-Gamra & Ahmed, 2016)	254-365 nm	664 nm	*	120 min
Termoquímico (Rosu et al., 2017)	264-365 nm	520 -485-425 nm	4 * 15W	15-180 min
Sol-Gel (Wu. et al., 2017)	420 nm	660 nm	300 W	*
Aerosíntesis (Presente)	300 nm	664 nm	16* 9 W	120/15 min

**Tabla 5.- Comparativa de propiedades de los poros.**

Método	Tamaño de Partícula	Tamaño de poro	Área Superficial
Fundición de solvente ( <i>Jayanthi et al. 2016</i> ) Comerciales ( <i>Dariani et al., 2016</i> )	64.6-95.6 nm	*	*
	10-200 nm	*	*
Sol-Gel ( <i>Yang et al., 2016</i> ) Sol-Gel ( <i>Abou-Gamra &amp; Ahmed, 2016</i> )	580 nm	*	*
	*	*	*
Termoquímico ( <i>Rosu et al., 2017</i> ) Sol-Gel ( <i>Wu. et al., 2017</i> )	*	*	*
	8-15 nm	6.3-12.76 nm	117-146 m <sup>2</sup> /g
Aerosíntesis (Presente)	200-1300 nm	14.3 nm	63.93 m <sup>2</sup> /g

**Tabla 6.- Comparativa de las concentraciones, volúmenes, tiempo de reposo y pH de reacción.**

Método	Concentración de AM	Volumen de solución	Concentración del catalizador	Burbujeo	pH	Reposo
Fundición de solvente ( <i>Jayanthi et al. 2016</i> ) Comerciales ( <i>Dariani et al., 2016</i> )	10-50 ppm	50 mL	200 ppm	Oxígeno	Neutro	0.5 h
	5-20 ppm	650 mL	615-1538 ppm	Oxígeno	3 a 11	0.5 h
Sol-Gel ( <i>Yang et al., 2016</i> )	10 ppm	100 mL	10 ppm	Oxígeno	6	1 h
Sol-Gel ( <i>Abou-Gamra &amp; Ahmed, 2016</i> )	16-32 ppm	100 mL	10 ppm	Oxígeno	*	1 h
Termoquímico ( <i>Rosu et al., 2017</i> )	*	20 mL	200 ppm	Oxígeno	5.2	1h
Sol-Gel ( <i>Wu. et al., 2017</i> )	30 ppm	200 mL	250 ppm	Oxígeno	*	*
Aerosíntesis (Presente)	15 ppm	250 mL	40 ppm	Aire	6 a 7	0 h

## Capítulo 5.- Discusiones.

---

En este trabajo se aborda el importante problema de la contaminación ambiental del agua por parte de la industria textil en México ya que arroja al efluente de agua la mayor cantidad de contaminantes no puntuales, que son los colorantes remanentes de sus procesos de tinción. La contaminación del agua es crítica porque aumenta el riesgo de epidemias, cáncer, enfermedades autoinmunes o incluso propicia la aparición de enfermedades desconocidas, por lo anterior es necesario paliar la contaminación y reducir sus efectos sobre la naturaleza. Una forma de contrarrestarla es por medio del uso de la catálisis. Actualmente, existen nuevos materiales que prometen una buena eliminación de contaminantes del medio acuoso, dentro de estos materiales sobresalen los que se conocen como fotocatalizadores; estos por medio de luz solar son capaces de oxidar o reducir contaminantes en el agua. Para esto se requiere de materiales que sean capaces de la absorción directa o indirecta de energía proveniente de una fuente de luz y que actúen sobre los colorantes para degradarlos a especies químicas inofensivas. Los fotocatalizadores típicamente utilizados son semiconductores, como:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SrTiO}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; siendo el  $\text{TiO}_2$  reportado frecuentemente como muy activo en experimentos de degradación de compuestos orgánicos (Lakshmi, Renganathan, y Fujita, 1995). La actividad fotocatalítica para la degradación de residuos de colorantes en el efluente de agua consiste en la destrucción de las sustancias mediante el empleo de radiación solar ultravioleta para formar radicales hidroxilos en los sitios activos del catalizador, los cuales posteriormente tendrán un efecto oxidante sobre los contaminantes químicos del ambiente donde se apliquen (Fernando et al., 2003).

Con base en lo descrito anteriormente, es necesario producir materiales fotocatalíticos en cantidades suficientes para combatir el asunto de la contaminación por el uso indiscriminado de colorantes en la industria textil. Asimismo, la producción de los materiales fotocatalíticos deberá ser amigable con el ambiente, de otra forma, la solución vendría a ser peor que el problema. En trabajo se propuso la síntesis del  $\text{TiO}_2$  por un método novedoso denominado **Aerosíntesis**, el objetivo del método es reducir todo lo posible la producción de residuos contaminantes durante la síntesis. Como los resultados lo demuestran por las diversas técnicas de caracterización empleadas, el método fue exitoso para producir un material en todo sentido equiparable al polvo comercial Degussa P25.

Algunos aspectos importantes que resaltar de nuestra síntesis: Uno muy importante es que se ha producido una nueva ruta de síntesis para el  $\text{TiO}_2$ . La peculiaridad de este sistema de síntesis, aparte de que el aerosol se produce de manera ultrasónica, es que la reacción que da lugar a las partículas de dióxido

de titanio ocurre en fase aerosol. Lo anterior se hace mediante dos nebulizadores en los cuales uno contiene agua y otro un precursor de titanio, ambas soluciones son atomizadas, quedando en fase de aerosol, para posteriormente ser arrastradas y encontrarse para dar lugar a la reacción.

Técnicamente el sistema de síntesis es muy simple: se basa en dos aerosoles que se produce de manera ultrasónica. El ultrasonido por efecto de cavitación en la superficie de un líquido origina microgotas disueltas en el gas de arrastre, es decir un aerosol líquido. La idea de este desarrollo es que estas microgotas contienen un elemento metaloide (titanio), rodeado de varios ligandos para formar un alcóxido, que a su vez ha sido disuelto en alcohol y se encuentra en fase aerosol con gotas de agua provenientes del segundo nebulizador. Esto dará origen a una gota con una mezcla de alcóxido-alcohol-agua, la reacción del alcóxido con el agua ocurre de forma espontánea y produce dióxido de titanio, el cual será transportado a la zona caliente donde se producen simultáneamente varios efectos, entre ellos la evaporación del alcohol y el agua, el rompimiento de los ligandos restantes del alcóxido, la condensación en fase aerosol-sólido, para la formación el material. Como ya se mencionó, hay dos escenarios posibles dentro para la evaporación de los solventes, una es que las partículas de dióxido de titanio se condensen y formen una partícula sólida, por otra parte, si la formación de la partícula ya tuvo lugar y aún se encuentran solventes dentro de la misma, estos al salir generaran poros dentro de la estructura lo que tendrá como resultado un material poroso. El método empleado en la presente tesis es en sí novedoso ya que no hay antecedentes de síntesis parecidas en toda la bibliografía buscada.

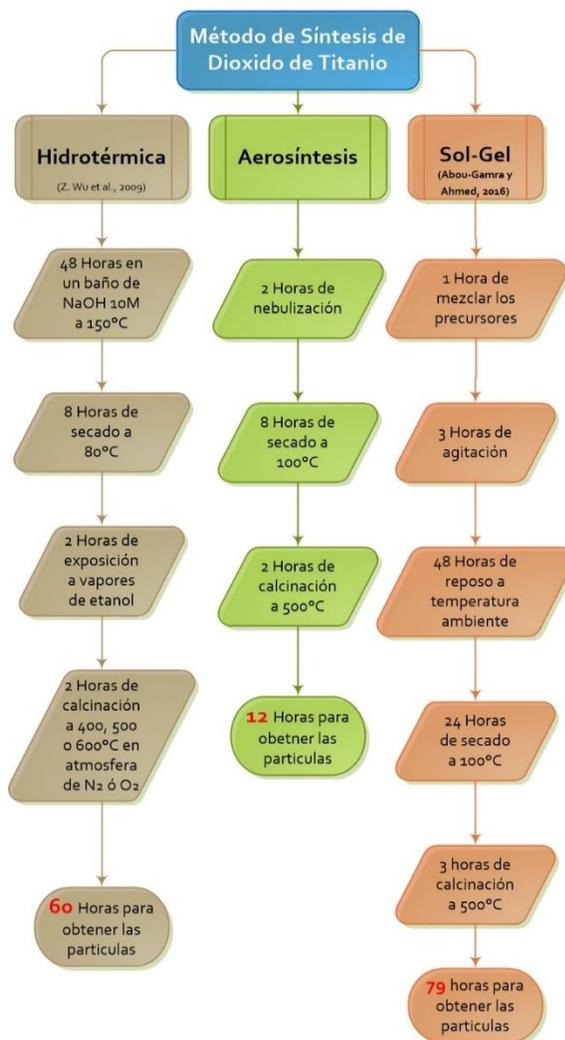
En contraste el método Sol-Gel, el cual es uno de los más utilizados para la síntesis de  $\text{TiO}_2$ , involucra la transición de redes a través de la formación de una suspensión coloidal (sol) y una gelificación del sol para formar una red en fase líquida continua (gel). Los precursores para sintetizar estos coloides generalmente consisten en iones de un metal, pero algunas veces en otros elementos rodeados por varias especies reactivas, a los que se denomina "ligantes". Los alcóxidos metálicos y alcosilanos son los más utilizados porque reaccionan sin problemas con el agua. Adicionalmente, como el agua y los alcóxidos son inmiscibles, se utiliza un disolvente mutuo, como los alcoholes. La formación del sol-gel ocurre en cuatro etapas (López Téllez et al., 2013):

1. **Hidrolisis**, debido a que los metales de alcóxido reaccionan fácilmente con el agua, en el proceso de hidrolisis, un ion hidroxilo se adhiere al átomo metálico. Dependiendo de la cantidad de agua y de la presencia de catalizadores, la hidrólisis puede llegar a completarse o detenerse, resultando en una hidrolisis parcial del metal

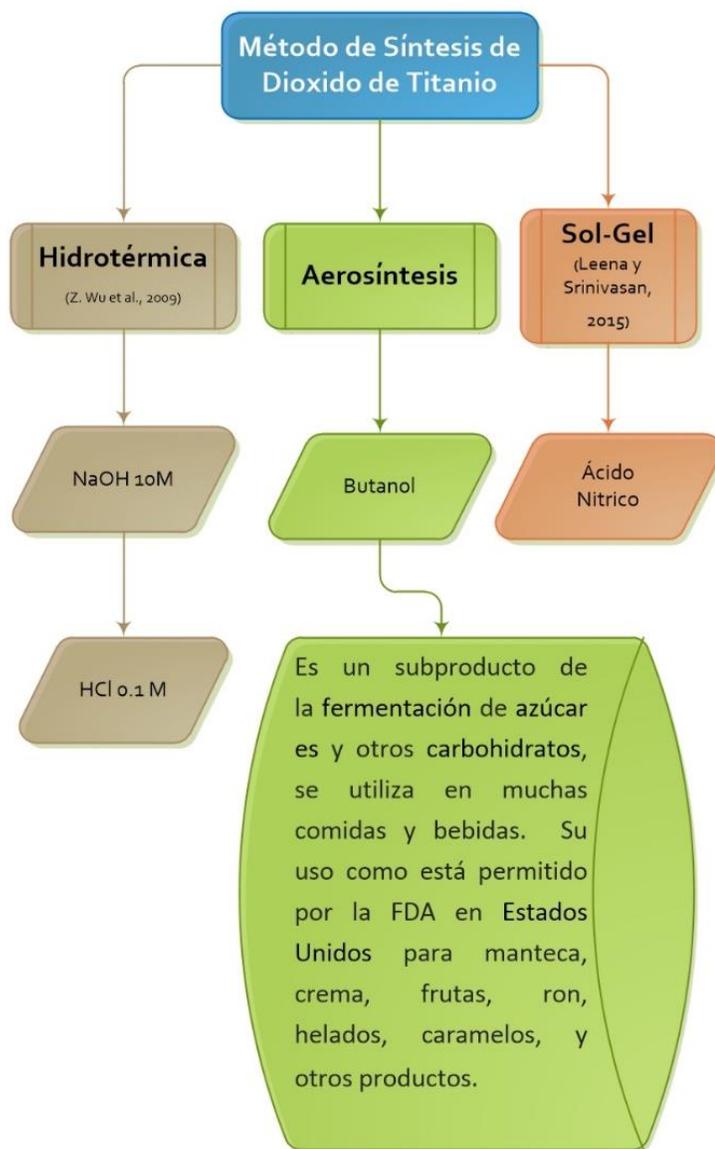
2. **Condensación** y polimerización de monómeros para formar partículas, ocurre cuando dos moléculas parcialmente hidrolizadas se unen entre sí.
3. **Crecimiento de partículas**, este tipo de reacción puede continuar hasta alcanzar tamaños de molécula grandes mediante un proceso de polimerización.
4. **Aglomeración de partículas** seguida por la formación de redes que se extienden por todas partes del medio líquido cuyo resultado es un espesamiento, con lo cual se forma un gel.

En comparación el método de **Aerosíntesis** es por mucho más sencillo que el Sol-Gel, aunado a que el método Sol-Gel necesita frecuentemente ajustar el pH con ácidos como son el ácido nítrico, sulfúrico, clorhídrico entre otros, por eso la **Aerosíntesis** es una vía de síntesis sencilla y de bajo impacto ambiental. En cierta medida, ambos métodos son equivalentes, pero en sol-gel la fase líquida es continua, mientras que **Aerosíntesis** la fase líquida consiste en microgotas dispersas en un gas. Las etapas del método 1-4 sol-gel mencionadas arriba también están presentes en **Aerosíntesis**, sin embargo, ocurren a nivel de microgotas, siendo entonces más fáciles de controlar.

En las siguientes figuras (**31 y 32**) se presentan unos diagramas donde se valora comparativamente los tiempos de síntesis, así como su producción de residuos potencialmente contaminantes. La ruta propuesta en nuestro trabajo, **Aerosíntesis**, se ha cotejado con dos de las rutas más frecuentemente usadas para producir nanopartículas por vía química: sol-gel e hidrotérmica. Como puede observarse de este comparativo, los tiempos de producción resultan ser mucho más reducidos por nuestra ruta, con el consiguiente ahorro en la cuestión económica, dado que el tiempo invertido resulta ser por lo general más costoso que los propios insumos. Por otra parte, los subproductos contaminantes derivados de las otras rutas son notablemente superiores a los dados por la ruta de **Aerosíntesis**, propuesta original de este trabajo.



**Figura 31.- Comparación del tiempo de síntesis entre el método hidrotérmico y Sol-Gel en comparación con el de Aerosíntesis.**



**Figura 32.- Residuos que genera cada síntesis, el butanol no se considera peligroso para la salud(FDA, 2017) y no es un residuo peligrosos y es fácilmente biodegradable (Hernandez, 2001).**

De acuerdo con lo planteado en las figuras **31 y 32** la forma de síntesis propuesta es una vía prometedora para generar materiales de manera eficiente y con la menor cantidad de residuos, por lo que el uso de estos es viable para la degradación de colorantes. De los cerca de 10 mil colorantes existentes, el azul de metileno es uno de los más utilizados y, ya cuenta con capacidad fototóxica es considerado como un carcinógeno ya que incrementa la oxidación del ADN, aumentando de esta manera la probabilidad de mutaciones en el material genético. Por esto existen muchos estudios que se basan en la degradación de este colorante, de manera general el material más evaluado para esta tarea ha sido el dióxido de titanio, cuyos factores dominantes de su actividad catalítica son: la energía de banda prohibida, su capacidad de generar un par electrón-hueco, el tamaño de partícula, su área superficial y la fase cristalina en la que se encuentra. Los valores de energía de banda prohibida son en promedio de 3.3 eV, los tamaños de partícula catalíticamente activos son típicamente de 50-100 nm, el área superficial ronda en los 50-100 m<sup>2</sup>/g y la fase cristalina que ha ofrecido mejores resultados es la anatasa.

De los resultados presentados en el **Capítulo 4**, se puede concluir que la síntesis ha sido muy exitosa para preparar polvos de TiO<sub>2</sub>. En las microscopias por SEM se observa una distribución de tamaños uniforme y los EDS de las muestras corresponden a una muestra típica de óxido de titanio (Leena y Srinivasan, 2015) (Noman et al., 2018). Como se muestra en las microscopias por TEM de la sección anterior, las muestras obtenidas presentan una morfología esférica y los tratamientos térmicos de las muestras no alteraran la morfología de estas, conservan forma y tamaño. Dentro de las características más destacables que se obtuvieron por TEM son los poros que tienen las partículas, ya que estos poros son los que favorecen a que el área superficial sea mayor que la del polvo comercial. De igual manera, la presencia de poros ayuda a adsorber de forma más fácil a las moléculas de colorantes y de esta manera el proceso de difusión sobre la superficie no es un paso limitante en la reacción. Las muestras presentaron un diámetro de poro de 14.3 nm, ligeramente mayor que el reportado por F. Wu y colaboradores en 2017, que fue de 12.76 nm, a pesar de que en ese mismo trabajo ellos reportaron un área superficial de 146m<sup>2</sup>/g y un valor de energía de banda prohibida de 2.27 eV, comparada con el obtenido en este trabajo de 3.11 eV. La constante de reacción obtenida con la síntesis propuesta en este trabajo es muy similar, con una K de 0.0121/min, en comparación con la reportada de 0.0173/min. Cabe resaltar que las condiciones de reacción tampoco fueron las mismas de acuerdo con su publicación; ellos utilizaron un volumen de 200mL, una concentración de azul de metileno de 30ppm y de catalizador de 250ppm, lo que equivale a una relación de 8 veces a 1 en peso del catalizador con respecto al colorante. Las condiciones en esta tesis son muy distintas, ya que fueron en un volumen de reacción de 250mL, una concentración de azul de metileno de 20ppm y de catalizador de 40ppm, teniendo una relación 2 a uno en peso. Las tablas **3, 4, 5 y 6** hacen un resumen

comparativo de las muestras obtenidas en el presente trabajo con las obtenidas por otros autores. Por lo anterior el material obtenido por la vía de síntesis de rocío pirolítico ultrasónico descrita en este trabajo, es muy prometedor ya que, normalizando las concentraciones, el catalizador aquí desarrollado promete una actividad catalítica mayor, aunado a que el método de síntesis es fácilmente escalable, ya que se cuenta con todo el diseño del reactor y sus mejoras para el funcionamiento óptimo. Su aplicación para la solución de problemas de contaminación de la vida real se espera no sea muy lejana.

## Capítulo 6.- Conclusiones.

---

A continuación, se presentan las conclusiones obtenidas en este trabajo:

- Como conclusión general, se enfatiza que la ruta de síntesis propuesta es buena para la síntesis de fotocatalizadores con buena actividad para la degradación de colorantes.
- A partir de un método de Aerosíntesis, se genera menor cantidad de residuos comparado con el método sol-gel; se logró la síntesis dióxido de titanio con un único residuo, butanol, y este es rápidamente biodegradable.
- Se construyó un sistema de síntesis que permite desarrollar materiales a partir de dos aerosoles
- Las caracterizaciones por espectroscopia Raman permitieron identificar la fase cristalina de las muestras.
- La difracción de rayos X permitieron distinguir una fase cristalina tipo anatasa (Ficha: 01-071-1167).
- Las partículas presentan un tamaño de cristalito de 15 nm de longitud y una distancia interplanar de 0.3510, lo cual concuerda con las muestras observadas mediante TEM, donde observó el plano cristalino (101) característico de la fase anatasa con un parámetro de red de 0.3509
- Las muestras resultaron ser eficientes para la degradación de azul de metileno, con una constante de reacción promedio de 0.00905
- Se obtuvieron partículas esféricas porosas con un área superficial de 63.93m<sup>2</sup>/g
- La energía de banda prohibida fue de 3.11 eV
- El método de síntesis es eficiente para la producción de TiO<sub>2</sub>

## Literatura citada.

---

- Abou-Gamra, Z. M., & Ahmed, M. A. (2016). Synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub>-curcumin nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, *160*, 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.03.054>
- BioCancer research journal ISSN 1697-6452. (2010). Carcinógenos Exógenos. Retrieved May 29, 2017, from <http://www.biocancer.com/journal/812/312-carcinogenos-exogenos>
- Chen, J. S., Archer, L. A., & Wen (David) Lou, X. (2011). SnO<sub>2</sub> hollow structures and TiO<sub>2</sub> nanosheets for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, *21*(27), 9912. <https://doi.org/10.1039/c0jm04163g>
- Contaminación Ambiental. (2016). Retrieved May 18, 2017, from <http://contaminacion-ambiente.blogspot.mx/>
- Corporación Universitaria Lasallista., L. F. M. F. E. A. S. A. J. J. (2004). *Revista Lasallista de investigación. Revista Lasallista de Investigación* (Vol. 1). Corporación Universitaria Lasallista. Retrieved from <http://www.redalyc.org/html/695/69511013/>
- Dariani, R. S., Esmaeili, A., Mortezaali, A., & Dehghanpour, S. (2016). Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO<sub>2</sub> nano-sized particles. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, *127*(18), 7143–7154. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.04.026>
- FDA. (2017). CFR - Code of Federal Regulations Title 21. Retrieved from <https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?FR=172.515>
- Fernando, L., Giraldo, G., Alejandro, E., Franco, M., Julián, J., & Arango, S. (2003). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Lasallista De Investigación*, 83–92. Retrieved from [http://www.lasallista.edu.co/fxcul/media/pdf/Revista/Vol1n1/083-92 La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento.pdf](http://www.lasallista.edu.co/fxcul/media/pdf/Revista/Vol1n1/083-92%20La%20fotocatalisis%20como%20alternativa%20para%20el%20tratamiento.pdf)
- Fitri, M. A., Ota, M., Hirota, Y., Uchida, Y., Hara, K., Ino, D., & Nishiyama, N. (2017). Fabrication of TiO<sub>2</sub>-graphene photocatalyst by direct chemical vapor deposition and its anti-fouling property. *Materials Chemistry and Physics*, *198*, 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.05.053>
- Fox, M. A., & Dulay, M. T. (1993). Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews*, *93*(1), 341–357. <https://doi.org/10.1021/cr00017a016>
- Hashmi, S. (2017). *Reference module in materials science and materials engineering*. Retrieved from <https://libcon.rec.uabc.mx:4432/science/referenceworks/9780128035818>
- Hernandez, O. (2001). SIDS Initial Assessment Report For SIAM 13. Retrieved from <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/71363.pdf>
- INEGI. (n.d.). Industria textil Situación macroeconómica. Retrieved from [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/127504/Sector\\_Industria\\_Textil.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/127504/Sector_Industria_Textil.pdf)
- JAPAC. (2016). 10 principales contaminantes del agua | JAPAC – Agua y Salud para todos. Retrieved May 18, 2017, from <http://japac.gob.mx/2016/04/02/10-principales-contaminantes-del-agua/>
- Jayanthi Kalaivani, G., & Suja, S. K. (2016). TiO<sub>2</sub> (rutile) embedded inulin—A versatile bio-nanocomposite for photocatalytic degradation of methylene blue. *Carbohydrate Polymers*, *143*, 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.01.054>
- Kuo, W. S., & Ho, P. H. (2001). Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water.

*Chemosphere*, 45(1), 77–83. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00008-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00008-X)

- Lakshmi, S., Renganathan, R., & Fujita, S. (1995). Study on TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 88(2–3), 163–167. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(94\)04030-6](https://doi.org/10.1016/1010-6030(94)04030-6)
- Leena, M., & Srinivasan, S. (2015). Synthesis and ultrasonic investigations of titanium oxide nanofluids. *Journal of Molecular Liquids*, 206, 103–109. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2015.02.001>
- Li, Z., Mi, L., Wang, P.-N., & Chen, J.-Y. (2011). Study on the visible-light-induced photokilling effect of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles on cancer cells. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 356. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-356>
- López Téllez, G., Morales Luckie, R. A., Olea Mejía, Ó. F., Sánchez Mendieta, V., Trujillo Reyes, J., Varela Guerrero, V., & Vilchis Néstor, A. R. (2013). *Nanoestructuras metálicas: síntesis, caracterización y aplicaciones* (Reverté). México, D.F.
- Lubas, M., Jasinski, J. J., Sitarz, M., Kurpaska, L., Podsiad, P., & Jasinski, J. (2014). Raman spectroscopy of TiO<sub>2</sub> thin films formed by hybrid treatment for biomedical applications. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133, 867–871. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2014.05.045>
- Martínez Hernández, A. (2010). *Degradación de azul de metileno y 4- clorofenol por fotocátalisis con luz ultravioleta, utilizando TiO2 como catalizador*. Metepec, Estado de México. Retrieved from [http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/42/065/42065224.pdf](http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/42/065/42065224.pdf)
- Mel'gunov, M. S., & Ayupov, A. B. (2017). Direct method for evaluation of BET adsorbed monolayer capacity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 243, 147–153. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2017.02.019>
- Mori, K., Maki, K., Kawasaki, S., Yuan, S., & Yamashita, H. (2008). Hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> photocatalysts in the presence of NH<sub>4</sub>F and their application for degradation of organic compounds. *Chemical Engineering Science*, 63(20), 5066–5070. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2007.06.030>
- Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K., & Matsumura, M. (2001). Morphology of a TiO<sub>2</sub> Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *Journal of Catalysis*, 203(1), 82–86. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3316>
- Parra Castro, E. (2017). Situación actual del Dióxido de Titanio- Inicios de 2017 | Conquímica. Retrieved June 21, 2018, from [http://www.conquimica.com/dioxido\\_de\\_titanio/](http://www.conquimica.com/dioxido_de_titanio/)
- Pineda Aguilar, N. (2015). Microscopia Electronica de Barrido - CIMAV Unidad Monterrey. Retrieved June 3, 2018, from <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>
- Rosu, M.-C., Coros, M., Pogacean, F., Magerusan, L., Socaci, C., Turza, A., & Pruneanu, S. (2017). Azo dyes degradation using TiO<sub>2</sub>-Pt/graphene oxide and TiO<sub>2</sub>-Pt/reduced graphene oxide photocatalysts under UV and natural sunlight irradiation. *Solid State Sciences*. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.05.013>
- Sabu, T., Thomas, R., Zachariah, A. K., & Mishra, R. K. (2017). *Microscopy methods in nanomaterials characterization*. Retrieved from <https://libcon.rec.uabc.mx:4432/science/book/9780323461412>
- Su, Y., Zhang, X., Han, S., Chen, X., & Lei, L. (2007). F–B-codoping of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes using chemical vapor deposition. *Electrochemistry Communications*, 9(9), 2291–2298.

<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.06.038>

- Wu, F., Li, X., Liu, W., & Zhang, S. (2017). Highly enhanced photocatalytic degradation of methylene blue over the indirect all-solid-state Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-RGO-TiO<sub>2</sub> nanoheterojunctions. *Applied Surface Science*, *405*, 60–70. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.285>
- Wu, Z., Dong, F., Zhao, W., Wang, H., Liu, Y., & Guan, B. (2009). The fabrication and characterization of novel carbon doped TiO<sub>2</sub> nanotubes, nanowires and nanorods with high visible light photocatalytic activity. *Nanotechnology*, *20*(23), 235701. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/23/235701>
- Yang, Y., Xu, L., Wang, H., Wang, W., & Zhang, L. (2016). TiO<sub>2</sub>/graphene porous composite and its photocatalytic degradation of methylene blue. *Materials & Design*, *108*, 632–639. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.06.104>
- Zhang, C., Liu, Y., Zhou, J., Jin, W., & Chen, W. (2018). Tunability of photo-catalytic selectivity of B-doped anatase TiO<sub>2</sub> microspheres in the visible light. *Dyes and Pigments*, *156*, 213–218. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2018.04.011>