



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS

UNIDAD ACADÉMICA DE INGENIERÍA ELÉCTRICA

UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES EN BASE  
A  $TiO_2 - Au$  APLICADOS A PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

TESIS PRESENTADA POR I. Q. RAFAEL HERNÁNDEZ RANGEL  
PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

Asesor: Dr. en E.Q. Carlos Guzmán Martínez  
Asesor (UAQ): Dra. en E.Q. Karen Esquivel Escalante  
Co-Asesor: Dr. Sergio Durón Torres

8 de abril de 2016

Maestría en Ciencias de la Ingeniería

---

# Agradecimientos

A Dios, donde quiera que este, por haberme permitido obtener este logro en mi vida.

A mis padres, Teresa y Martin, gracias por haberme guiado hasta este punto en mi vida, por todo su apoyo y consejos que me han dado para ser una persona de bien, muchas gracias, los quiero mucho.

A mi hermana Adriana, gracias por ser mi hermana y por ayudarme cuando lo necesite.

A mis asesores de tesis el Dr. Carlos Guzmán, por toda la ayuda que me brindo y por aclárame todas las dudas que tenía respecto a mi tema de tesis; a la Dra. Karen Esquivel Escalante de la Universidad Autónoma de Querétaro por la ayuda brindada durante mi estancia.

A la Universidad Autónoma de Zacatecas por permitirme alcanzar un grado más en mi formación académica.

A CONACYT por el apoyo brindado a través de la beca de maestría para permitirme alcanzar este grado más en mi formación académica.

Al COZCyT, Red Temática del Hidrógeno, Red Temática de Nanociencias y Nanotecnología, UAQ (UAQ-Casa Solar-2014) y CONACYT (Infra-254353-2015) por el apoyo brindado para las estancias realizadas.

---

# Índice general

Lista de figuras	iv
Lista de tablas	vi
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Generalidades del agua . . . . .	1
1.2. Tipos de contaminantes . . . . .	2
1.3. Métodos de tratamiento de agua . . . . .	5
1.4. Estado del arte . . . . .	6
1.5. Planteamiento del problema . . . . .	9
1.6. Justificación e Hipótesis . . . . .	10
1.6.1. Justificación . . . . .	10
1.6.2. Hipótesis . . . . .	10
1.7. Objetivos . . . . .	11
1.7.1. Objetivo general . . . . .	11
1.7.2. Objetivos específicos . . . . .	11
<b>2. Antecedentes</b>	<b>12</b>
2.1. Procesos de oxidación avanzada (POA) . . . . .	12
2.1.1. Procesos combinados . . . . .	14
2.1.2. Fotocatálisis heterogénea . . . . .	15
2.1.3. Electro oxidación . . . . .	17
2.1.4. Fotoelectrocatalisis . . . . .	19
2.2. Generalidades del dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) . . . . .	20
2.2.1. Toxicidad y disponibilidad del $TiO_2$ . . . . .	20

---

2.2.2.	Modificación del $TiO_2$ . . . . .	21
2.2.3.	Síntesis de $TiO_2$ por el método sol-gel asistido por microondas . . . . .	23
2.3.	Colorantes . . . . .	24
2.3.1.	Colorantes azo . . . . .	25
<b>3.</b>	<b>Metodología</b>	<b>27</b>
3.1.	Síntesis y caracterización de los fotocatalizadores . . . . .	27
3.1.1.	Método sol-gel asistido por microondas . . . . .	27
3.1.2.	Caracterización de los fotocatalizadores . . . . .	29
3.2.	Evaluación de la capacidad fotocatalítica . . . . .	30
3.3.	Medición de las muestras . . . . .	32
3.4.	Medición de carbón orgánico total (TOC) . . . . .	32
<b>4.</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>34</b>
4.1.	Caracterización fisicoquímica . . . . .	34
4.1.1.	Difracción de rayos X (XRD) . . . . .	34
4.1.2.	Medición de energía de banda prohibida . . . . .	36
4.1.3.	BET . . . . .	38
4.1.4.	Espectroscopía Raman . . . . .	38
4.1.5.	Morfología del fotocatalizador . . . . .	41
4.1.6.	Análisis elemental . . . . .	41
4.2.	Evaluación de la capacidad fotocatalítica . . . . .	44
4.2.1.	Proceso fotocatalítico con iluminación UV . . . . .	45
4.2.2.	Proceso fotocatalítico con iluminación solar . . . . .	46
4.2.3.	Proceso de electrooxidación . . . . .	47
4.2.4.	Proceso fotoelectrocatalítico con iluminación UV . . . . .	48
4.2.5.	Proceso fotoelectrocatalítico con iluminación solar . . . . .	49
4.3.	Degradación de rojo de metilo a diferentes concentraciones . . . . .	51
4.3.1.	Proceso fotocatalítico con iluminación UV . . . . .	51
4.3.2.	Proceso fotocatalítico con iluminación solar . . . . .	51
4.3.3.	Proceso de electro oxidación . . . . .	52
4.3.4.	Proceso fotoelectrocatalítico con iluminación UV . . . . .	52
4.3.5.	Proceso fotoelectrocatalítico con iluminación solar . . . . .	53

---

4.4. Modelado cinético de pseudo primer orden . . . . .	54
4.5. Degradación de rojo de metilo variando el número de pares ánodo-cátodo	59
4.5.1. Degradación fotoelectrocatalítica con iluminación UV . . . . .	59
4.5.2. Degradación fotoelectrocatalítica con iluminación solar . . . . .	61
4.6. Evaluación de carbón orgánico total (TOC) . . . . .	63
<b>5. Conclusiones</b>	<b>66</b>
<b>6. Bibliografía</b>	<b>68</b>
<b>A. Técnicas de caracterización</b>	<b>80</b>
A.1. Difracción de rayos X (XRD) . . . . .	80
A.2. Espectroscopía Raman . . . . .	81
A.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) . . . . .	82

---

# Lista de figuras

1.1. Reactor electroquímico cilíndrico [1]. . . . .	8
1.2. Reactor electroquímico tipo batch [2]. . . . .	9
3.1. Metodología de síntesis de $TiO_2$ por el método sol-gel asistido por microondas . . . . .	28
3.2. Esquema de degradación de rojo de metilo. . . . .	30
3.3. Reactor fotoelectrocatalítico propuesto. . . . .	32
4.1. Patrones de difracción de rayos X de los fotocatalizadores $TiO_2 - Au$ $m\%$ . . . . .	35
4.2. Gráficos de Tauc utilizando el método Kubelka-Munk para el cálculo de energía de banda prohibida de $TiO_2 - Au$ $m\%$ . . . . .	37
4.3. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno $TiO_2 - Au$ $m\%$ . . . . .	39
4.4. Patrones de espectroscopia Raman para los fotocatalizadores $TiO_2 - Au$ $m\%$ . . . . .	40
4.5. Modos vibracionales ampliados del espectro Raman. . . . .	42
4.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) del fotocatalizador $TiO_2 - Au$ $1\%$ . . . . .	43
4.7. Micrografía de SEM para el fotocatalizadores $TiO_2 - Au$ $1\%$ . . . . .	43
4.8. Código de colores utilizado para el mapeo elemental. . . . .	44
4.9. Mapeo elemental del fotocatalizador $TiO_2 - Au$ $1\%$ . . . . .	44
4.10. Perfiles de concentración para la degradación de rojo de metilo con el proceso fotocatalítico-UV. . . . .	45
4.11. Perfiles de concentración para la degradación de rojo de metilo con el proceso fotocatalítico-SOLAR. . . . .	46

---

4.12. Perfiles de concentración para la degradación de rojo de metilo con el proceso de electrooxidación. . . . .	48
4.13. Perfiles de concentración para la degradación de rojo de metilo con el proceso fotoelectrocatalítico-UV. . . . .	49
4.14. Perfiles de concentración para la degradación de rojo de metilo con el proceso fotoelectrocatalítico-SOLAR. . . . .	50
4.15. Perfiles de concentración para la degradación de rojo de metilo a diferentes concentraciones con el proceso fotocatalítico-UV. . . . .	52
4.16. Perfiles de concentración para la degradación de rojo de metilo a diferentes concentraciones con el proceso fotocatalítico-SOLAR. . . . .	53
4.17. Perfiles de concentración para la degradación de rojo de metilo a diferentes concentraciones con el proceso de electro oxidación. . . . .	54
4.18. Perfiles de concentración para la degradación de rojo de metilo a diferentes concentraciones con el proceso fotoelectrocatalítico-UV. . . . .	55
4.19. Perfiles de concentración para la degradación de rojo de metilo a diferentes concentraciones con el proceso fotoelectrocatalítico-SOLAR. . . . .	56
4.20. Comparación de constantes de velocidad ( $k_{obs}$ ) para los diferentes procesos de degradación. . . . .	57
4.21. Perfil de degradación de rojo de metilo con 1, 2 y 3 par ánodo-cátodo. . . . .	60
4.22. Perfil de degradación de rojo de metilo con 1 par ánodo-cátodo. . . . .	62
4.23. Perfil de concentración de TOC para el proceso Fotoelectrocatalítico-UV batch. . . . .	64
4.24. Perfil de concentración de TOC para el proceso Fotoelectrocatalítico-UV en reactor con recirculación. . . . .	65
A.1. Difracción de rayos-X. . . . .	81
A.2. Diagrama energético mostrando el origen de la dispersión Raman. . . . .	82

---

# Lista de tablas

1.1. Tipos de contaminantes comunes en agua y el impacto que generan [3]	4
2.1. Procesos de oxidación avanzada [3, 4]. . . . .	13
4.1. Tamaño de grano. . . . .	36
4.2. Parámetros de red. . . . .	36
4.3. Energía de banda prohibida. . . . .	38
4.4. Distribución de área superficial (AS), diámetro de poro (DP) y volumen de poro (VP) de nanopartículas de $TiO_2 - Au$ m%. . . . .	38
4.5. Constante de velocidad de pseudo primer orden de diferentes procesos de degradación. . . . .	58
4.6. Constante de velocidad de pseudo primer orden de diferentes procesos de degradación. . . . .	58
4.7. Constante de velocidad de pseudo primer orden. . . . .	61
4.8. Constante de velocidad de pseudo primer orden. . . . .	63

---

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Generalidades del agua

El agua es uno de los recursos más importantes para la vida en el planeta. Los seres humanos dependemos de su disponibilidad no sólo para el consumo doméstico, sino también para el funcionamiento y la continuidad de las actividades agrícolas e industriales. En las últimas décadas, con la finalidad de producir más alimentos y energía, así como de dotar del servicio de agua potable a una población cada vez más numerosa, la demanda por el líquido ha crecido significativamente. Se ha estimado que existen alrededor de 1400 millones de kilómetros cúbicos de agua en el planeta, de los cuales sólo 2.5 % corresponden a agua dulce. Este pequeño porcentaje se localiza principalmente en los ríos, lagos, glaciares, mantos de hielo y acuíferos del mundo. Casi tres cuartas partes del agua dulce están contenidas en los glaciares y mantos de hielo, de los cuales alrededor de 97 % son prácticamente inaccesibles para su uso, ya que se encuentran en Antártica, el Ártico y Groenlandia [5]. Del agua dulce existente en el planeta 30 % corresponde a agua subterránea, 0.8 % a Permafrost y sólo el 0.4 % a aguas superficiales y en la atmósfera. Si consideramos al agua dulce no congelada (31.2 % del volumen de agua dulce total), la subterránea representa el 96 %, agua que además resulta importante como abastecimiento para arroyos, manantiales y humedales, así como un recurso fundamental para satisfacer las demandas de agua de muchas sociedades en el mundo. Mientras que las aguas superficiales (lagos, embalses, ríos, arroyos y humedales) sólo retienen el uno por ciento

del agua dulce no congelada; dentro de ellos, los lagos del mundo se almacenan más de 40 veces lo contenido en ríos y arroyos (91000 versus 2120  $km^3$ ) y aproximadamente nueve veces lo almacenado en los pantanos y humedales. En la actualidad, aproximadamente el 20 % de la población mundial carece de acceso a agua de calidad, mientras que el 50 % no cuenta con un buen sistema de saneamiento. Esto trae como consecuencia crisis mundiales que afectan principalmente a la población más pobre [3]. El uso descontrolado de los recursos naturales, la producción inadecuada de energía y la utilización de compuestos altamente resistentes a la degradación natural, son los principales factores que alteran nuestro ecosistema, dando paso a los niveles alarmantes de contaminación que se tienen hoy en día. La contaminación del agua es un tema que adquiere gran interés con paso del tiempo; en la actualidad, la preservación y el cuidado de este líquido es de suma importancia para garantizar su disponibilidad para las generaciones futuras.

## 1.2. Tipos de contaminantes

La contaminación del agua se puede clasificar de dos formas: directa e indirecta. La contaminación directa se debe a la descarga de efluentes o de plantas de tratamiento de aguas residuales que no cumplen con las normas establecidas; la contaminación indirecta es una consecuencia de otra actividad y de que las escorrentías llegan a cuerpos de agua como los biocidas o los fertilizantes de la agricultura. Los contaminantes como los metales pesados, los disolventes, los colorantes y los productos químicos, así como las sustancias solubles se pueden transportar y distribuir con facilidad en el ciclo del agua. Esta situación revela un efecto crónico debido a que grandes cantidades de sustancias se encuentran por mucho tiempo en el medio, por lo que se debe estudiar, interaccionar y comprender el efecto de las mezclas de estas sustancias en el tratamiento de aguas residuales [4].

A lo largo de la historia, la calidad del agua potable ha sido un factor determinante del bienestar humano. Generalmente, la mayor preocupación sobre la seguridad del agua es ahora la presencia potencial de contaminantes químicos. Éstos pueden incluir productos químicos orgánicos e inorgánicos y metales pesados, procedentes de fuentes industriales, agrícolas y de la escorrentía urbana. Los contaminantes pueden

agruparse en algunas categorías generales tal como se muestra en la Tabla 1.1. Los contaminantes o elementos trazas son aquellos elementos que existen a niveles muy bajos, de unas partes por millón o menos, en un sistema dado. La fabricación de productos químicos inorgánicos es una fuente potencial de combinación del agua con elementos traza. Los contaminantes orgánicos incluyen aguas residuales, detergentes, grasas y aceites, sólidos suspendidos, sales, fármacos, tintes, entre otros. Algunos de estos contaminantes contenidos en agua se eliminan por los procesos primarios y secundarios de tratamiento de aguas residuales. Otros, como las sales y los compuestos orgánicos refractarios no son eliminados eficazmente.

La industria farmacéutica comprende la fabricación de materias primas de uso farmacéutico y de especialidades farmacéuticas (medicamentos, preparados para uso terapéutico o profiláctico, etc.). Dentro de las materias primas de uso farmacéutico se encuentran los principios activos terapéuticos, los productos intermedios y los excipientes o sustancias auxiliares. El poder contaminante de esta especialidad de la industria química (10 % a 20 % de esta) se encuentra en su mayor parte en la producción del principio activo.

Estas compañías producen drogas, diuréticos, así como cuentan con laboratorios y otros servicios. Ellas descargan las aguas residuales tanto de producción como humanas con o sin tratamiento. Con vistas a la protección de las aguas y del medio ambiente, luego de los puntos de diferentes descargas de aguas residuales, se hace necesaria la reducción de su contaminación. Los análisis a las mezclas de aguas residuales indicaron que ellas son muy ácidas, contienen elevadas concentraciones de compuestos orgánicos y sólidos totales. Los antibióticos son uno de los grupos de compuestos farmacéuticos que han sido encontrados en lagos y corrientes a través del mundo y la presencia de estos compuestos en el ambiente ha aumentado la toxicidad de los organismos acuáticos y de especies de bacterias con resistencia antibiótica [6].

Los farmacéuticos no pueden ser completamente metabolizados por seres humanos o animales y son emitidos inevitablemente hacia los efluentes de agua. Estudios de toxicología han revelado que algunos fármacos presentan toxicidad directa a ciertos organismos acuáticos, además pueden acumularse lentamente y, finalmente conllevan a cambios irreversibles en la vida salvaje y en seres humanos [7].

La industria textil hace uso de varios tintes usados como colorantes y produce

**Tabla 1.1:** Tipos de contaminantes comunes en agua y el impacto que generan [3]

<b>Tipo de contaminante</b>	<b>Impacto</b>
Elementos traza	Salud, biota acuática, toxicidad
Metales pesados	Salud, biota acuática, toxicidad
Metales enlazados orgánicamente	Transporte de metales
Radionúclidos	Toxicidad
Contaminantes inorgánicos	Toxicidad, biota acuática
Asbesto	Salud humana
Nutrientes de algas	Eutrofización
Sustancias que dan acidez, alcalinidad, salinidad (en exceso)	Calidad del agua, vida acuática
Contaminantes orgánicos traza	Toxicidad
Medicamentos, anticonceptivos, etc.	Calidad del agua, vida acuática
Bifenilos policlorados	Posibles efectos biológicos
Plaguicidas	Toxicidad, biota acuática, fauna
Residuos de petróleo	Efectos en la fauna, contaminación visual
Alcantarillado, residuos humanos y de animales	Calidad del agua, niveles de oxígeno
Materia orgánica medida como demanda bioquímica de oxígeno	Calidad del agua, niveles de oxígeno
Patógenos	Efectos en la salud
Detergentes	Eutrofización, fauna, contaminación visual
Compuestos carcinógenos químicos	Incidencia de cáncer
Sedimentos	Calidad del agua, vida acuática, fauna
Sustancias que dan sabor, olor y color	Calidad del agua, vida acuática, contaminación visual

grandes cantidades de agua residual contaminada con diferentes sustancias químicas, siendo los colorantes textiles los de mayor importancia debido a que son compuestos relativamente estables y difíciles de degradar en plantas de tratamiento de agua convencionales [8]. Los colorantes en alta concentración es uno de los componentes más difíciles de tratar en aguas residuales. El tipo de colorante en el effluente puede variar diario, o incluso cada hora, dependiendo de la variedad de técnicas, maquinaria, materiales y fábricas [9].

La toxicidad de los colorantes, de acuerdo a la clasificación de sustancias peligrosas de la Unión Europea es bastante baja. La toxicidad en general no es debido al colorante en sí, sino debido a sus productos de degradación. Esta degradación resulta en la liberación de compuestos con aminas aromáticas, muchos de los cuales presentan un alto nivel de toxicidad y carcinogenicidad [10].

### 1.3. **Métodos de tratamiento de agua**

El tipo y grado de tratamiento dependen fuertemente de la fuente y del uso que se pretenda dar al agua. Si se requiere para uso doméstico debe desinfectarse completamente para eliminar los microorganismos que causan enfermedades, pero puede contener niveles apreciables de calcio y magnesio disueltos (dureza). El agua que va a usarse en calderas puede contener bacterias, pero debe ser muy blanda para evitar la formación de incrustaciones. El agua residual que se descarga en un gran río puede requerir un tratamiento menos riguroso que el agua que va a ser reutilizada en una región árida. Conforme aumenta la demanda mundial de los limitados recursos hídricos para tratar el agua, tendrán que emplearse medios y tecnologías más amplias y sofisticadas. La mayoría de los procesos físicos y químicos usados para tratar el agua involucran fenómenos similares, sin tener que dar cuenta de dónde proviene [3].

El agua residual cruda se hace pasar por un primer tratamiento, que consta de rejillas separadoras de sólidos para evitar el paso de basuras que puedan obstruir los conductos hidráulicos o dañar bombas, etc., inmediatamente después el agua pasa por un desarenador donde las partículas inorgánicas de tamaño considerable como las arenas, sedimentan y son eliminadas antes de entrar al tratamiento secundario [11].

Durante el tratamiento secundario de las aguas residuales se producen o persisten una variedad de compuestos orgánicos que deben ser considerados como factores o criterios para la descarga o la reutilización del agua tratada. Casi la mitad de éstos son sustancias húmicas con masas o pesos moleculares en el rango 1000-5000 unidades. Entre el resto se encuentran materiales extraíbles con éter, carbohidratos, proteínas, detergentes, taninos y ligninas.

El tratamiento terciario se emplea para separar la materia residual de los efluentes de procesos de tratamiento biológico, a fin de prevenir la contaminación de los cuerpos receptores, o bien, obtener la calidad adecuada para el reúso. Los contaminantes removidos por el tratamiento terciario se agrupan en las categorías generales 1) materiales inorgánicos disueltos y 2) compuestos orgánicos disueltos, siendo sus concentraciones muy bajas, del orden de decenas de ppm o menos.

Los compuestos orgánicos en el agua potable son sospechosos de contribuir al cáncer y otras enfermedades aún en niveles muy bajos. Una clase recientemente reconocida de contaminantes emergentes que incluye los productos farmacéuticos, las hormonas sintéticas y naturales, los etoxilatos de alquilfenol y sus metabolitos, se reconoce en la actualidad como un problema en el efluente del tratamiento terciario del agua. Cada una de estas categorías presenta sus propios problemas con respecto a la calidad del agua. Los compuestos orgánicos disueltos son los más peligrosos desde el punto de vista de la toxicidad potencial. Entre los métodos usados en este proceso se encuentran los Procesos Avanzados de Oxidación que incluyen a la fotoelectroquímica.

## 1.4. Estado del arte

Arredondo Valdez et al. (2012) degradó paracetamol en presencia de peróxido de hidrógeno utilizando diferentes procesos de oxidación avanzada: fotoquímico, electrólisis y fotoelectroquímico con electrodos modificados de carbón vítreo con dióxido de titanio. La degradación sigue una cinética de pseudo primer orden con un alto porcentaje de remoción de carbón orgánico (80 % - 90 %). Se utilizó una celda fotocatalítica cilíndrica de cuarzo con una capacidad de  $0.150 \text{ dm}^3$ .

Moctezuma et al. (2012) investigó el proceso de oxidación avanzada de parace-

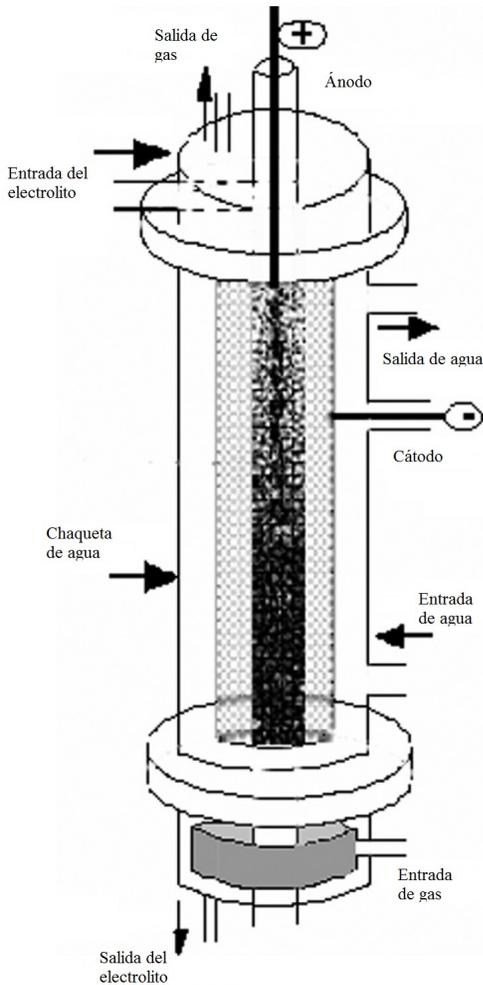
tamol por medio de un sistema  $TiO_2$  UV en medio acuoso. Se evaluó el progreso de la reacción utilizando HPLC y TOC, y se demostró la eficiencia de degradación de paracetamol en este sistema. Los análisis de HPLC indicaron la presencia de intermedios en el proceso de degradación como hidroquinona, benzoquinona, p-aminofenol y p-nitrofenol. Por último, con el análisis realizado se propuso un esquema general de reacción.

Mu et al. (2004) propuso que la degradación fotocatalítica del colorante anaranjado II en presencia de iones metálicos como el  $Mn^{2+}$  en solución acuosa sería más rápida, se demostró que la decoloración del tinte es posible pero el ión metálico inhibe la reacción en lugar de acelerarla. Se realizaron pruebas con diferentes concentraciones de  $Mn^{2+}$  con un tiempo de irradiación de 30 *min*.

Henquín y Bisang (2011) diseñaron un reactor electroquímico multipropósito, se evaluó su desempeño haciendo pruebas de distribución de corriente y se compararon los resultados con un modelo matemático, se realizaron pruebas de transferencia de masa y de tiempo de residencia, los resultados indicaron que el diseño del reactor es eficiente y se puede utilizar para aplicaciones electroquímicas.

Hou et al. (2009) propone la utilización de un novedoso fotoánodo al inmovilizar una película de dióxido de titanio en fibras de carbón activado utilizando deposición líquida para estudiar la degradación electrofotocatalítica de un compuesto orgánico (Anaranjado II). La degradación del colorante se llevó a cabo aplicando un voltaje de 0.5 V con iluminación UV por 180 *min*, siendo posible remover 91 % del colorante con una concentración inicial de 200 *mg/l*.

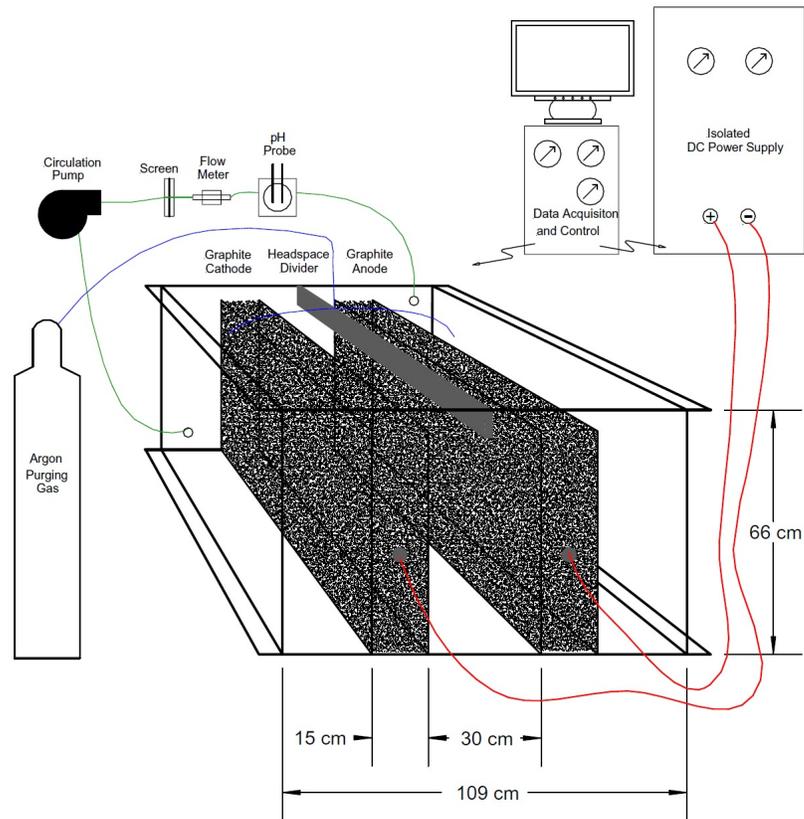
Para llevar a cabo la mineralización de colorantes o fármacos es necesario conocer las configuraciones posibles de reactores, Gerçel et al. (2008) propone una configuración de reactor como la mostrada en la Fig. 1.1, este reactor electroquímico combina la función de absorción de gas y de reacción electroquímica en una misma unidad. El reactor cilíndrico está construido de polipropileno de 0.075 *m* de diámetro y 0.05 *m* de altura. La malla de platino expandido que tiene una anchura de 0.5 *m* y una longitud de 1.7 *m* se envolvió cilíndricamente para formar el cátodo en forma de lecho empacado. Una barra de acero inoxidable funciona como contra electrodo y se coloca en el centro del reactor, y se separó del compartimiento catódico mediante una membrana aniónica para evitar la oxidación.



**Fig. 1.1:** Reactor electroquímico cilíndrico [1].

Agarwal et al. (2008) propone un diseño de reactor electroquímico como el mostrado en la Fig. 1.2, este reactor se diseñó y fabricó con puertos de muestreo, parámetros de sondeo, bombeo y conexiones eléctricas. La celda de acrílico tiene dimensiones de  $1.09\text{ m} \times 1.09\text{ m} \times 0.66\text{ m}$ . Está dividida en cinco secciones por medio de cuatro placas de acrílico para hacer al sistema hidráulicamente conductivo. Los electrodos son dos cámaras de grafito separadas  $0.30\text{ m}$ .

El efecto del valor inicial de pH ha sido estudiado por Li et al. (2006) para el proceso de degradación fotocatalítica del colorante anaranjado II, se hicieron pruebas



**Fig. 1.2:** Reactor electroquímico tipo batch [2].

experimentales para valores de pH de 2.29 y 11.52. Los productos de la degradación se examinaron con técnicas de HPLC, UV-vis y FTIR. La remoción de color fue similar para ambos valores de pH, sin embargo la remoción de TOC fue 20 % mayor a un valor de 2.29 de pH.

## 1.5. Planteamiento del problema

El tema de la contaminación del agua es un problema que nos afecta a todos, pues este recurso tan preciado por el hombre se está agotando y no deja otra opción más que buscar métodos que hagan que el agua contaminada vuelva a ser apta para el consumo humano. La degradación de contaminantes tóxicos presentes en aguas tratadas y persistentes a los tratamientos convencionales ha generado la necesidad

de desarrollar nuevas y mejores técnicas de purificación de agua, ya que el consumo frecuente de estos contaminantes, incluso en concentraciones de ppm o ppb conlleva a numerosos problemas en la salud del consumidor tales como cáncer, mutaciones, alteraciones nerviosas, etcétera. Actualmente, los colorantes azo, que constituyen la clase más grande de colorantes sintéticos, se consideran como un contaminante en extensión de industrias como la textil, colorantes de comida y manufactura de cosméticos. Los efluentes de estas industrias causan severos problemas ambientales debido al fuerte color del agua residual, la alta demanda química de oxígeno y su baja degradabilidad [18]. El presente trabajo pretende comparar la eficiencia de diferentes procesos de oxidación avanzada para la remoción de un colorante en solución acuosa haciendo uso de fotocatalizadores basados en  $TiO_2$  para su posible aplicación en tratamiento de efluentes de agua contaminados con compuestos orgánicos persistentes.

## 1.6. Justificación e Hipótesis

### 1.6.1. Justificación

El tratamiento de colorantes textiles es difícil e inefectivo con procesos biológicos convencionales y varios procesos fisicoquímicos debido a su gran estabilidad ante la luz y temperatura. En este contexto, las técnicas electroquímicas son consideradas como medios poderosos para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorantes [19]. El proceso de degradación electroquímica requiere significativamente menos equipamiento que los procesos de tratamiento biológico convencionales. Por lo tanto, existe la necesidad y el interés en crear métodos electroquímicos eficientes, efectivos y ecológicos como alternativa para la degradación de compuestos orgánicos tales como colorantes.

### 1.6.2. Hipótesis

Los fotocatalizadores sintetizados por el método sol-gel asistido por microondas dopados con oro serán capaces de aumentar la actividad fotocatalítica en un 10% y degradar el colorante rojo de metilo en condiciones de iluminación solar.

## 1.7. Objetivos

### 1.7.1. Objetivo general

Sintetizar, caracterizar y realizar pruebas de actividad fotocatalítica utilizando fotocatalizadores de  $TiO_2$  dopados con oro para obtener parámetros cinéticos en cinco diferentes procesos de oxidación avanzada para la degradación del colorante rojo de metilo.

### 1.7.2. Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar fotocatalizadores por el método de sol-gel asistido por microondas de  $TiO_2$  dopado con Au.
- Diseñar un reactor fotoelectroquímico a escala piloto para la degradación de compuestos orgánicos en agua.
- Realizar pruebas de actividad fotocatalítica bajo diferentes condiciones: iluminación solar, iluminación UV, electro oxidación, fotoelectrocátalisis solar y fotoelectrocátalisis UV para cada uno de los fotocatalizadores sintetizados.
- Degradar el colorante rojo de metilo y obtener parámetros cinéticos en cada proceso de degradación.

---

# Capítulo 2

## Antecedentes

### 2.1. Procesos de oxidación avanzada (POA)

Los procesos de oxidación avanzada (POA) se definen como aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interaccionar con los compuestos orgánicos del medio, se aplican a pequeña o mediana escala, y especialmente donde los métodos convencionales pierden eficiencia en el tratamiento de aguas residuales. Este es el caso de aguas con concentración de contaminantes tóxicos no biodegradables muy alta ( $> 1 \text{ g/L}$ ) o muy baja ( $< 5 \text{ mg/L}$ ); para mayores concentraciones, el elevado consumo de agente oxidante y la mejora en el balance energético del proceso hacen que resulten más adecuadas las técnicas de oxidación directa, tales como la oxidación húmeda.

Los POA se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes, ya que conllevan la generación y el uso de especies transitorias con un elevado poder oxidante, como el radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), y se diferencian entre sí por la forma en la que se generan [4].

En la Tabla 2.1 se presentan los principales POA que se han evaluado a escala de laboratorio y en planta piloto; los más comunes utilizan combinaciones de ozono, peróxido de hidrógeno, radiación ultravioleta y fotocatalisis.

Las principales ventajas de los procesos de oxidación avanzada son:

- No cambian de fase al contaminante, sino que lo transforman y lo destruyen químicamente hasta su mineralización.

**Tabla 2.1:** Procesos de oxidación avanzada [3, 4].

<b>Procesos Homogéneos</b>
<b>Sin aporte externo de energía:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ozonización en medio alcalino</li> <li>▪ Ozonización con peróxido de hidrógeno</li> <li>▪ Peróxido de hidrógeno y catalizador</li> </ul>
<b>Con aporte externo de energía:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Energía procedente de radiación ultravioleta</li> <li>▪ Ozonización y radiación ultravioleta</li> <li>▪ Fotofenton</li> <li>▪ Ultrasonido</li> <li>▪ Ozonización y ultrasonido</li> <li>▪ Peróxido de hidrógeno y ultrasonido</li> </ul>
<b>Eletroquímica:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Oxidación electroquímica</li> <li>▪ Oxidación anódica</li> <li>▪ Electrofenton</li> </ul>
<b>Procesos Heterogéneos</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ozonización catalítica</li> <li>▪ Ozonización fotocatalítica</li> <li>▪ Ozonización heterogénea</li> </ul>

- Generalmente se consigue la mineralización completa.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico, y que operan en rangos donde los sistemas convencionales no son factibles.
- Usualmente no se generan lodos.
- Baja formación de subproductos de reacción.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pre-tratamientos alternos.

Los tratamientos mediante POA se han considerado de costo elevado, debido a que hay un alto consumo de energía y se requiere la adición de reactivos químicos (Catalizadores y oxidantes), que aumentan con el tratamiento. Además, para poder obtener una completa mineralización se deben considerar los siguientes factores: el potencial producido por los radicales hidroxilo, la cantidad de radicales inhibidores, el diseño del reactor y de la planta de tratamiento, así como la inversión y costos de operación.

### **2.1.1. Procesos combinados**

El tratamiento de aguas es prioritario para los seres humanos, por lo que surge la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías de tratamiento que ofrezcan alta viabilidad técnica y bajo impacto medio ambiental.

Los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales a menudo son costosos en términos de la inversión en equipo, de la necesidad de energía y del uso de reactivos químicos adicionales; otros métodos como la ósmosis inversa y la adsorción en carbón activo sólo transforman el contaminante y no se resuelve el problema en el medio ambiente.

Una posible alternativa es la aplicación de los procesos de oxidación química en el pretratamiento, para transformar primeramente los compuestos orgánicos persistentes en compuestos intermediarios más biodegradables, y luego el tratamiento de oxidación biológica con un menor costo.

Los tratamientos de oxidación se caracterizan por la generación de especies oxidantes, lo que proporciona una eficiencia en el tratamiento de agua; asimismo, se ha demostrado que remueven las sustancias persistentes presentes en las tecnologías convencionales [4].

### **Factores ha tomar en cuenta en procesos combinados**

La mejor selección de un tratamiento para la purificación de aguas residuales es compleja, la elección de uno o más procesos en combinación es una situación que dependerá de la calidad del efluente a tratar, de las normas que debe cumplir y del menor costo razonable, por lo tanto, los principales factores a considerar son:

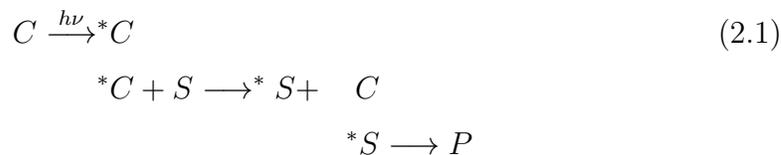
- Calidad del agua residual.
- Eliminación de los contaminantes iniciales.
- Opciones de los diferentes tratamientos convencionales.
- Flexibilidad de los tratamientos.
- Instalacionesm capacidad y eficiencias de los sistemas de tratamiento.
- El uso potencial del agua tratada.

### 2.1.2. Fotocatálisis heterogénea

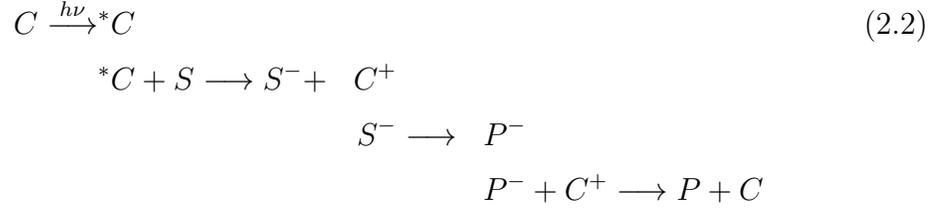
La fotocatálisis puede ser definida como la aceleración de una foto reacción por la presencia de un catalizador. Ésta definición incluye la fotosensibilización, proceso por el cual ocurre una alteración fotoquímica en una entidad molecular como resultado de la absorción de radiación por otra molécula llamada fotosensibilizador, pero excluye la fotoaceleración de una reacción térmica estequimétrica independientemente de lo que sucede en la solución homogénea o en la superficie de un electrodo iluminado. Dependiendo de la foto reacción, el catalizador puede acelerar la foto reacción por interacción con el sustrato en su estado basal o excitado, o con un foto producto primario [20].

Cuando la radiación es absorbida por el catalizador  $C$ , el sistema presenta una foto reacción que puede ocurrir en dos formas diferentes:

1. Por medio de transferencia de energía, al formar un estado activado del reactante de interes,  $S$ , el cual es más oxidante:



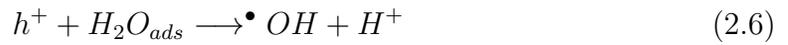
2. Por medio de transferencia electrónica, al actuar como donador o receptor de electrones:



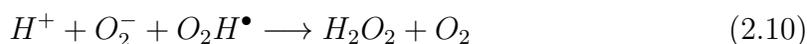
En el caso de la transferencia de energía, el producto  $P$  se forma a partir del sustrato activado a lo largo de la curva de energía potencial, mientras que una nueva trayectoria de reacción se presenta cuando el fotosensibilizador transfiere un electrón al sustrato.

### Reacciones de oxidación-reducción en $TiO_2$

En este proceso, se generan especies altamente reactivas como son los radicales hidroxilo ( $\bullet OH$ ), que reaccionan con los contaminantes orgánicos en solución acuosa para mineralizarlos, es decir, la reacción tiene como productos finales dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y agua ( $H_2O$ ) [21]. El proceso fotocatalítico sobre la superficie del catalizador  $TiO_2$  puede ser descrito por las ecuaciones (2.3), (2.4) y (2.5) [22]. Los huecos (+) reaccionan con el agua adsorbida y los iones  $OH^-$  para producir radicales libres  $\bullet OH$  como lo describen las ecuaciones (2.6) y (2.7).



De igual forma, los electrones reaccionan con las moléculas de  $O_2$  para producir aniones superóxido, ésta excitación genera pares de electrón-hueco promoviendo la formación de radicales hidroxilo. Este proceso lo describen las ecuaciones (2.8) a (2.11).



Un problema que se presenta en este proceso y que impide la optimización de la degradación fotocatalítica de sustancias, es la recombinación de portadores de carga (pares electrón-hueco), por lo que uno de los factores que debe presentar un reactor fotocatalítico, es la óptima iluminación de la superficie del semiconductor garantizando un constante flujo de fotones, evitando la recombinación y promoviendo la presencia de especies oxidantes y reductoras [23].

### 2.1.3. Electro oxidación

El utilizar electricidad para tratamiento de aguas fue propuesto por primera vez en Inglaterra en 1889. Debido a la relativamente gran inversión de capital y el costoso suministro de electricidad, la tecnología electroquímica de tratamiento de aguas residuales no encontró una amplia aplicación en todo el mundo.

La electro oxidación se realiza en una celda electroquímica compuesta por un electrodo de trabajo (ánodo) y un contraelectrodo que completa el circuito (cátodo) sumergidos en una solución (electrolito) de la molécula de interés que debe ser capaz de conducir la electricidad, la finalidad de la electro oxidación es la de degradar completamente los contaminantes o, al menos, volverlos biodegradables.

Como tecnología para el tratamiento de aguas, la electro oxidación marca dentro del grupo de procesos de oxidación avanzada, ya que es posible generar radicales hidroxilos bajo ciertas condiciones de operación y en ciertos electrodos, oxidando la materia orgánica hasta dióxido de carbono, sin que sea necesario el consumo de reactivos químicos y evitando la generación de lodos.

La tecnología de electro oxidación trata de hacer frente a aquellas situaciones en las que el efluente residual posee una baja capacidad de ser oxidado y se hace inviable su tratamiento térmico, o bien cuando hay un bajo nivel de biodegradabilidad en el

que la opción biológica no es viable.

Los estudios de electro oxidación para el tratamiento de aguas residuales vienen realizándose desde el siglo XIX. Pero fue en los años setenta cuando se comenzaron a desarrollar extensas investigaciones utilizando esta tecnología. Durante las últimas dos décadas, los trabajos de investigación se han enfocado en varias actividades que estudian la eficiencia de oxidar varios contaminantes en diferentes electrodos, la implementación de la actividad electrocatalítica de materiales de electrodos, así como la exploración de los mecanismos y cinética de degradación del contaminante [24].

### **Electro oxidación indirecta**

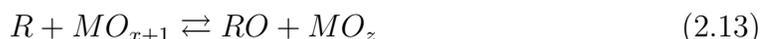
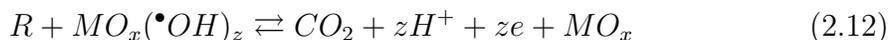
Los compuestos orgánicos no interactúan directamente con la superficie del electrodo, sino que el proceso tiene lugar a partir de la intermediación de algunas especies electroactivas. Los contaminantes orgánicos pueden ser degradados por el peróxido de hidrógeno generado electroquímicamente. Este proceso es usualmente empleado con el ion hierro para obtener una reacción Fenton.

Farmer propone otro tipo de electro oxidación: una electro oxidación mediada en tratamiento mixto de residuos peligroso. En estos procesos, los iones metálicos (llamados mediadores) se oxidan en un ánodo desde un estado de valencia baja estable a un estado de valencia alta reactivo, los cuales atacan a los contaminantes orgánicos directamente, y pueden de la misma manera producir radicales libres hidroxilo, que promueven la destrucción de los contaminantes orgánicos. Subsecuentemente, los mediadores se generan en el ánodo formando un ciclo. La electro oxidación mediada usualmente necesita un medio altamente ácido para operar. En adición existe una contaminación secundaria de metales pesados añadidos. Estas desventajas limitan esta aplicación [25].

### **Electro oxidación anódica directa**

La transferencia de electrones se da entre las especies orgánicas y la superficie del electrodo. La electro oxidación de contaminantes también puede ocurrir directamente en los ánodos por generación de oxígeno activo, adsorbido físicamente (radicales libres adsorbidos  $\bullet OH$ ), o quimisorbido (oxígeno en óxidos metálicos,  $MO_{x+1}$ ). Este

proceso es usualmente llamado oxidación anódica. El oxígeno adsorbido físicamente causa la combustión completa de compuestos orgánicos (R), y el oxígeno quimisorbido, participa en la formación de productos de oxidación selectivos:



En general, el radical hidroxilo ( $\bullet OH$ ) es más efectivo para la oxidación de contaminantes que el oxígeno en óxidos metálicos ( $MO_{x+1}$ ), porque la evolución de oxígeno en la reacción (2.14) se puede efectuar en el ánodo y se requieren altos sobrepotenciales para la evolución de oxígeno, para que las reacciones (2.12) y (2.13) procedan con alta eficiencia de corriente [24, 25].

#### 2.1.4. Fotoelectrocatalisis

La fotoelectroquímica es una de las ramas más antiguas de la electroquímica. La fotoelectroquímica trata con la corriente electroquímica producida cuando se ilumina sobre un electrodo en solución.

La fotoelectrocatalisis se refiere al efecto de aceleración en reacciones fotoelectroquímicas algunas veces logrado al decorar la superficie del semiconductor con metales. La fotoelectrocatalisis transforma las posibilidades de usar la fotoelectroquímica en situaciones prácticas. Por ejemplo, incrementa la eficiencia de la conversión de luz a hidrógeno en más de un orden de magnitud [26, 27]

El método de fotoelectrocatalisis se basa en la sinergia entre la electroquímica y la fotocatalisis para obtener eficiencias mayores. La fotocatalisis tradicional se ha desarrollado ampliamente utilizando  $TiO_2$  nanocristalino para la oxidación de contaminantes orgánicos en agua. En contraste la fotoelectrocatalisis consiste en la aplicación de una corriente constante o un potencial constante a un ánodo semiconductor de película delgada expuesto a radiación UV para la extracción continua de electrones fotoinducidos.

## 2.2. Generalidades del dióxido de titanio ( $TiO_2$ )

El dióxido de titanio es un material ampliamente investigado debido a la estabilidad de su estructura química, biocompatibilidad y propiedades físicas, ópticas y eléctricas. Sus propiedades fotoelectrocatalíticas han sido utilizadas en diversas aplicaciones ambientales para remoción de contaminantes en agua y aire. Los sistemas fotocatalíticos basados en dióxido de titanio son utilizados para una variedad de aplicaciones tales como descomposición de compuestos indeseados orgánicos de aguas contaminadas o aire. La característica principal del proceso fotocatalítico es que rompe las moléculas orgánicas complejas en moléculas simples como dióxido de carbono y agua [26, 28, 29].

El dióxido de titanio existe como tres diferentes polimorfos: anatasa, rutilo y brookita. La estructura más estable es el rutilo [30]. La estructura anatasa del  $TiO_2$  tiene una estructura cristalina que corresponde al sistema tetragonal y se utiliza mayormente en aplicaciones fotocatalíticas bajo radiación UV. El tipo rutilo de  $TiO_2$  tiene una estructura tetragonal y el tipo brookita de  $TiO_2$  tiene una estructura cristalina ortorómbica [28].

El dióxido de titanio es típicamente un semiconductor tipo n. La energía de banda prohibida es 3.2 eV para anatasa, 3.0 eV para rutilo y 3.2 eV para brookita. El  $TiO_2$  es el fotocatalizador más ampliamente investigado debido a su alta foto actividad, bajo costo, baja toxicidad y buena estabilidad química y térmica [30]. En general, el  $TiO_2$  se prefiere en su forma anatasa debido a su alta foto actividad, alta área superficial y no toxicidad. Por su alta reducción fotoinducida, la estructura anatasa es un material superior fotocatalítico para la purificación y desinfección de agua y aire, así como la remediación de residuos peligrosos [28, 31, 32].

### 2.2.1. Toxicidad y disponibilidad del $TiO_2$

El dióxido de titanio es un material con un gran número de aplicaciones tecnológicas y a pesar del gran consumo que se realiza, una escases de  $TiO_2$  no se prevee en el futuro cercano. El titanio es el noveno elemento más abundante y constituye cerca del 0.63% en peso de la corteza terrestre.

La toxicidad de  $TiO_2$  es baja y ha sido aprobado como colorante de comida.

Muchos productos cotidianos como pasta dental, cubiertas de pastillas y goma de mascar contienen  $TiO_2$ . A pesar de eso, nuevas preocupaciones han surgido como consecuencia de la investigación exhaustiva sobre partículas de  $TiO_2$  de tamaño nanométrico [33].

### 2.2.2. Modificación del $TiO_2$

Varias estrategias han sido adoptadas para la mejora de la eficiencia fotocatalítica del  $TiO_2$ . Pueden ser englobadas como modificaciones morfológicas, tales como aumentar área superficial y porosidad, o modificaciones químicas, al incorporar componentes adicionales en la estructura del  $TiO_2$ . Aunque los fotocatalizadores de  $TiO_2$  activados por luz visible requieren modificaciones químicas, su eficiencia ha sido significativamente mejorada al controlar la morfología del semiconductor [30].

Modificaciones morfológicas tales como nanopartículas, nanotubos, espumas mesoporosas han mostrado diferentes grados de mejora en la actividad fotocatalítica con respecto a  $TiO_2$  sin modificar [33].

La estructura anatasa y rutilo del dióxido de titanio exhiben actividad fotocatalítica bajo irradiación UV, pero su aplicación está limitada debido a su despreciable fotoactividad al ser irradiada con luz visible. Por lo tanto, los intentos de extender su actividad fotocatalítica hacia la región visible se han hecho por sustitución de  $Ti^{4+}$  en la red mediante la modificación de iones metálicos, tales como Fe, Ni, Co, Ag, Au, Pt, Pd, Cu entre otros [34–44]. En estos casos defectos o impurezas fueron añadidos a la banda prohibida de energía del  $TiO_2$ , lo que conlleva al  $TiO_2$  a ser capaz de absorber luz visible [45].

#### Dopaje metálico

Para diseñar y elaborar fotocatalizadores basados en  $TiO_2$  que puedan operar en luz visible, es necesario realizar modificaciones en la estructura electrónica del fotocatalizador. Dos enfoques son considerados para controlar la estructura electrónica del  $TiO_2$ , (1) modificación de la estructura electrónica por dopado con metales y (2) formación de una nueva banda de valencia por adición de átomos adecuados en la red del  $TiO_2$  por dopaje de no metales o formación de óxidos binarios [31].

El dopaje con metales de transición ha sido utilizado para modificar la estructura electrónica del  $TiO_2$  para utilizar bajo luz visible. El dopaje utilizando un elemento alterno con una amplia energía de banda prohibida en un fotocatalizador activo para añadir un nivel aceptor o donador en la brecha prohibida de energía es una de las formas de desarrollar un fotocatalizador activo en luz visible.

La presencia de dopantes metálicos en la red cristalina del  $TiO_2$  influyen significativamente la fotoreactividad, velocidad de recombinación de portadores de carga, y la velocidad de transferencia electrónica. La eficiencia relativa del dopante metálico depende en si actúa como mediador en la transferencia de cargas o como centro de recombinación. La habilidad de un dopante para funcionar como una trampa electrónica está relacionada con su concentración, el nivel de energía del dopante, la distribución de dopante entre las partículas y la intensidad de luz incidente.

### Dopaje no metálico

Si un método de dopaje es eficiente y efectivo en la modificación de  $TiO_2$  para extender su fotoactividad a la región visible, se deben cumplir los siguientes requisitos: (1) el dopaje debe producir estados en la banda prohibida de energía del  $TiO_2$  que absorban luz visible; (2) el mínimo de la banda de conducción de  $TiO_2$  debe ser tan alto como el del  $TiO_2$  o mayor que el nivel de  $H_2/H_2O$  para asegurar la actividad fotorreductora; y (3) los estados en la banda prohibida deben traslaparse lo suficiente con la banda del  $TiO_2$  para transferir portadores fotoexcitados para reactivar sitios en la superficie del catalizador. Las condiciones (2) y (3) requieren que se utilice una especie aniónica para el dopaje en lugar de un catión metálico. Comparado con el dopaje metálico, las especies aniónicas son más eficientes y efectivas en reducir la banda prohibida de energía del  $TiO_2$ , con el nitrógeno siendo el dopante más promesedor.

El nitrógeno puede ser introducido fácilmente en la estructura del  $TiO_2$ , debido a su tamaño atómico comparable al oxígeno, baja energía de ionización y alta estabilidad. Muchos resultados, describen el dopaje con nitrógeno como elemento sustitucional en los sitios vacantes de oxígeno o en sitios intersticiales.

Otros elementos no metálicos utilizados para el dopaje de  $TiO_2$  incluyen flúor, carbono, fósforo y azufre, el dopaje con flúor no modifica la banda prohibida de

energía del  $TiO_2$ ; sin embargo mejora la acidez superficial, así, la separación de cargas y la eficiencia del proceso se mejora.

El carbono, fósforo y azufre como dopantes han mostrado resultados positivos para  $TiO_2$  activo bajo luz visible. Permitiendo no sólo la absorción de luz visible sino que la presencia de trampas electrónicas en el  $TiO_2$  incrementa el tiempo de vida de los portadores de carga [30].

### 2.2.3. Síntesis de $TiO_2$ por el método sol-gel asistido por microondas

El proceso de sol-gel es un proceso de solución versátil para la fabricación de materiales cerámicos. En general, el proceso de sol-gel implica la transición de un sistema a partir de un "sol" líquido (en su mayoría coloidal) a una fase sólida "gel". Como las etapas primarias del proceso sol-gel ocurren en fase líquida, es posible añadir básicamente cualquier sustancia (como solución o en suspensión), el simple mezclado provee una distribución uniforme del dopante en la fase líquida [46].

Muchos métodos han sido reportados para la producción de nano polvos de  $TiO_2$  tales como sol-gel, irradiación ultrasónica, etanol térmica e hidrotérmica. La literatura reciente reporta que el método sol-gel es el más ampliamente utilizado para la preparación de fotocatalizadores, ya sea  $TiO_2$  o  $TiO_2$  dopado [28]. La técnica de sol-gel ha recibido mucha atención en la pasada década en la ciencia y tecnología. En comparación a las técnicas tradicionales, ofrece varias ventajas, por ejemplo, en el proceso sol-gel, los precursores son alcóxidos metálicos que favorecen la formación de una red sólida en un gel el cual se transforma en un sólido estable. Ya que las características finales de las muestras de sol-gel dependen de los precursores utilizados en la solución inicial, pueden sintetizarse materiales con características específicas [47].

Cuando la técnica de sol-gel se utiliza para el desarrollo de catalizadores, provee resultados muy interesantes, por ejemplo, en catálisis de metales soportados, el metal activo y el soporte pueden prepararse en una sola etapa. Esto permite una mayor economía en la preparación de catalizadores [47].

Esta técnica puede ser acoplada a un tratamiento de irradiación de microondas, lo cual permite la preparación de nanomateriales con una forma y tamaño controlados.

La principal ventaja de la irradiación de microondas es que ofrece una simple, rápida y económica estrategia de calentamiento [45].

## 2.3. Colorantes

El primer colorante sintético, la mauveína, fue descubierto por Perkin en 1856. La escala y crecimiento de la industria de colorantes esta ligado a la industria textil. La industria textil ha crecido continuamente a un estimado de 35 millones de toneladas en 1990 [48].

Un colorante puede ser definido como una sustancia que, aplicada a un sustrato, imparte color al sustrato por un proceso que, al menos temporalmente, destruye cualquier estructura cristalina de sustancias coloridas. Se adhieren a superficies compatibles por adsorción física, retención mecánica, formación de enlaces covalentes o por acomplejación con sales o metales. El color de un colorante depende de su capacidad de absorber luz en el rango visible de radiación electromagnética ( $400\text{ nm} - 700\text{ nm}$ ) [10].

Anualmente se producen alrededor de 10000 diferentes tipos de colorantes orgánicos sintéticos, estimados en más de  $7 \times 10^5\text{ ton/año}$ , los cuales tienen una amplia aplicación en la industria textil, curtiduría, producción de papel, alimentos, tecnología, investigación agrícola o tintes para cabello, entre otros. La mayoría de los colorantes que se emplean a escala industrial son azoderivados ( $-N = N-$ ), además de antraquinona, arilmetano y xanteno [24].

El gran número de aplicaciones en la industria se debe principalmente a su excelente capacidad de unirse atribuida a la formación de enlaces covalentes entre los grupos reactivos y los grupos superficiales en fibras textiles. Sin embargo, estudios recientes indican que aproximadamente el 12% de los colorantes textiles utilizados anualmente se pierde en aguas residuales y ese 12% de éstas pérdidas entrará en el ambiente a través de efluentes de plantas de tratamiento de aguas [49].

Los colorantes sintéticos poseen propiedades como resistencia a la abrasión, la estabilidad fotolítica o la resistencia al ataque químico y biológico. Todo ello los hace permanecer inalterables durante largos periodos de tiempo y su presencia en agua causa fenómenos como la eutrofización, una baja oxigenación, la alteración de

color y olor y persistencia y bioacumulación; debido a esto, los colorantes no se pueden destruir mediante tratamientos convencionales [49].

Recientemente, los procesos de oxidación avanzada han mostrado una gran eficiencia de oxidación de colorantes sintéticos en aguas residuales, utilizando el electrofenton y métodos electroquímicos relacionados promoviendo la mineralización total [50].

### 2.3.1. Colorantes azo

Los colorantes azo son la clase más grande de colorantes sintéticos. De entre todos los colorantes existentes, el 70 % son colorantes azo, seguidos por los antraquinonas (cerca del 15 %) [51]. El gran éxito de los colorantes azo se debe al simple proceso de síntesis involucrado, su gran diversidad estructural y alto coeficiente molar de extinción [10, 52].

La cantidad de colorante que no se liga a las fibras y se pierde en el agua durante el procesado textil se estima entre el 5 % y 10 % en el caso de tintes reactivos, y la concentración de colorantes azo en las aguas residuales producidas por industrias textiles varía de  $5 \text{ mgL}^{-1}$  a  $1500 \text{ mgL}^{-1}$  [51].

Todos los colorantes azo contienen uno o más grupos azo ( $-N = N-$ ) como cromóforo en la molécula; el grupo azo por lo general está enlazado a un anillo bencénico o naftaleno, pero también puede estar enlazado a una molécula aromática heterocíclica o a un grupo alifático. De acuerdo a las características del proceso en el que son aplicados, la molécula del colorante se modifica para obtener los mejores desempeños; así pueden ser colorantes ácidos, directos, reactivos, dispersos u otros [53, 54].

### Colorantes ácidos

Los colorantes ácidos constituyen un grupo de colorantes aniónicos solubles en agua con pesos moleculares relativamente bajos, caracterizados típicamente por la presencia de sustituyentes altamente solubles en agua, especialmente grupos sulfonados. Su principal aplicación es el colorado de proteínas, estos es, fibras de cabello animal (lana, seda) y fibras sintéticas (nylon). En este contexto, el término colorante

ácido es a menudo utilizado, ya que el proceso correspondiente se lleva a cabo en una solución ácida ( $pH\ 2 - pH\ 6$ ) [55, 56]

### **Colorantes directos**

Los colorantes directos son atraídos al sustrato textil por fuerzas intermoleculares, son utilizados para teñir algodón, cuero, seda y nylon, también son usados como indicadores de pH. La solubilidad en agua se asegura por medio de grupos sulfonados, y normalmente se tiñe directamente en un baño neutro o ligeramente alcalino.

### **Colorantes reactivos**

Los colorantes reactivos contienen sustituyentes que, al activarse, reaccionan con los grupos hidroxilo ( $-OH$ ) de la celulosa o con  $-NH_2$  y  $-SH$  de fibras formando enlaces covalentes, convirtiéndolos en uno de los colorantes más permanentes.

### **Colorantes dispersos**

Los colorantes dispersos son casi insolubles en agua; no contienen grupos básicos o ácidos en su molécula. Son finamente molidos y mezclados en un agente dispersante y dispuestos en forma de polvo o pasta, para ser utilizados en suspensión acuosa. Son utilizados normalmente para teñir acetato de celulos, nylon, triaceto y poliéster [10, 51].

---

# Capítulo 3

## Metodología

### 3.1. Síntesis y caracterización de los fotocatalizadores

Se prepararon catalizadores con diferentes cargas de oro para su posterior caracterización y pruebas en el reactor fotoelectroquímico.

#### 3.1.1. Método sol-gel asistido por microondas

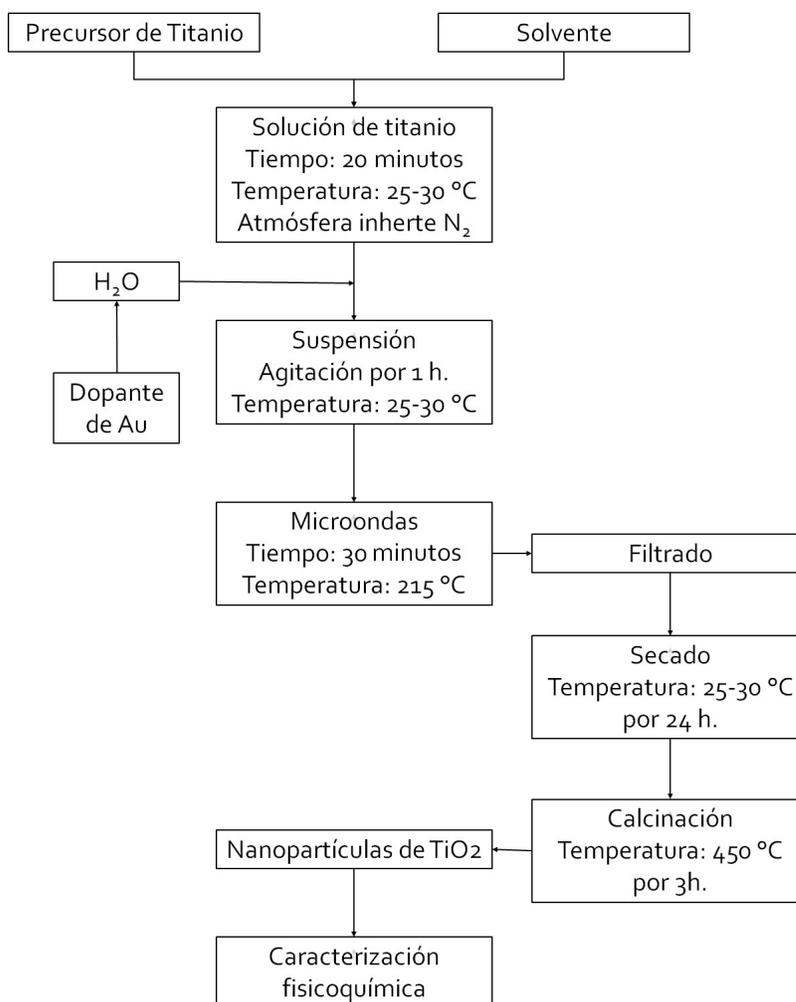
Los precursores usados en la preparación del “sol” son sales metálicas inorgánicas y, más frecuentemente, compuestos metal-orgánicos (alcóxidos). En un proceso típico sol-gel, el precursor experimenta una serie de reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una suspensión coloidal, o “sol”; normalmente se utiliza un ácido o una base como catalizadores. En el sistema se forman cadenas de partículas sólidas pequeñas inmersas en el líquido (solvente orgánico o acuoso).

La preparación de los catalizadores se llevo a cabo siguiendo la misma metodología, únicamente variando la cantidad de dopante que se agregó, en éste trabajo se utilizó tetracloroaurato de sodio como sal precursora de dopante ( $AuCl_4Na$ ). Se colocaron 72 ml de alcohol isopropílico ( $C_3H_8O$ ) y se burbujeó nitrógeno durante cinco minutos para desplazar el oxígeno disuelto, posteriormente se agregaron 7.4 ml de isopropóxido de titanio (IV) ( $Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$ ) y se dejó reposar la solución resultante durante 20 min, después se agregaron 72 ml de volumen total de agua

(agua + dopante ( $AuCl_4Na$ )), la solución se dejó reposar por una hora.

La solución reposada se metió al horno de microondas, donde se utilizó una rampa de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta una temperatura final de  $210\text{ }^\circ\text{C}$  por media hora. La solución obtenida se filtró, secó y calcinó a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  por tres horas. Esta síntesis se realiza para obtener aproximadamente  $1.9\text{ g}$  de catalizador.

Se realizó la misma síntesis para catalizadores con  $5\%$ ,  $1\%$ ,  $0.5\%$ ,  $0.1\%$ ,  $0.05\%$  y  $0.01\%$  en peso nominal de oro. El diagrama de flujo de la metodología se muestra en la Fig. 3.1.



**Fig. 3.1:** Metodología de síntesis de  $TiO_2$  por el método sol-gel asistido por microondas

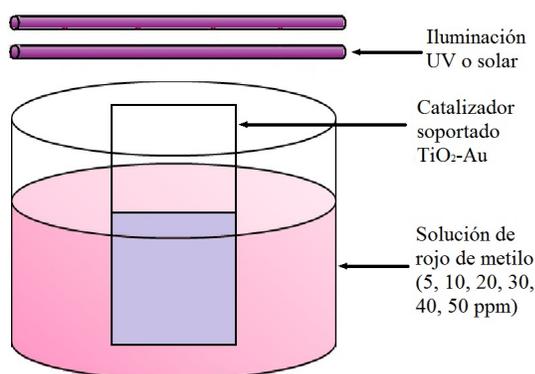
### 3.1.2. Caracterización de los fotocatalizadores

La caracterización fisicoquímica de los catalizadores se llevó a cabo por medio de las siguientes técnicas:

- **Difracción de rayos X (XRD):** Se utilizó un difractómetro Bruker D8 equipado con un tubo sellado de cobre para generar radiación  $\text{Cu } \kappa_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) entre los ángulos de Bragg  $10^{\circ} < 2\theta < 80^{\circ}$  a un paso de  $0.01^{\circ}$ .
- **Energía de banda prohibida:** Se determinaron los valores de energía de banda prohibida para cada fotocatalizador por medio de mediciones de reflectancia difusa utilizando un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR aplicando el método de Kubelka-Munk utilizando gráficos de Tauc [57].
- **BET:** Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se obtuvieron con un equipo Autosorb iQ2. El área superficial y la distribución de tamaño de poro se calcularon aplicando la ecuación de BET y el método Barret-Joyner-Halender (BJH).
- **Espectroscopía Raman:** SE utilizó espectroscopia Raman para identificar las fases presentes de  $\text{TiO}_2$ . Se utilizó un equipo Horiba Scientific, LabRAM HT con un láser Nd:YAG ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ , con una potencia de  $80 \text{ mW}$ ). Las muestras fueron analizadas con una potencia de  $6 \text{ mW}$  sobre un área con un diámetro de  $1.5 \text{ }\mu\text{m}$  utilizando un objetivo  $10\times$ .
- **Microscopía electrónica de barrido (SEM):** El análisis de morfología superficial se realizó con un microscopio JEOL JSM-6060 LV. El voltaje de aceleración empleado fue de  $15 \text{ kV}$ .
- **Microscopía electrónica de transmisión (TEM):** El análisis de morfología superficial se realizó con un microscopio JEOL JEM-1010. Las muestras fueron dispersadas ultrasónicamente y depositadas sobre una rejilla de carbón-cobre. El voltaje de aceleración empleado fue de  $200 \text{ kV}$ .

## 3.2. Evaluación de la capacidad fotocatalítica

Los catalizadores sintetizados fueron soportados en una tela de carbón con una área geométrica de  $1\text{ cm}^2$  y utilizados de ésta forma para llevar a cabo las degradaciones de rojo de metilo como se muestra en la Fig. 3.2, la concentración de rojo de metilo fue de  $30\text{ ppm}$ . Se realizó una prueba con cada uno de los fotocatalizadores además de una prueba extra con dióxido de titanio comercial Degussa P25 y otra con la tela de carbón sin fotocatalizador como blancos para comparar los fotocatalizadores dopados.



**Fig. 3.2:** Esquema de degradación de rojo de metilo.

1. **Depósito electroforético:** Los catalizadores fueron utilizados soportados en una tela de carbón para lo cual se realizó un depósito electroforético en un área geométrica de  $1\text{ cm}^2$  por  $1\text{ min}$  con un voltaje de  $4\text{ v}$ .
2. **Proceso fotocatalítico con iluminación UV:** Se realizaron pruebas con una duración de  $90\text{ min}$  y se tomaron alícuotas de  $1.5\text{ ml}$  cada  $5\text{ min}$  durante la primer media hora del experimento y posteriormente cada  $10\text{ min}$  hasta cumplir el tiempo definido. Se utilizaron dos lámparas UV (Modelo G15T8 germicida) de  $15\text{ W}$  cada una como fuente de radiación. Las muestras fueron analizadas mediante UV-Vis utilizando un espectrofotómetro UNICO S2100 UV<sup>+</sup>.

3. **Proceso fotocatalítico con iluminación solar:** Se realizaron pruebas con una duración de 90 *min* y se tomaron alícuotas de 1.5 *ml* cada 5 *min* durante la primer media hora del experimento y posteriormente cada 10 *min* hasta cumplir el tiempo definido. Las muestras fueron analizadas mediante UV-Vis.
4. **Proceso de electro-oxidación:** Se realizaron pruebas con una duración de 90 *min* y se tomaron alícuotas de 1.5 *ml* cada 5 *min* durante la primer media hora del experimento y posteriormente cada 10 *min* hasta cumplir el tiempo definido. Las muestras fueron analizadas mediante UV-Vis.
5. **Proceso fotoelectrocatalítico con iluminación UV:** Se realizaron pruebas con una duración de 90 *min* y se tomaron alícuotas de 1.5 *ml* cada 5 *min* durante la primer media hora del experimento y posteriormente cada 10 *min* hasta cumplir el tiempo definido. Se utilizaron dos lámparas UV (Modelo G15T8 germicida) de 15 *W* cada una como fuente de radiación. Las muestras fueron analizadas mediante UV-Vis.
6. **Proceso fotoelectrocatalítico con iluminación solar:** Se realizaron pruebas con una duración de 90 *min* y se tomaron alícuotas de 1.5 *ml* cada 5 *min* durante la primer media hora del experimento y posteriormente cada 10 *min* hasta cumplir el tiempo definido. Las muestras fueron analizadas mediante UV-Vis.

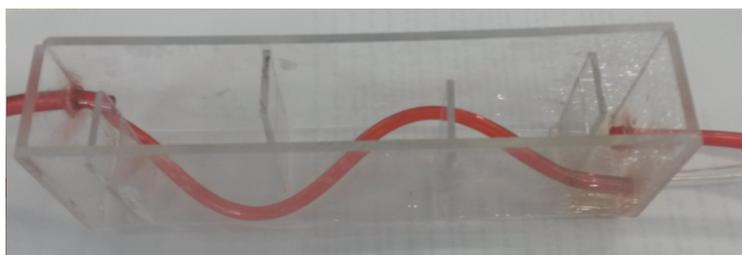
### Degradación de rojo de metilo a diferentes concentraciones

De acuerdo a los resultados obtenidos en los experimentos anteriores, se procedió a seleccionar un único fotocatalizador, aquel que presentará la mejor actividad fotocatalítica y constante de velocidad calculada en todas las condiciones de trabajo propuestas.

Se realizaron pruebas en los procesos fotocatalíticos con iluminación solar y UV, electrooxidación y fotoelectrocatalíticos con iluminación solar y UV, con una concentración de rojo de metilo de 5 *ppm*, 10 *ppm*, 20 *ppm*, 30 *ppm*, 40 *ppm* y 50 *ppm*, manteniendo un tiempo de reacción de 90 *min* en toda la serie de experimentos.

### Degradación de rojo de metilo variando el número de pares ánodo-cátodo

Una vez realizado los experimentos con el mejor fotocatalizador de acuerdo a su constante cinética, se aumentó el área geométrica del depósito electroforético a  $2\text{ cm}^2$ , la corriente eléctrica aplicada a  $0.04\text{ A}$  y el volumen de rojo de metilo a  $800\text{ ml}$  utilizando un sistema de reacción como se muestra en la Fig. 3.3, la concentración de rojo de metilo se modificó a  $5\text{ ppm}$ ,  $10\text{ ppm}$ ,  $20\text{ ppm}$ ,  $30\text{ ppm}$ ,  $40\text{ ppm}$  y  $50\text{ ppm}$ . En este caso el tiempo de reacción se aumentó a  $4\text{ h}$  para los dos procesos utilizados y se tomaron alícuotas de  $3\text{ ml}$  cada  $5\text{ min}$  los primeros  $30\text{ min}$  y después cada media hora hasta completar el tiempo establecido.



**Fig. 3.3:** Reactor fotoelectrocatalítico propuesto.

### 3.3. Medición de las muestras

Las muestras fueron analizadas utilizando un espectrofotómetro UV-Vis modelo UNICO S2100 UV+, a una longitud de onda de  $429\text{ nm}$ . Previo al análisis se centrifugaron para remover partículas en suspensión que pudieran interferir con el análisis, esto realizado en una centrífuga Matrix Dynamica Velocity 14 a una velocidad de  $4500\text{ rpm}$  durante un periodo de tiempo de  $20\text{ min}$ .

### 3.4. Medición de carbón orgánico total (TOC)

Se determinó el contenido de carbón orgánico total (TOC) en las muestras tomadas para los procesos que presentaron la mayor remoción de colorante de acuerdo al análisis de UV-Vis. El contenido de TOC se determinó utilizando un equipo Teledy-

ne Tekmar TOC Fusion, la determinación del TOC es un índice del grado de avance de la oxidación, y una herramienta indispensable para el seguimiento del proceso fotocatalítico. En el caso en que los valores de TOC permanezcan constantes, indican una oxidación parcial únicamente del contaminante inicial, lo que significa que no se produce  $CO_2$ . Descensos pronunciados y constantes del TOC, eventualmente indican la realización simultánea de oxidaciones parciales y totales.

---

# Capítulo 4

## Resultados y discusión

### 4.1. Caracterización fisicoquímica

#### 4.1.1. Difracción de rayos X (XRD)

Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos para el estudio de las especies cristalinas presentes en el fotocatalizador. Como se puede observar en la Fig. 4.1, los picos de difracción detectados después del proceso de calcinación indican la presencia de la fase cristalina anatasa ( $2\theta = 25.33^\circ, 37.82^\circ, 48.08^\circ, 53.93^\circ, 62.75^\circ$ ) y no se encontraron picos característicos de la fase rutilo ( $2\theta = 27.46^\circ, 36.11^\circ, 41.27^\circ, 54.37^\circ, 69.07^\circ$ ). Los picos detectados en  $2\theta = 38^\circ, 44.2^\circ, 64.4^\circ, 77.2^\circ$  indica la presencia de partículas de oro metálico en el fotocatalizador, cabe señalar que éstas señales son detectadas únicamente en el difractograma del fotocatalizador con el mayor contenido de oro ( $TiO_2 - Au$  5%).

De acuerdo a los difractogramas obtenidos se observa que existe un corrimiento en las posiciones  $2\theta$  donde ocurren las máximas intensidades de la difracción, esto se puede atribuir a la presencia del dopante en el material sintetizado.

A partir de los difractogramas obtenidos se calcularon los tamaños de grano utilizando la ecuación de Scherrer [58]. Como puede observarse en la Tabla 4.1, los tamaños obtenidos para los fotocatalizadores sintetizados varían entre 4.74 nm para el 5 wt% de oro y 3.17 nm para una carga de 0.05 wt% de oro. De acuerdo a los resultados es posible observar una relación entre el tamaño de grano y la

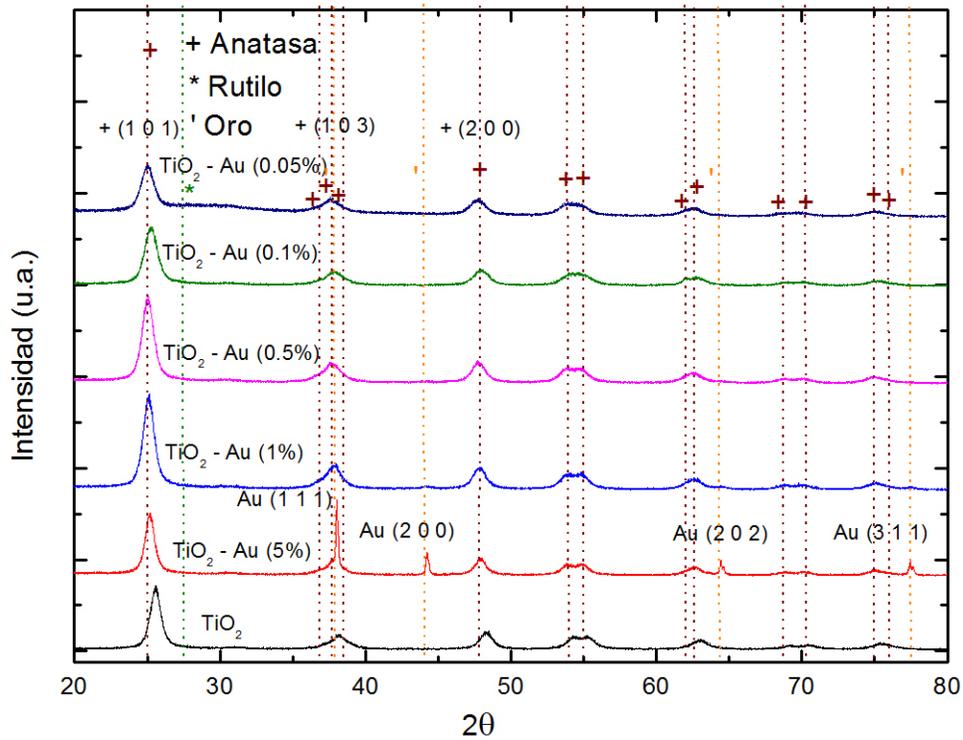


Fig. 4.1: Patrones de difracción de rayos X de los fotocatalizadores  $TiO_2 - Au$  m%.

cantidad del dopante utilizado, para las más bajas concentraciones de oro se obtuvo el menor tamaño de grano ( $3.17\text{ nm}$ ) mientras que para la concentración de 5% de oro se obtuvo un tamaño de  $4.74\text{ nm}$ . Este cambio en el tamaño de grano de los fotocatalizadores es consecuencia del aumento en la proporción de dopante utilizado y a la deposición del mismo sobre la superficie de las nanopartículas o a la inclusión del metal en la red cristalina del dióxido de titanio.

### Parámetro de red

Haciendo uso del método de indexación se calculó el parámetro de red de cada uno de los fotocatalizadores sintetizados para observar si existe alguna influencia del dopante en la red cristalina del dióxido de titanio. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.2 y se comparan con datos reportados para la fase anatasa del dióxido de titanio, al comparar los datos obtenidos experimentalmente se observa

**Tabla 4.1:** Tamaño de grano.

Fotocatalizador	Tamaño de grano (nm)
$TiO_2 - Au$ 5 %	4.74
$TiO_2 - Au$ 1 %	4.10
$TiO_2 - Au$ 0.5 %	3.97
$TiO_2 - Au$ 0.1 %	3.59
$TiO_2 - Au$ 0.05 %	3.17

un leve aumento en el parametro de red, especialmente en el caso del fotocatalizador  $TiO_2 - Au$  0.05 % donde aumentó de 9.51 Å a 10.19 Å, un aumento del 7 %. Este comportamiento puede atribuirse a átomos de oro sustituyendo átomos de titanio en la red cristalina del dióxido de titanio o átomos intersticiales de oro, estos efectos son probables ya que comparando los radios atómicos de oro y titanio (1.46 Å y 1.45 Å respectivamente) observamos una diferencia de 0.68 %.

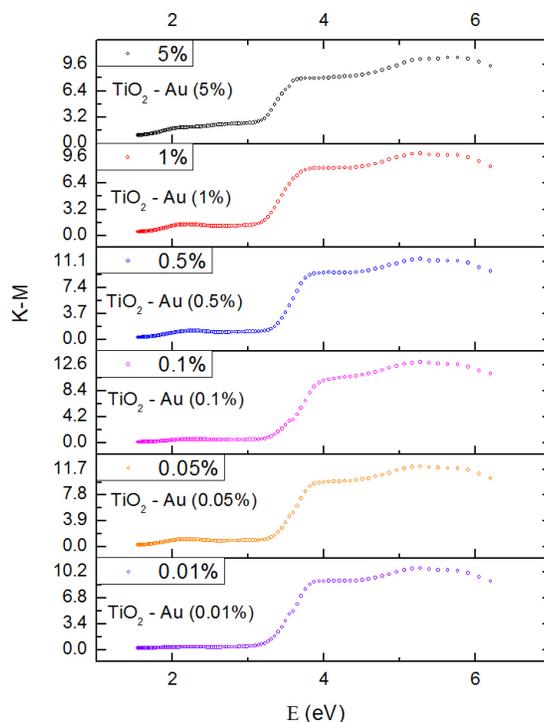
**Tabla 4.2:** Parámetros de red.

Fotocatalizador	a (Å)	c (Å)
$TiO_2$ [30]	3.78	9.52
$TiO_2$ MW	3.78	9.51
$TiO_2 - Au$ 5 %	3.80	9.56
$TiO_2 - Au$ 1 %	3.80	9.74
$TiO_2 - Au$ 0.5 %	3.81	9.67
$TiO_2 - Au$ 0.1 %	3.79	9.28
$TiO_2 - Au$ 0.05 %	3.80	10.19

#### 4.1.2. Medición de energía de banda prohibida

La técnica de reflectancia difusa se utilizó para estudiar la influencia de la carga de metal en la energía de banda prohibida del fotocatalizador. La Fig. 4.2 muestra los gráficos de Tauc obtenido para estimar las energía de banda prohibida por medio del método de Kubelka-Munk [57, 59, 60].

Las energías de banda prohibida estimadas a partir de los gráficos se muestran en la Tabla 4.3, los resultados indican que existe una relación entre la carga de metal en el fotocatalizador y la energía de banda prohibida, se observa que la energía es



**Fig. 4.2:** Gráficos de Tauc utilizando el método Kubelka-Munk para el cálculo de energía de banda prohibida de  $TiO_2 - Au$   $m\%$ .

menor al tener una mayor carga de metal ( $2.98\text{ eV}$  para una carga de  $5\%$ ) y aumenta hasta  $3.2\text{ eV}$  para la menor carga de oro ( $0.05\%$ ).

La disminución de la energía de banda prohibida significa que el fotocatalizador requiere radiación de menor energía para activarse, la menor energía de banda prohibida obtenida fue de  $2.98\text{ eV}$ , que corresponde a una longitud de onda de  $416\text{ nm}$  aproximadamente, esta longitud de onda se encuentra en el rango visible del espectro electromagnético por lo que puede ser posible que los fotocatalizadores sean activos bajo luz visible.

**Tabla 4.3:** Energía de banda prohibida.

Fotocatalizador	Energía de banda prohibida (eV)
$TiO_2 - Au$ 5%	2.98
$TiO_2 - Au$ 1%	3.05
$TiO_2 - Au$ 0.5%	3.23
$TiO_2 - Au$ 0.1%	3.24
$TiO_2 - Au$ 0.05%	3.19

### 4.1.3. BET

En la Tabla 4.4 se muestra la distribución de área superficial, volumen de poro y diámetro de poro para las muestras sintetizadas  $TiO_2 - Au$  5% y  $TiO_2 - Au$  1%, se obtuvieron valores de área superficial de  $114.8 \text{ m}^2/g$  y  $147.9 \text{ m}^2/g$ , un volumen de poro de  $0.178 \text{ cm}^3/g$  y  $0.464 \text{ cm}^3/g$  y un diámetro de poro de  $6.522 \text{ nm}$  y  $6.527 \text{ nm}$  respectivamente. Es importante notar que en el caso del fotocatalizador  $TiO_2 - Au$  1% se obtuvo un área superficial aproximadamente tres veces mayor al área del dióxido de titanio comercial Degussa P25, está diferencia implica que en el dióxido de titanio sintetizado existe una mayor área de contacto entre las moléculas y los sitios activos del fotocatalizador para llevar a cabo la degradación del rojo de metilo.

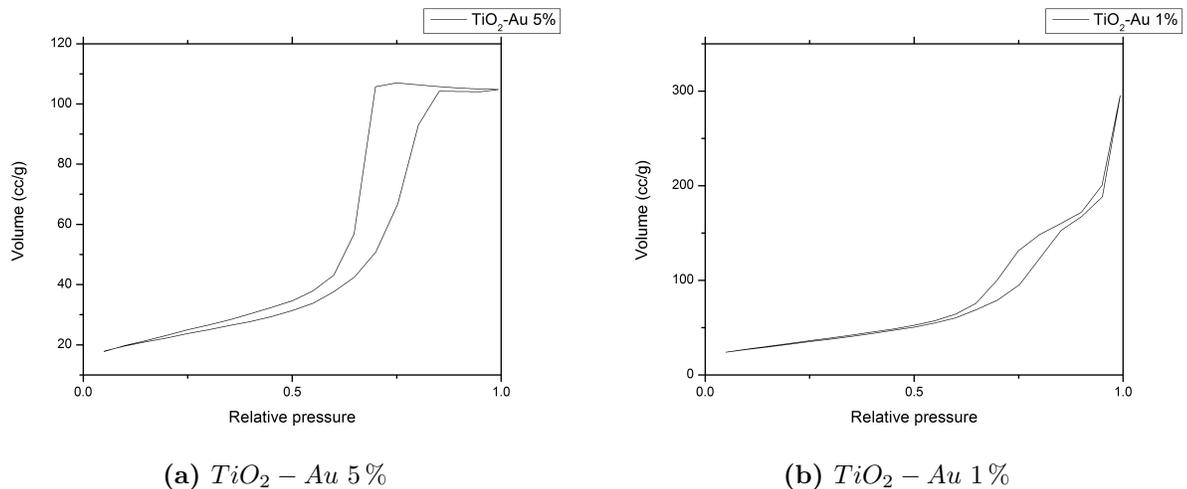
**Tabla 4.4:** Distribución de área superficial (AS), diámetro de poro (DP) y volumen de poro (VP) de nanopartículas de  $TiO_2 - Au$  m%.

	AS ( $\text{m}^2/g$ )	VP ( $\text{cm}^3/g$ )	DP ( $\text{nm}$ )
$TiO_2 - Au$ 5%	114.8	0.178	6.522
$TiO_2 - Au$ 1%	147.9	0.464	6.527
$TiO_2$	49	-	-
$TiO_2$ P25 [61, 62]	$\approx 50$	-	-

En la Fig. 4.3 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, éstas curvas son típicamente de tipo IV demostrando la presencia de estructuras mesoporosas de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [63].

### 4.1.4. Espectroscopía Raman

Los patrones de espectroscopia Raman se utilizaron para corroborar las fases cristalinas obtenidas en los fotocatalizadores. Al igual que en los difractogramas, se



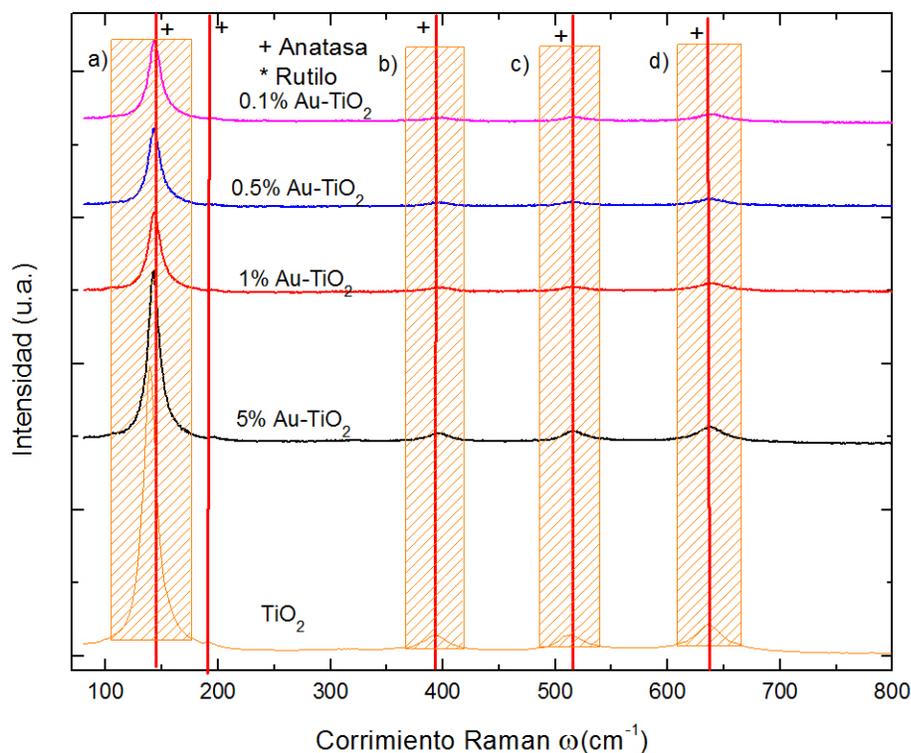
**Fig. 4.3:** Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno  $TiO_2 - Au$  m%.

observaron señales características de la fase anatasa.

Para la anatasa, los modos vibracionales características están localizados en  $144\text{ cm}^{-1}$ ,  $197\text{ cm}^{-1}$ ,  $399\text{ cm}^{-1}$ ,  $515\text{ cm}^{-1}$  y  $639\text{ cm}^{-1}$ . Para rutilo, existen cuatro modos vibracionales en  $143\text{ cm}^{-1}$ ,  $235\text{ cm}^{-1}$ ,  $447\text{ cm}^{-1}$ , y  $612\text{ cm}^{-1}$  y una banda ancha en  $826\text{ cm}^{-1}$ . Por último, la fase cristalina broquita tiene 36 modos vibracionales, algunos de ellos localizados en  $132\text{ cm}^{-1}$ ,  $138\text{ cm}^{-1}$ ,  $152\text{ cm}^{-1}$ ,  $197\text{ cm}^{-1}$ ,  $212\text{ cm}^{-1}$ ,  $245\text{ cm}^{-1}$ ,  $278\text{ cm}^{-1}$ ,  $325\text{ cm}^{-1}$ ,  $370\text{ cm}^{-1}$ ,  $406\text{ cm}^{-1}$ ,  $457\text{ cm}^{-1}$ ,  $500\text{ cm}^{-1}$ ,  $550\text{ cm}^{-1}$ ,  $587\text{ cm}^{-1}$  y  $630\text{ cm}^{-1}$ . El modo vibracional de mayor intensidad para anatasa está localizado en  $144\text{ cm}^{-1}$ , y el más débil para rutilo en  $143\text{ cm}^{-1}$  [22, 64].

La Fig. 4.4 muestra el espectro Raman obtenido para las muestras sintetizadas con diferentes cargas de oro. Para simplificar la identificación de los modos vibracionales, el espectro fue colocado con unidades arbitrarias en el eje vertical. Las muestras muestran modos vibracionales característicos de la fase cristalina anatasa en  $144\text{ cm}^{-1}$ ,  $197\text{ cm}^{-1}$ ,  $399\text{ cm}^{-1}$ ,  $515\text{ cm}^{-1}$  y  $639\text{ cm}^{-1}$ , para la fase rutilo se detectó un ligero modo vibracional en  $612\text{ cm}^{-1}$  y no se detectaron modos vibracionales característicos de la fase broquita.

Puede apreciarse en la Fig. 4.4 que existe un corrimiento en los modos vibracionales característicos del  $TiO_2$  y que varía con la carga de dopante utilizada en cada caso, la zona seleccionada corresponde a los modos vibracionales principales, fueron



**Fig. 4.4:** Patrones de espectroscopia Raman para los fotocatalizadores  $TiO_2-Au$   $m\%$ .

etiquetados a), b), c) y d) respectivamente y ampliados para apreciar de una mejor manera el corrimiento en las Fig. 4.5a - 4.5d.

En la Fig. 4.5a se puede apreciar el modo vibracional correspondiente a  $144\text{ cm}^{-1}$  ampliado, podemos apreciar que comparados con el  $TiO_2$  sin dopante, los fotocatalizadores presentan un desplazamiento en la señal obtenida, este corrimiento se presenta en menor medida para el catalizador  $TiO_2 - Au$  5%, mientras que se puede observar un desplazamiento mayor cuando se trata del fotocatalizador  $TiO_2 - Au$  0.1%, este desplazamiento en la señal de los modos vibracionales se puede atribuir al efecto del dopante en la red cristalina del dióxido de titanio [65, 66].

En la Fig. 4.5b se observa el mismo patron de desplazamiento del modo vibracional correspondiente a  $399\text{ cm}^{-1}$ , en este caso, la señal obtenida de los fotocatalizadores dopados con oro es más baja, por lo que sólo se aprecia un único desplazamiento en la señal, de igual manera este desplazamiento es más apreciable con la concentra-

ción más baja de oro.

El modo vibracional en  $515\text{ cm}^{-1}$  ampliado en la Fig. 4.5c presenta también un desplazamiento que aumenta al disminuir la concentración del dopante en el fotocatalizador, el primer desplazamiento se observa para el fotocatalizador  $TiO_2 - Au$  5%, el mayor desplazamiento de la señal de éste modo vibracional se obtiene con el fotocatalizador con la menor concentración de oro de 0.1% teniendo un máximo en  $518\text{ cm}^{-1}$ . Por último el modo vibracional en  $639\text{ cm}^{-1}$  mostrado en la Fig. 4.5d, sólo fue posible apreciar un único desplazamiento obtenido también para el fotocatalizador  $TiO_2 - Au$  0.1%.

#### 4.1.5. Morfología del fotocatalizador

##### Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

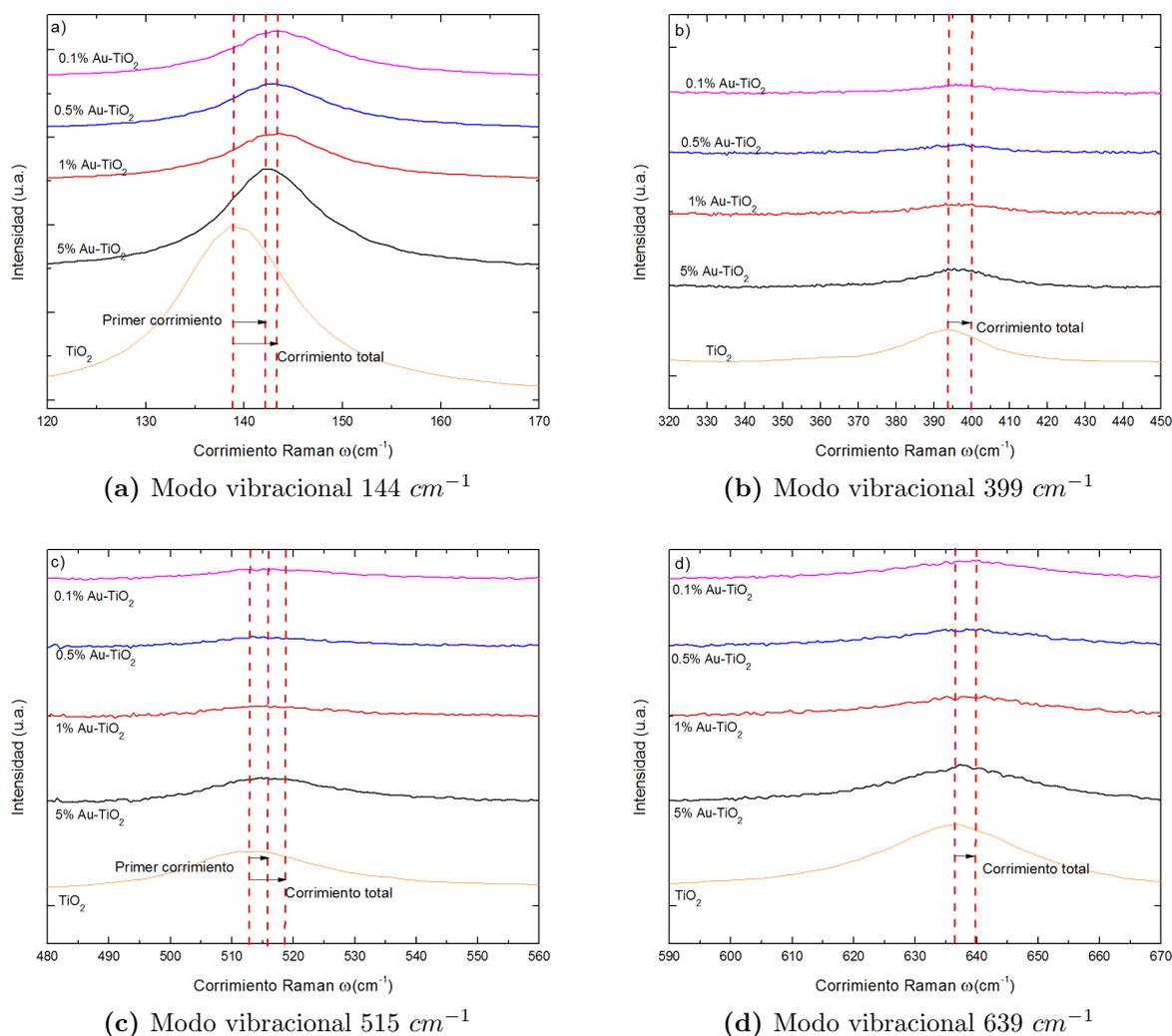
Para conocer la morfología y el tamaño de las partículas sintetizadas de dióxido de titanio dopado con oro se realizó el análisis de TEM, mostrado en la Fig. 4.6, se observa que el fotocatalizador sintetizado presenta una morfología esférica y un tamaño medio de  $10.6\text{ nm}$ . En la Fig. 4.6a se puede observar un poco de aglomeración entre las partículas de dióxido de titanio así como un tamaño de partícula uniforme.

##### Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se realizó análisis de SEM del fotocatalizador  $TiO_2 - Au$  1% para observar la morfología obtenida, en la Fig. 4.7 se muestra la micrografía de SEM obtenida, se observa que el fotocatalizador presenta una morfología esférica con un tamaño uniforme de partícula. Se observa que el material se conforma de aglomerados distribuidos homogénea en toda la superficie.

#### 4.1.6. Análisis elemental

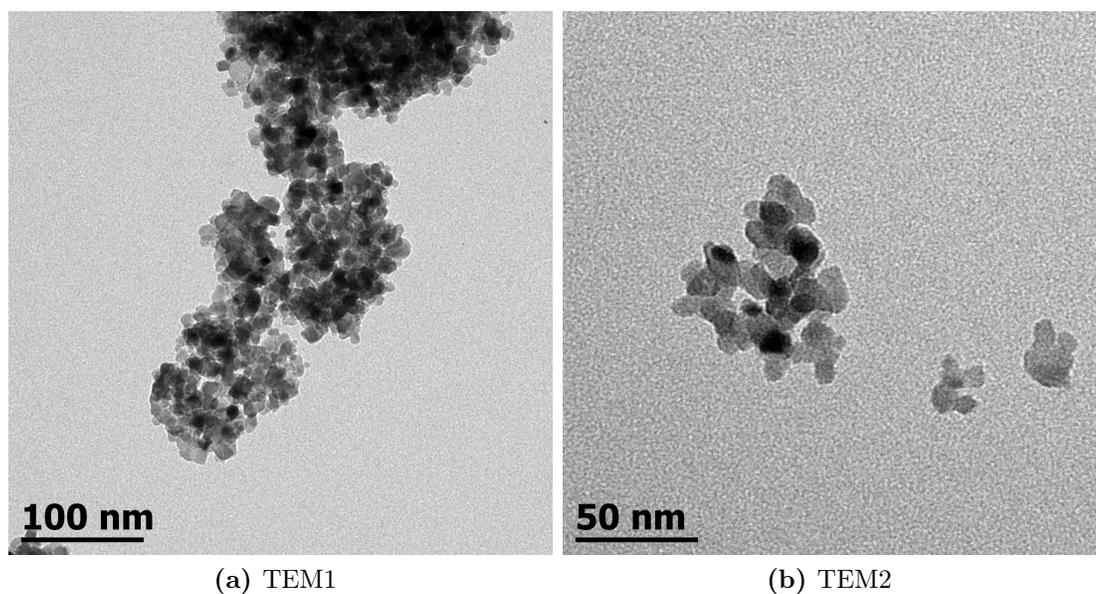
Se realizó un análisis elemental de fotocatalizador  $TiO_2 - Au$  1%, así como un mapeo para observar donde se encuentra cada elemento dentro del material. En la Fig. 4.8a se observa el área designada para realizar el mapeo elemental en la micrografía, mientras que en las Fig. 4.8b a 4.8d se muestra el código de colores utilizado para identificar cada elemento, la Fig. 4.8b muestra los espacios ocupados



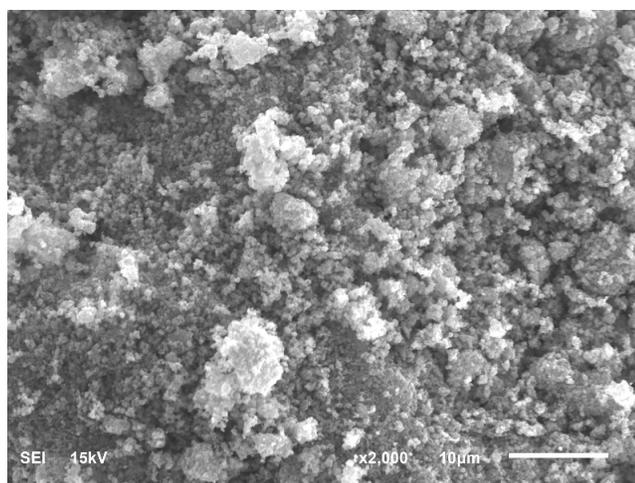
**Fig. 4.5:** Modos vibracionales ampliados del espectro Raman.

por el oxígeno en el material de color azul, en la Fig. 4.8c se observa el titanio de color rojo y por último en la Fig. 4.8d se observa el oro con el color verde. El mapeo elemental obtenido a través de ésta técnica se observa en la Fig. 4.9, donde podemos observar que el oro está dispersado de manera homogénea en la superficie del material y no se observan puntos de altas concentraciones.

En la Fig. 4.9b se observa la señal obtenida para cada elemento contenido en la muestra, obteniéndose un contenido de oro del  $0.48 \text{ wt. } \%$ , el resultado del contenido de oro fue menor del calculado nominalmente de  $1 \text{ wt. } \%$ , las diferencias entre oro



**Fig. 4.6:** Microscopía electrónica de transmisión (TEM) del fotocatalizador  $TiO_2 - Au$  1%.



**Fig. 4.7:** Micrografía de SEM para el fotocatalizadores  $TiO_2 - Au$  1%.

calculado nominalmente y el real puede deberse al proceso de síntesis ya que no se garantiza que todo el oro contenido en la solución va a enlazarse o a depositarse sobre la superficie del  $TiO_2$ .

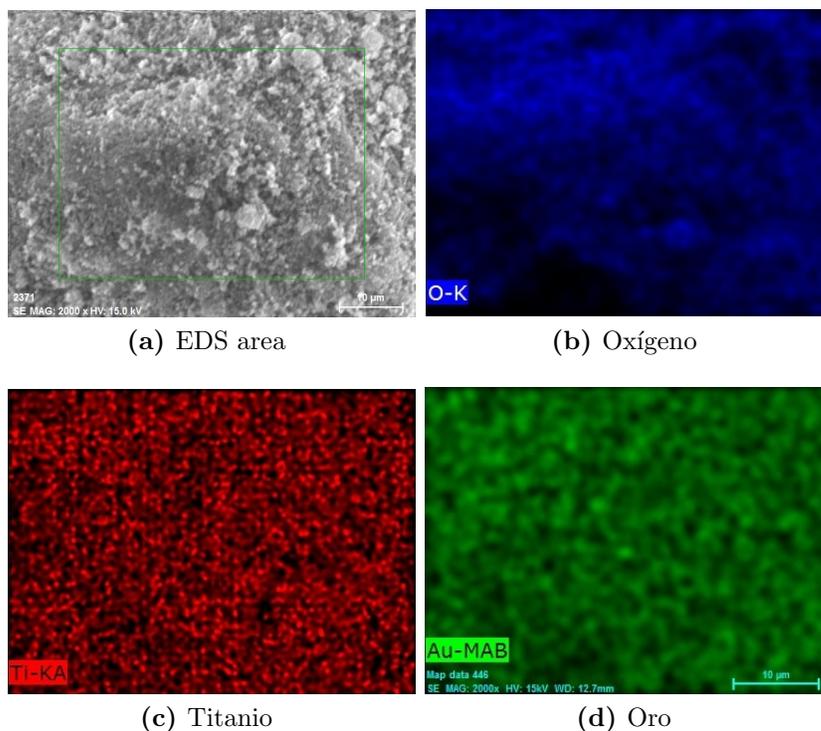
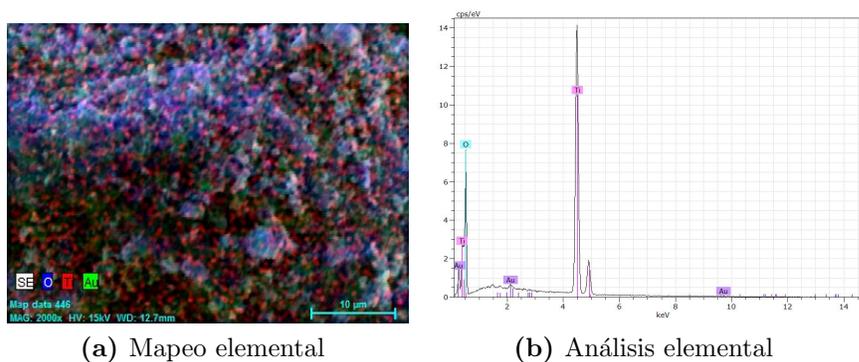


Fig. 4.8: Código de colores utilizado para el mapeo elemental.

Fig. 4.9: Mapeo elemental del fotocatalizador  $TiO_2 - Au$  1%.

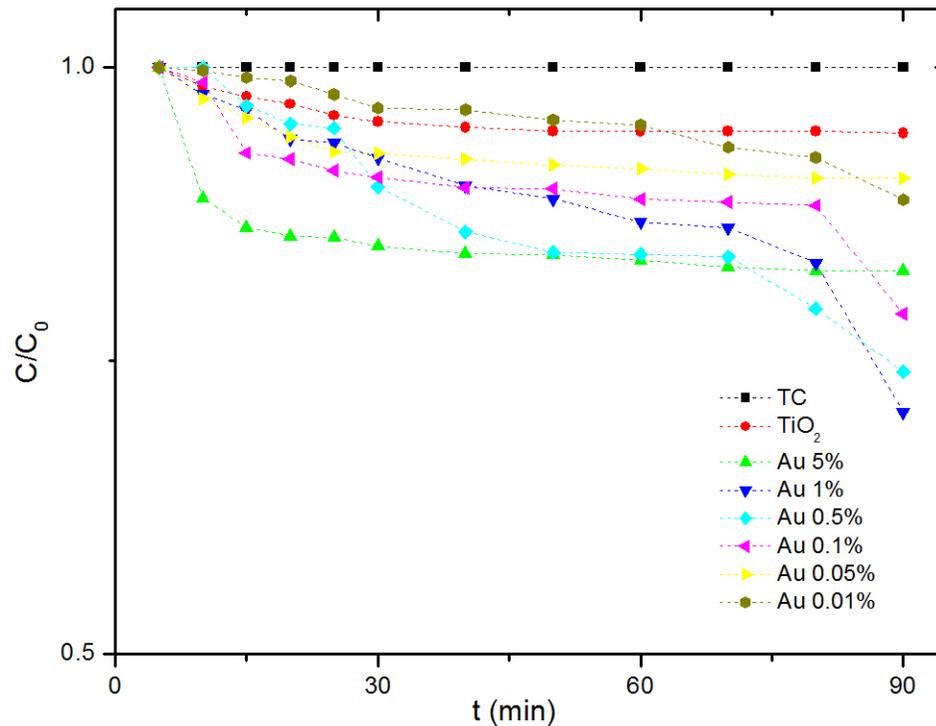
## 4.2. Evaluación de la capacidad fotocatalítica

Como se mencionó en el Sección 3.2, se realizó una serie de experimentos variando el tipo de fotocatalizador utilizado soportado en una tela de carbón utilizando una

concentración inicial de rojo de metilo de 30 ppm. Se tomaron alícuotas cada cierto tiempo para medirse mediante UV-Vis y obtener los perfiles de concentración para la reacción.

Se probaron seis fotocatalizadores de dióxido de titanio dopados con oro así como el dióxido de titanio comercial Degussa P25 y la tela de carbón sin fotocatalizador para observar si existe alguna aportación a la reacción por la presencia de ésta. Los resultados de esta serie de experimentos se muestran a continuación.

#### 4.2.1. Proceso fotocatalítico con iluminación UV

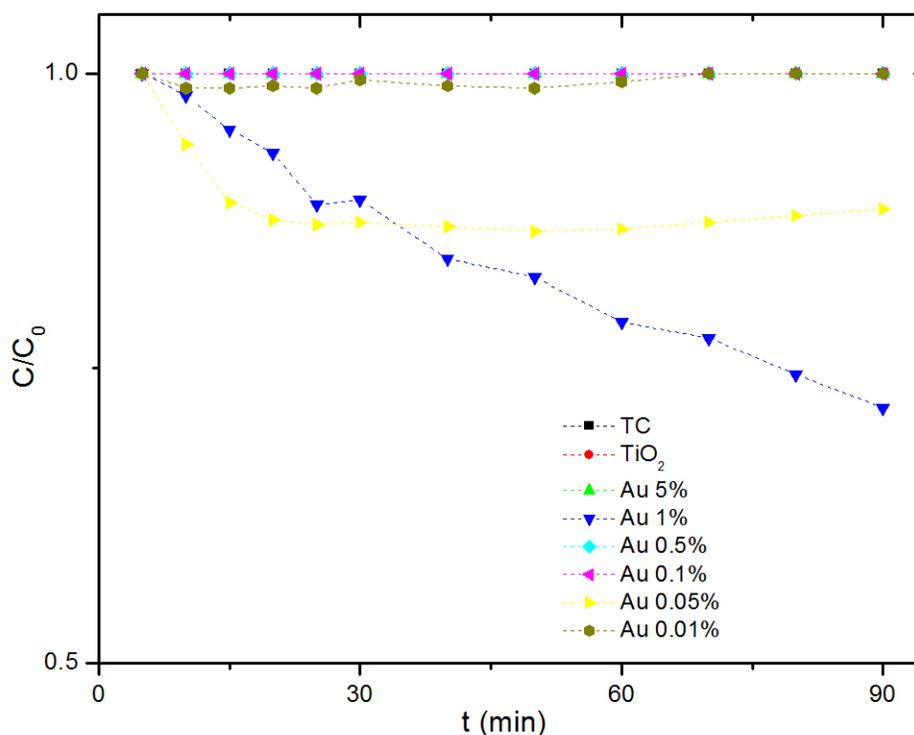


**Fig. 4.10:** Perfiles de concentración para la degradación de rojo de metilo con el proceso fotocatalítico-UV.

En la Fig. 4.10 se observan los perfiles de concentración obtenidos mediante UV-Vis para la degradación de rojo de metilo, en el gráfico podemos observar que la máxima remoción del contaminante fue del 30% para el fotocatalizador con una

carga de oro del 1 % seguido por el 0.5 % con una remoción de aproximadamente 26 % en un tiempo de reacción de 90 *min*. Comparados con el dióxido de titanio comercial Degussa P25 (7 % de remoción), se tiene una mejora de varios puntos porcentuales en la degradación del rojo de metilo, ésta mejoría se atribuye al dopado metálico con oro, que puede estar actuando como trampa de electrones disminuyendo el efecto de recombinación de cargas además, de acuerdo a su valor de band gap requiere una menor energía para activarse. Es importante resaltar que la tela de carbón no tiene aportación alguna en el proceso fotocatalítico ya que no se obtuvo remoción alguna del colorante en este proceso.

#### 4.2.2. Proceso fotocatalítico con iluminación solar



**Fig. 4.11:** Perfiles de concentración para la degradación de rojo de metilo con el proceso fotocatalítico-SOLAR.

Los resultados de las pruebas indican que los fotocatalizadores sintetizados por

el método se sol-gel asistido por microondas y dopados con oro (1 %, 0.05 % *wt.*) son fotoactivos bajo luz visible y que tienen un rendimiento bastante similar al obtenido irradiando únicamente con luz UV. En la Fig. 4.11 se observan los perfiles de concentración para la reacción de degradación de rojo de metilo, la mayor remoción del contaminante fue del 30 % y se obtuvo con el fotocatalizador con una carga de oro de 1 % en un tiempo de reacción de 90 *min.*

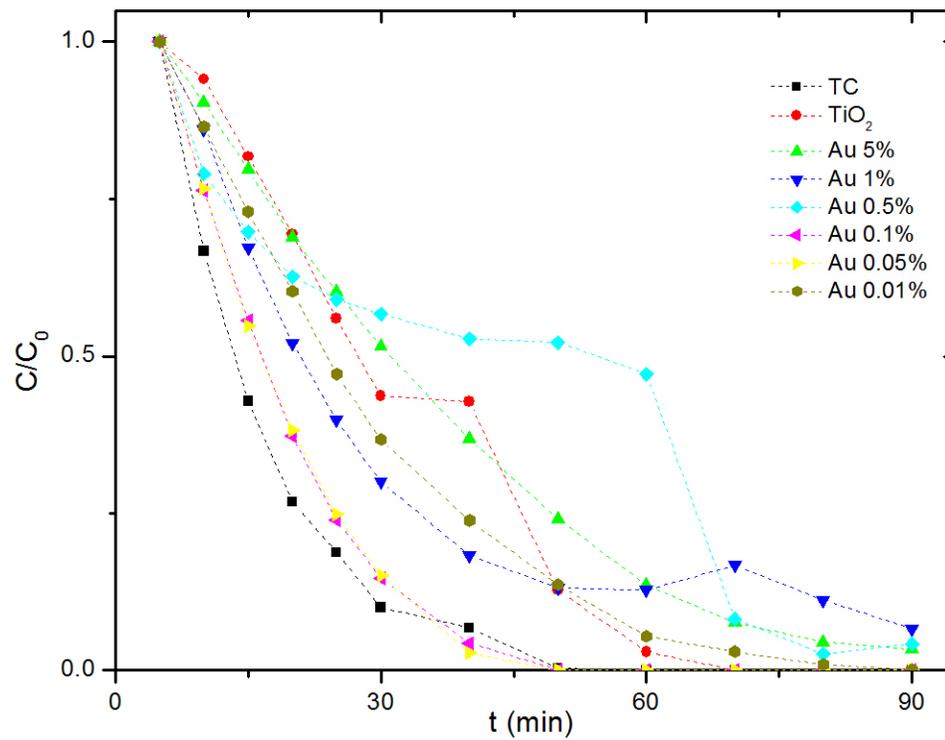
En el proceso fotocatalítico solar se observa que el dióxido de titanio comercial no presentó actividad fotocatalítica y por lo tanto no hubo degradación del contaminante. Igualmente en este proceso la tela de carbón no contribuyó activamente a la degradación de rojo de metilo.

### 4.2.3. Proceso de electrooxidación

En este caso se aplicó una corriente eléctrica de 0.01 *A* utilizando como ánodo la tela de carbón con el depósito de fotocatalizador y como cátodo una punta de grafito. Estos experimentos se llevaron a cabo en una caja oscura para evitar una contribución extra en la degradación.

Como se observa en la Fig. 4.12, fue posible obtener una remoción total del contaminante con el fotocatalizador  $TiO_2 - Au$  0.05 % en un tiempo de reacción de 50 *min.*, el fotocatalizador  $TiO_2 - Au$  0.1 % y la tela de carbón obtuvieron una remoción total del contaminante en un tiempo de 60 *min.* En este caso el fotocatalizador  $TiO_2 - Au$  1 % obtuvo una remoción máxima del 94 % para un tiempo de reacción de 90 *min.*

De acuerdo a los resultados el dióxido de titanio comercial obtuvo una remoción total del colorante en un tiempo de reacción de 70 *min.*, una diferencia de 20 *min.* con respecto al fotocatalizador dopado con oro que obtuvo la remoción más rápida. Los resultados son los esperados ya que al agregar una corriente eléctrica se tiene una mayor disponibilidad de electrones para iniciar las reacciones de degradación, además al agregar un metal como dopante se pueden retener los electrones por más tiempo evitando recombinación y aumentado su capacidad catalítica.

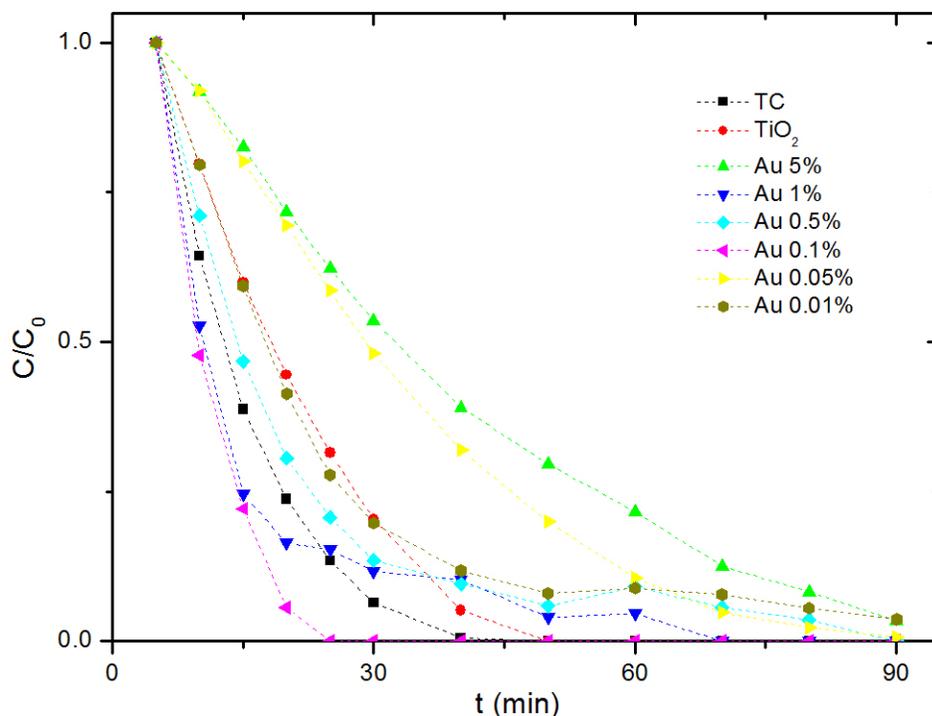


**Fig. 4.12:** Perfiles de concentración para la degradación de rojo de metilo con el proceso de electrooxidación.

#### 4.2.4. Proceso fotoelectrocatalítico con iluminación UV

Para este proceso se realizó la combinación del proceso fotocatalítico con iluminación UV y el proceso de electrooxidación aplicando una corriente eléctrica de 0.01 A e iluminando con lámparas UV.

De acuerdo a los perfiles de concentración obtenidos para este proceso mostrados en la Fig. 4.13, se observa el aumento drástico en la remoción del contaminante además de que el tiempo requerido para obtener una remoción total disminuyó a 25 min para el fotocatalizador  $TiO_2 - Au$  0.01 %. El dióxido de titanio comercial y la tela de carbón obtuvieron una remoción total del rojo de metilo en un tiempo de 50 min, mientras que a este mismo tiempo el fotocatalizador  $TiO_2 - Au$  1 % obtuvo una remoción del 94 % y una remoción total a los 70 min de reacción. El resto de los fotocatalizadores no logró obtener una remoción total del contaminante en el tiempo



**Fig. 4.13:** Perfiles de concentración para la degradación de rojo de metilo con el proceso fotoelectrocatalítico-UV.

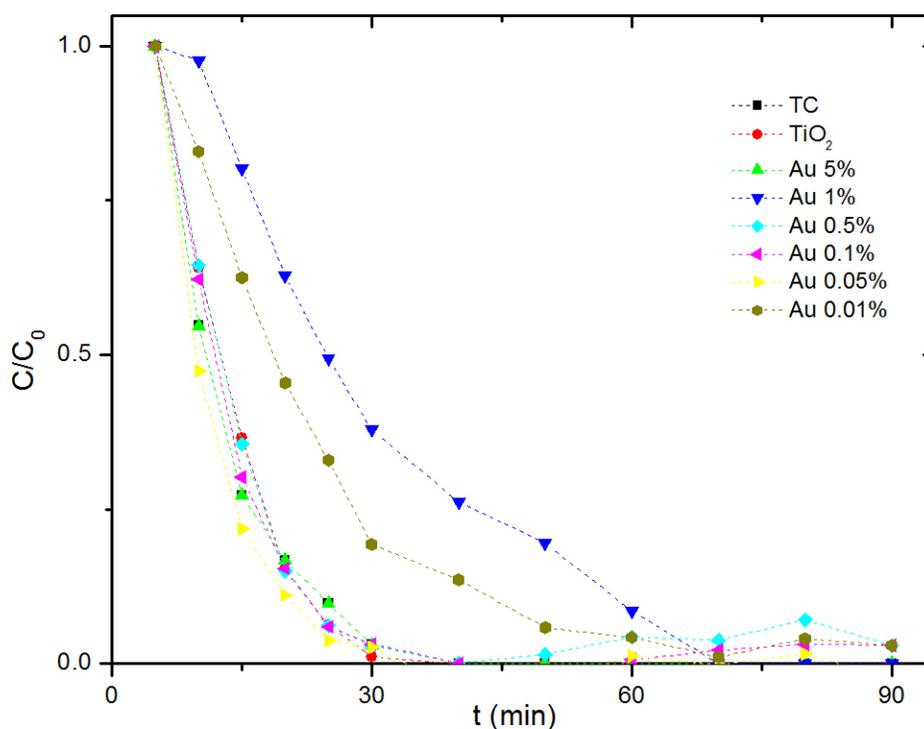
establecido para el experimento.

Los resultados son favorables y es posible observar que el cumplimiento de dos procesos de oxidación avanzada disminuye el tiempo en el cual es posible obtener la remoción de rojo de metilo.

#### 4.2.5. Proceso fotoelectrocatalítico con iluminación solar

Para el proceso solar únicamente se modificó la fuente de irradiación, se iluminó con luz solar por 90 *min* y se aplicó una corriente eléctrica de 0.01 *A* con una concentración inicial de 30 *ppm* de rojo de metilo.

Los resultados de la Fig. 4.14 indican que la remoción total del rojo de metilo ocurre a los 30 *min* de reacción, siendo el catalizador *TiO*<sub>2</sub> – Au 0.05% el más rápido. Para este proceso tanto la tela de carbón como el dióxido de titanio comercial



**Fig. 4.14:** Perfiles de concentración para la degradación de rojo de metilo con el proceso fotoelectrocatalítico-SOLAR.

tuvieron una remoción completa de rojo de metilo en un tiempo de reacción de 40 *min*, al igual que el fotocatalizador  $TiO_2 - Au 5\%$ . EL fotocatalizador  $TiO_2 - Au 1\%$  obtuvo una remoción completa del contaminante a los 70 *min* de reacción.

Es importante la mejora en el proceso de remoción del contaminante al combinar dos procesos de oxidación avanzada, ya que para el proceso fotocatalítico solar no se obtuvo una remoción total del contaminante mientras que para el proceso de electrooxidación sin iluminación la remoción total se obtuvo a los 40 *min* de reacción.

De acuerdo a las pruebas realizadas utilizando todos los fotocatalizadores sintetizados, el fotocatalizador que obtuvo una remoción de contaminante favorable y que además fue fotoactivo bajo radiación solar fue  $TiO_2 - Au 1\%$ , aunque no siempre fue el fotocatalizador con los mejores resultados, fue el único que consiguió remoción de colorante en todas las condiciones propuestas de trabajo, por consiguiente se prosiguió a trabajar utilizando únicamente este fotocatalizador para las siguientes

pruebas de degradación de rojo de metilo.

### 4.3. Degradación de rojo de metilo a diferentes concentraciones

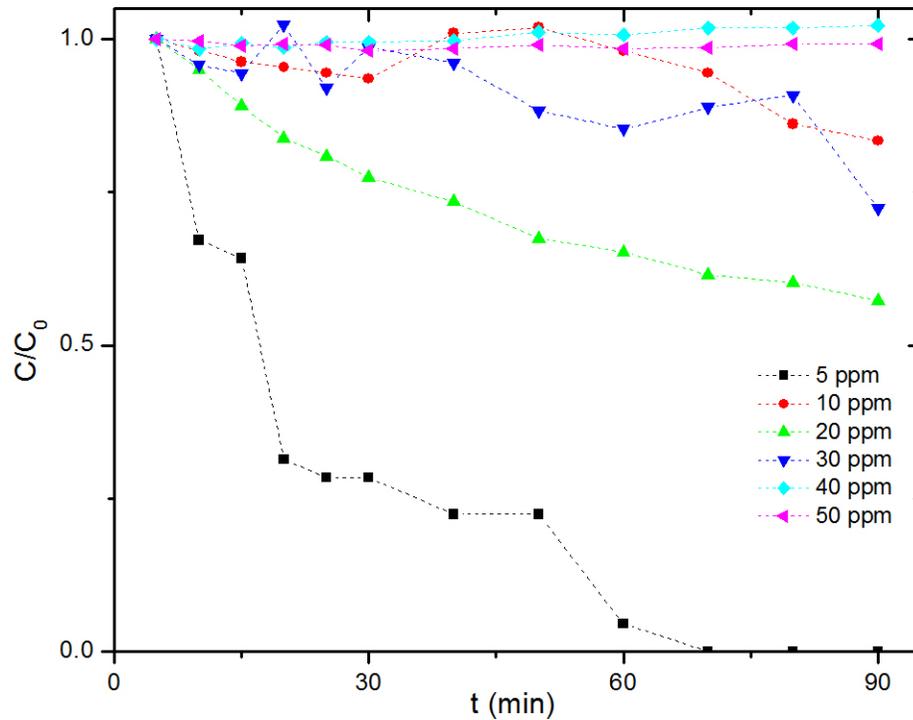
Como se mencionó en la sección 4.2, una vez realizados los experimentos utilizando todos los fotocatalizadores, se seleccionó el fotocatalizador que presentara la mejor actividad fotocatalítica, siendo éste el fotocatalizador  $TiO_2 - Au$  1%. Para trabajar con los siguientes experimentos, se utilizaron seis concentraciones diferentes de rojo de metilo (5 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm y 50 ppm) en los cinco procesos diferentes de oxidación avanzada para la degradación del contaminante. Se tomaron las alícuotas correspondientes y se analizaron con UV-vis para obtener los perfiles de concentración para la degradación de rojo de metilo. Los resultados de esta serie de experimentos se muestra a continuación.

#### 4.3.1. Proceso fotocatalítico con iluminación UV

Como se observa en la Fig. 4.15, los perfiles de concentración obtenidos por UV-vis indican que fue posible obtener una remoción total de rojo de metilo para una concentración de 5 ppm a los 70 min de reacción, seguido de una remoción del 53% para una concentración de 20 ppm en un tiempo de 90 min de reacción. Al utilizar la mayor concentración de rojo de metilo (50 ppm) no se logró obtener ninguna remoción del contaminante pasados los 90 min de reacción establecidos.

#### 4.3.2. Proceso fotocatalítico con iluminación solar

Los perfiles de concentración obtenidos para el proceso fotocatalítico solar están sintetizados en la Fig. 4.16. Los resultados indican que fue posible obtener una remoción total de rojo de metilo a una concentración de 5 ppm en un tiempo de 80 min, además se observa que en este caso para la concentración más alta de 50 ppm se obtuvo una remoción del 12% en 90 min de reacción.



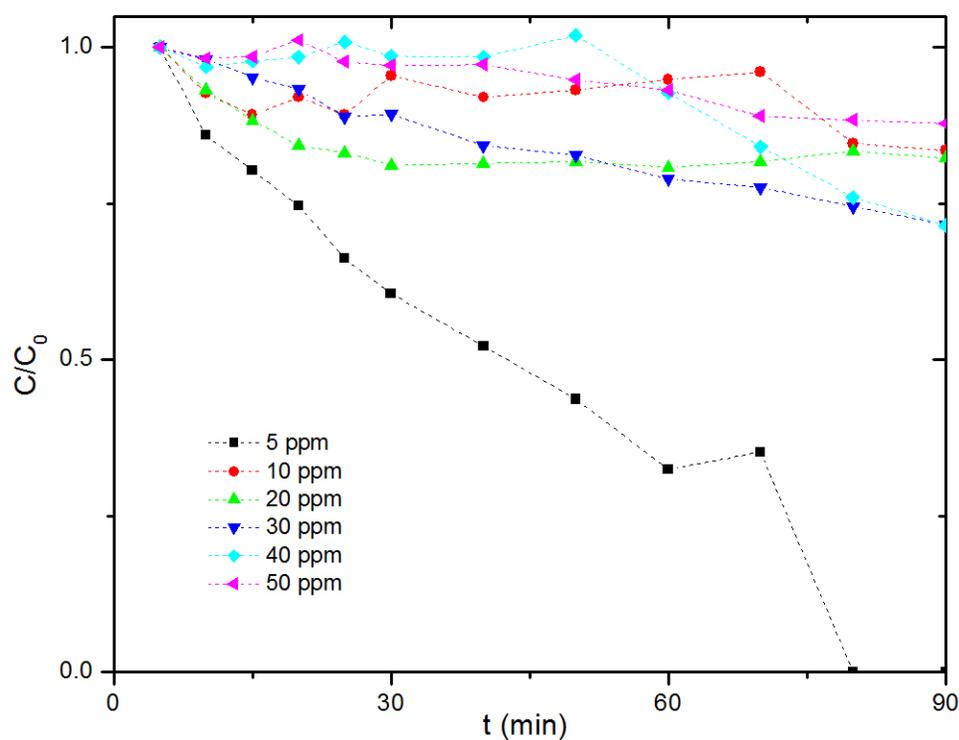
**Fig. 4.15:** Perfiles de concentración para la degradación de rojo de metilo a diferentes concentraciones con el proceso fotocatalítico-UV.

### 4.3.3. Proceso de electro oxidación

De igual forma que en los demás procesos de degradación se obtuvieron los perfiles de concentración de rojo de metilo por medio de UV-Vis variando la concentración de rojo de metilo. La Fig. 4.17 indica que para la concentración más baja de rojo de metilo (5 ppm) la remoción total del contaminante se logró en un tiempo de 20 min seguido de la concentración de 10 ppm con un tiempo de 25 min, en este proceso de degradación, para una concentración de 50 ppm de rojo de metilo se logró una remoción del 98 % en un tiempo de 90 min de reacción.

### 4.3.4. Proceso fotoelectrocatalítico con iluminación UV

Los perfiles de concentración obtenidos por UV-Vis para el proceso fotoelectrocatalítico-UV se muestran en la Fig. 4.18. Los perfiles indican que la acoplación de

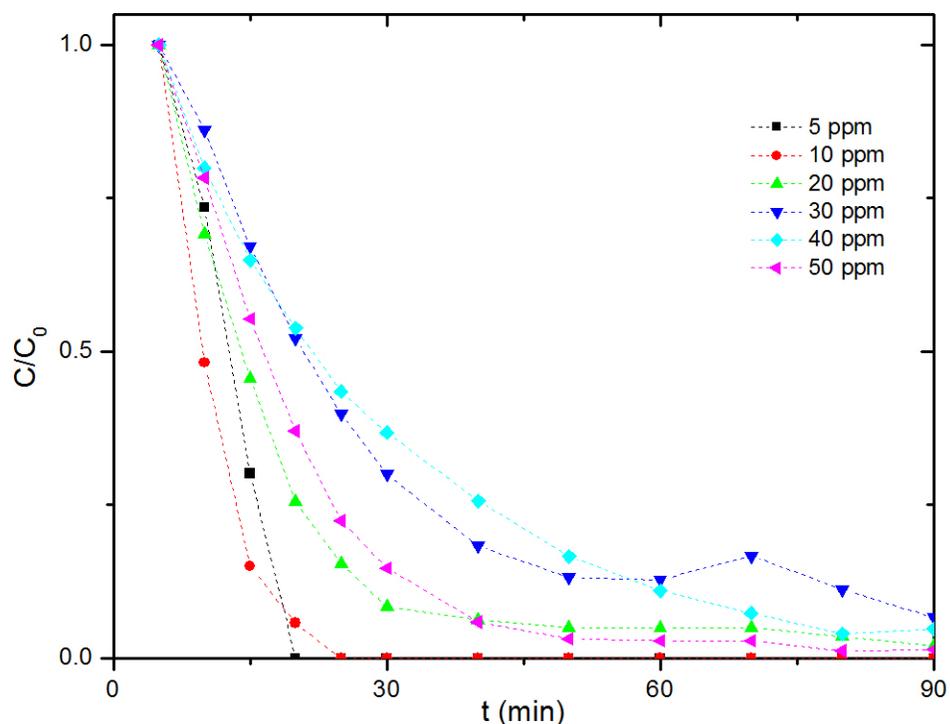


**Fig. 4.16:** Perfiles de concentración para la degradación de rojo de metilo a diferentes concentraciones con el proceso fotocatalítico-SOLAR.

estos procesos acelera la reacción, ya que para una concentración de 5 ppm de rojo de metilo se obtuvo una remoción total del contaminante en un tiempo de 10 min seguido por la concentración de 10 ppm en un tiempo de 15 min, en este caso para una concentración de 50 ppm de rojo de metilo se logró obtener una remoción del 94 % en un tiempo de 90 min de reacción.

#### 4.3.5. Proceso fotoelectrocatalítico con iluminación solar

De acuerdo a los perfiles de concentración mostrados en la Fig. 4.19, la remoción total de rojo de metilo con una concentración de 5 ppm se alcanzó a los 20 min de reacción seguido por las concentraciones de 20 ppm a un tiempo de 40 min. Con este proceso se obtuvo una remoción de 96 % con una concentración de 50 ppm de rojo de metilo en un tiempo de 90 min de reacción.



**Fig. 4.17:** Perfiles de concentración para la degradación de rojo de metilo a diferentes concentraciones con el proceso de electro oxidación.

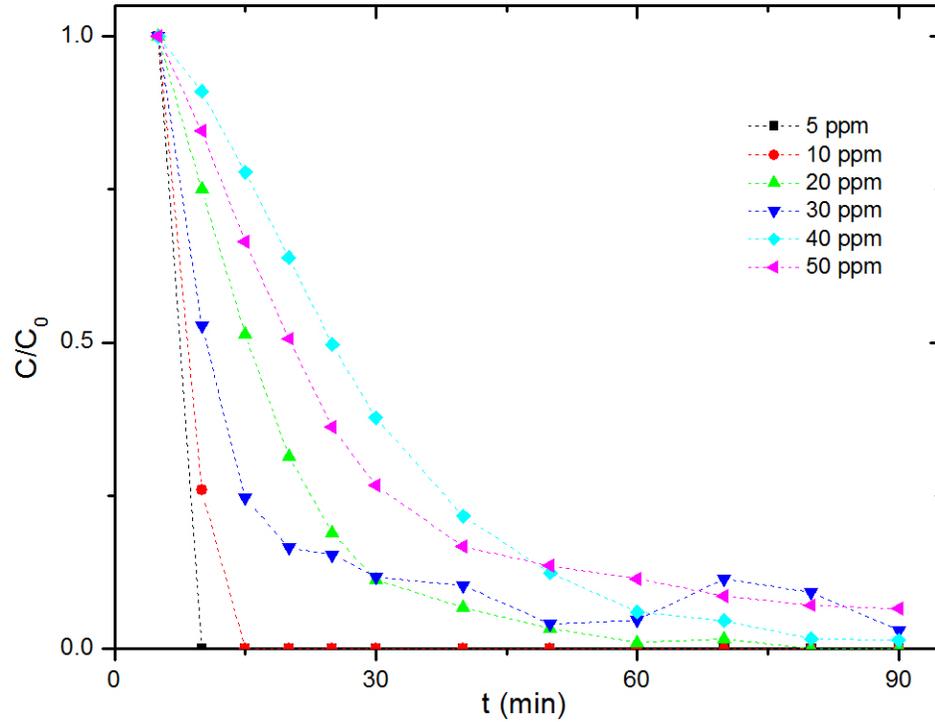
#### 4.4. Modelado cinético de pseudo primer orden

Una vez que se dispone de resultados, expresados como perfiles de concentración, en un rango amplio de concentraciones iniciales, lo deseable es proponer un modelo cinético y ajustarlo a los datos experimentales para estimar los parámetros cinéticos.

Se utilizó un modelo cinético de pseudo primer orden para calcular la constante de velocidad para cada uno de los procesos de degradación con cada uno de los diferentes fotocatalizadores utilizados. La relación entre la concentración de rojo de metilo ( $[MR]$ ) y el tiempo de reacción ( $t$ ) puede ser expresada de la siguiente manera (ecuación (4.1)):

$$\ln \left( \frac{[MR]_t}{[MR]_o} \right) = -k_{obs}t \quad (4.1)$$

donde  $k_{obs}$  es la constante de velocidad de pseudo primer orden.



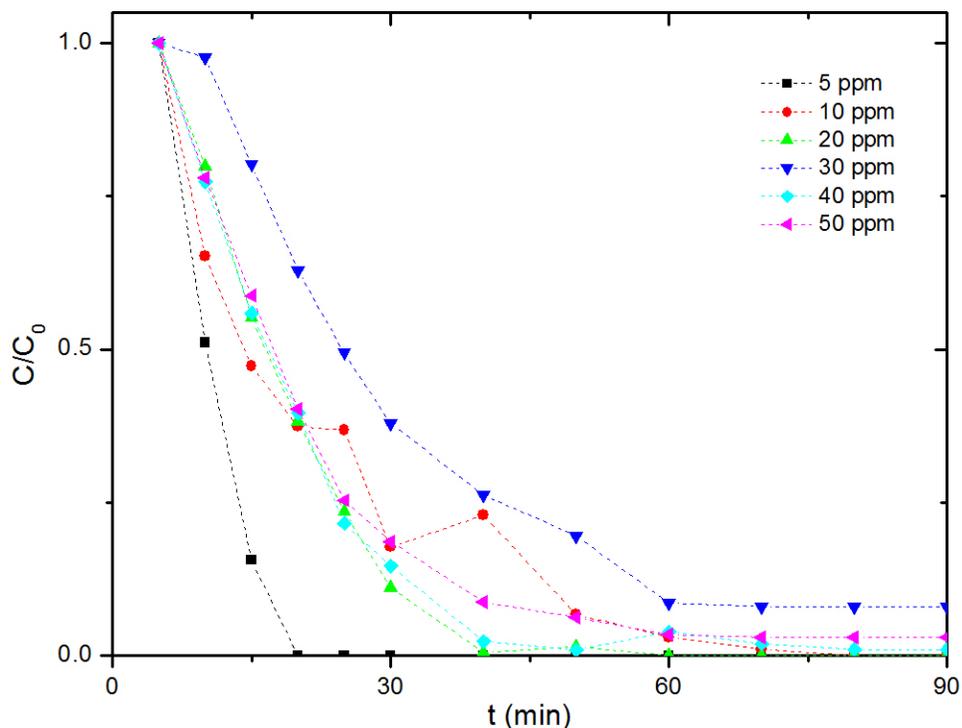
**Fig. 4.18:** Perfiles de concentración para la degradación de rojo de metilo a diferentes concentraciones con el proceso fotoelectrocatalítico-UV.

Para evaluar el efecto de la concentración inicial del colorante en la cinética de degradación, se probaron las diferentes concentraciones de rojo de metilo (5 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm y 50 ppm) mencionadas en la serie de experimentos realizados.

Esto puede ser explicado utilizando el modelo de Langmuir-Hinshelwood [67, 68]. De acuerdo a este modelo, la relación entre la velocidad de degradación ( $r$ ) y la concentración de colorante ( $[MR]$ ) puede ser expresada de acuerdo a las ecuaciones (4.2) y (4.3):

$$r = k_c \frac{K_{MR}[MR]}{1 + K_{MR}[MR]_o} = k_{obs}[MR] \quad (4.2)$$

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_c K_{MR}} + \frac{[MR]_o}{k_c} \quad (4.3)$$



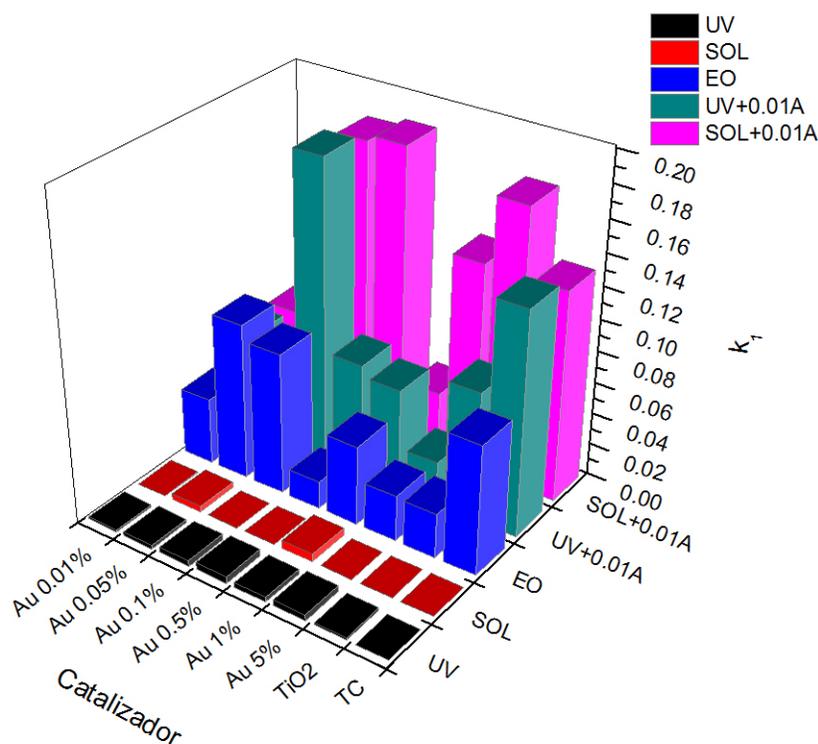
**Fig. 4.19:** Perfiles de concentración para la degradación de rojo de metilo a diferentes concentraciones con el proceso fotoelectrocatalítico-SOLAR.

donde  $K_{MR}$  es la constante de equilibrio de adsorción de Langmuir-Hinshelwood,  $k_c$  es la constante de velocidad en la superficie del catalizador y  $k_{obs}$  es la constante de velocidad de pseudo primer orden.

Los valores de las constantes de velocidad de pseudo primer orden obtenidos para cada uno de los procesos con cada uno de los fotocatalizadores se encuentran sintetizados en la Tabla 4.5, para una mejor apreciación de los valores de las constantes, se graficaron en un histograma mostrado en la Fig. 4.20.

Los resultados indican que para el proceso fotocatalítico-UV el fotocatalizador  $TiO_2 - Au$  0.5 % obtuvo el mayor valor de constante de velocidad, lo que se traduce en una mayor velocidad de degradación del colorante. Con valores muy cercanos se encuentran los fotocatalizadores  $TiO_2 - Au$  1 % y  $TiO_2 - Au$  0.1 % con una constante de  $0.0030 s^{-1}$  y  $0.0032 s^{-1}$  respectivamente.

En el proceso fotocatalítico-SOLAR, se observa que los valores de constante



**Fig. 4.20:** Comparación de constantes de velocidad ( $k_{obs}$ ) para los diferentes procesos de degradación.

cinética solo aplican en el caso de tres fotocatalizadores, indicando que sólo éstos son activos bajo luz visible, la constante de velocidad más alta fue de  $0.0050 \text{ s}^{-1}$  utilizando el fotocatalizador  $TiO_2 - Au 1 \%$  seguido de  $0.0036 \text{ s}^{-1}$  para el fotocatalizador  $TiO_2 - Au 0.05 \%$ .

Como se observa en la Fig. 4.20, para el proceso de electrooxidación las constantes de velocidad aumentan de manera considerable, en este proceso la constante de velocidad más alta fue de  $0.0985 \text{ s}^{-1}$  utilizando el fotocatalizador  $TiO_2 - Au 0.05 \%$  seguido de  $0.0890 \text{ s}^{-1}$  con el fotocatalizador  $TiO_2 - Au 0.1 \%$ .

Por último en los procesos fotoelectrocatalíticos observamos los mayores valores de constantes de velocidad, en el caso del proceso iluminado con UV se obtuvo un valor de  $0.1885 \text{ s}^{-1}$  utilizando el fotocatalizador  $TiO_2 - Au 0.1 \%$ , mientras que en el caso con iluminación solar la mayor constante de velocidad fue de  $0.1867 \text{ s}^{-1}$  utilizando el fotocatalizador  $TiO_2 - Au 0.5 \%$ .

**Tabla 4.5:** Constante de velocidad de pseudo primer orden de diferentes procesos de degradación.

Fotocatalizador	Constante de pseudo primer orden $k_{obs}$ ( $s^{-1}$ )				
	UV	SOL	EO	UV+EO	SOL+EO
TC	0	0	0.0808	0.1399	0.1318
$TiO_2$ P25	0.0015	0	0.0281	0.0812	0.1731
$TiO_2 - Au$ 5%	0.0038	0	0.0286	0.0272	0.1318
$TiO_2 - Au$ 1%	0.0030	<b>0.0050</b>	0.0500	0.0639	0.0413
$TiO_2 - Au$ 0.5%	<b>0.0045</b>	0	0.0172	0.0708	<b>0.1867</b>
$TiO_2 - Au$ 0.1%	0.0032	0	0.0890	<b>0.1885</b>	0.1824
$TiO_2 - Au$ 0.05%	0.0023	0.0036	<b>0.0985</b>	0.0329	0.1506
$TiO_2 - Au$ 0.01%	0.0012	0.0001	0.0418	0.0640	0.0611

Siguiendo con el modelo de Langmuir-Hinshelwood, se procedió a calcular la constante de equilibrio de adsorción ( $K_{MR}$ ) y la constante de velocidad en la superficie del catalizador ( $k_c$ ), los valores de las constantes se encuentran sintetizados en la Tabla 4.6. Los valores correspondientes a la constante de velocidad en la superficie del catalizador se interpretan como la rapidez en la que se desorben los subproductos de la reacción de degradación, por lo tanto se busca que el valor de ésta constante sea alto ya que significa una mayor cantidad de sitios activos en el catalizador una vez que el colorante ha reaccionado, en este caso el mayor valor se obtuvo para el proceso de fotoelectrocatalisis solar con un valor de 5.6370, seguido del proceso fotoelectrocatalítico con iluminación UV y electrooxidación con valores de 2.2640 y 3.6271 respectivamente.

**Tabla 4.6:** Constante de velocidad de pseudo primer orden de diferentes procesos de degradación.

Proceso	$k_c$	$K_{MR}$
UV	0.1676	0.6333
SOL	0.1682	0.1833
EO	3.6271	0.0411
UV+EO	2.2640	0.0125
SOL+EO	5.6370	0.0452

En el caso de la constante de equilibrio de adsorción de Langmuir-Hinshelwood se busca un valor pequeño, ya que esto se traduce en una mayor rapidez para adsorber

al contaminante en la superficie del catalizador, esto significa que hay más moléculas de colorante disponibles para llevar a cabo la reacción de degradación. El menor valor de esta constante se obtuvo con el proceso fotoelectrocatalítico con iluminación UV con un valor de 0.0125 seguido del proceso de electro oxidación y fotoelectrocatalítico solar con valores de 0.0411 y 0.0452 respectivamente.

## 4.5. Degradación de rojo de metilo variando el número de pares ánodo-cátodo

Por último se aumentó el volumen de solución de colorante para su degradación a 800 ml y el área geométrica de depósito electroforético a 2 cm<sup>2</sup> y la corriente eléctrica aplicada se aumentó a 0.04 A. Se modificó la cantidad de electrodos y se probó con 1, 2 y 3 pares ánodo-cátodo. Esto utilizando el mismo fotocatalizador *TiO<sub>2</sub> - Au* 1 % y únicamente los procesos fotoelectrocatalíticos con iluminación solar y UV, ya que mostraron los mejores resultados en las evaluaciones previas.

### 4.5.1. Degradación fotoelectrocatalítica con iluminación UV

El proceso de degradación fotoelectrocatalítica-UV se llevó a cabo de la misma forma que las series de experimentos anteriores, las alícuotas tomadas fueron analizadas por UV-Vis para obtener el perfil de concentración en cada uno de los casos y poder comparar la remoción del contaminante en cada caso.

#### Un par ánodo-cátodo

El perfil de concentración obtenido para la degradación con un par ánodo-cátodo se muestra en la Fig. 4.21, la remoción de rojo de metilo obtenida después de un tiempo de reacción de 4 h fue de 33%. Es posible observar la tendencia lineal en la degradación de rojo de metilo al usar un sólo par ánodo-cátodo.

#### Dos pares ánodo-cátodo

El perfil de concentración para la reacción de degradación de rojo de metilo se obtuvo por medio de UV-Vis y se muestra en la Fig. 4.21, la remoción obtenida

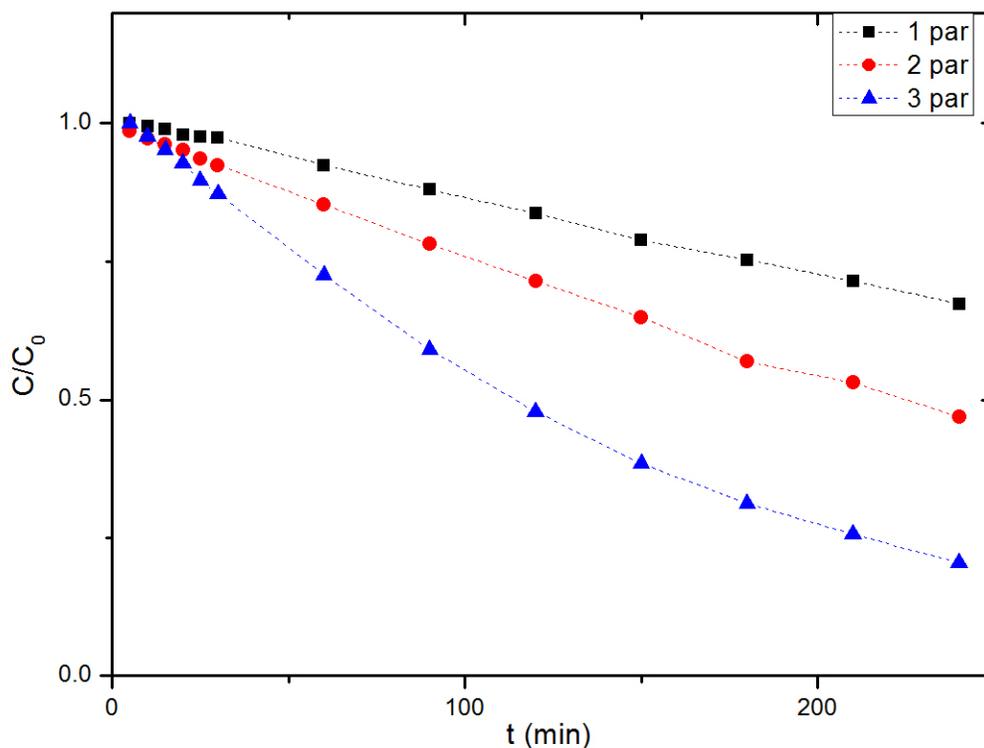


Fig. 4.21: Perfil de degradación de rojo de metilo con 1, 2 y 3 par ánodo-cátodo.

después de un lapso de reacción de 4 h fue de 53 %, es posible observar un aumento en la degradación al compararse con el proceso con un sólo par de electrodos.

### Tres pares ánodo-cátodo

Una vez se aumentó el número de pares ánodo-cátodo para observar el comportamiento de la degradación de rojo de metilo, de acuerdo a la Fig. 4.21 se observa una remoción del 80 % en un tiempo de reacción de 4 h. El aumento en la remoción del colorante es fácilmente apreciable al comparar los resultados de los tres experimentos, un poco más del doble si se compara con los resultados utilizando un solo par de electrodos.

### Consante de velocidad de pseudo primer orden

Con los perfiles de concentración obtenidos es posible calcular la constante de velocidad de pseudo primer orden para la reacción de defradación de rojo de metilo, se utilizó un modelo cinético de pseudo primer orden (Ecuación (4.1)) y los resultados obtenidos se encuentran sintetizados en la Tabla 4.7.

**Tabla 4.7:** Constante de velocidad de pseudo primer orden.

UV	$k_{obs} (s^{-1})$
1 par electrodos	0.0017
2 par electrodos	0.0031
3 par electrodos	0.0068

La mayor constante de velocidad obtenida fue de  $0.0068 s^{-1}$  para el proceso con tres pares ánodo-cátodo, esto es consistente con los resultados obtenidos de los perfiles de concentración ya que éste proceso fue el que obtuvo una mayor remoción de contaminante (80 %).

#### 4.5.2. Degradación fotoelectrocatalítica con iluminación solar

El proceso de degradación fotoelectrocatalítica-SOLAR se llevó a cabo de la misma forma que las series de experimentos anteriores, los perfiles de concentración para los tres casos diferentes fueron obtenidos por UV-Vis. Los resultados obtenidos de las pruebas solares se muestran a continuación.

##### Un par ánodo-cátodo

El perfil de concentración obtenido para la degradación fotoelectrocatalítica-SOLAR de rojo de metilo con un par ánodo-cátodo se muestra en la Fig. 4.22, en este proceso fue posible obtener un 33% de remoción del contaminante en un tiempo de reacción de 4 h. Al igual que en el proceso con iluminación UV, la curva de degradación tiene una tendencia lineal.

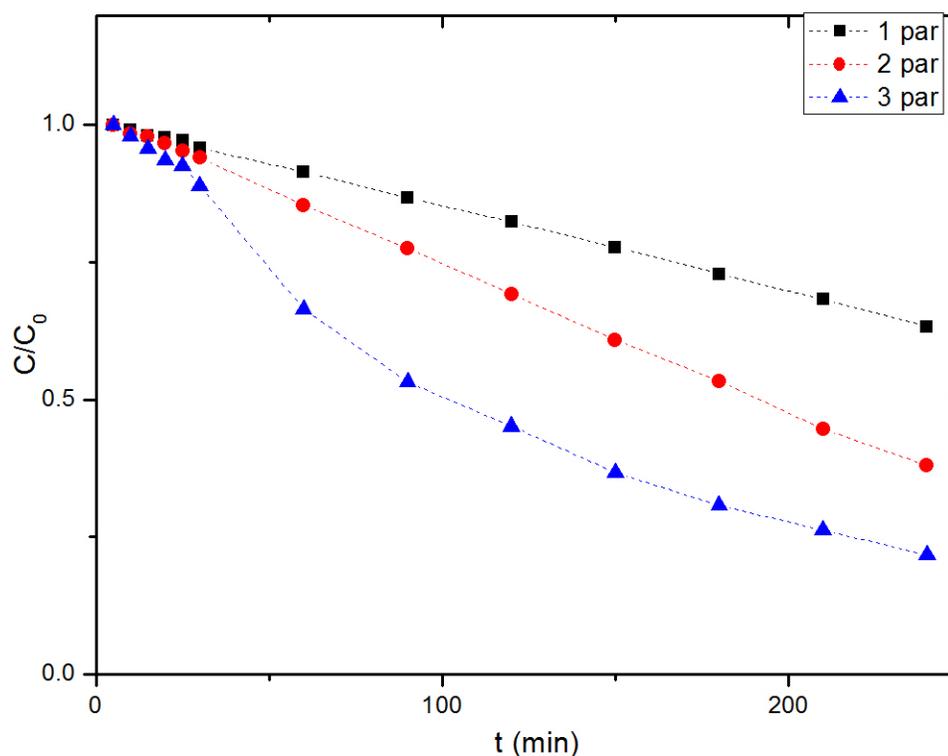


Fig. 4.22: Perfil de degradación de rojo de metilo con 1 par ánodo-cátodo.

### Dos pares ánodo-cátodo

Al incluir un par extra de electrodos se puede observar el aceleramiento en la reacción de degradación, como se observa en la Fig. 4.22, en un tiempo de reacción de 4 h se obtuvo una remoción de rojo de metilo de 62 %, si se compara con el proceso con un sólo par de electrodos, en un tiempo de 2 h, se tiene un 30 % de remoción de colorante.

### Tres pares ánodo-cátodo

Por último se realizó la repetición del experimento con tres pares de electrodos, el perfil de concentraciones de rojo de metilo obtenido mostrado en la Fig. 4.22 indica que se obtuvo una remoción del contaminante de 79 % en un tiempo de reacción de 4 h, mientras que para alcanzar una degradación del 60 % que fue la máxima remoción para el proceso con dos pares de electrodos se necesitó de 2 h 30 min de

**Tabla 4.8:** Constante de velocidad de pseudo primer orden.

UV	$k_{obs}$ ( $s^{-1}$ )
1 par electrodos	0.0019
2 par electrodos	0.0040
3 par electrodos	0.0067

reacción.

### Constante de velocidad de pseudo primer orden

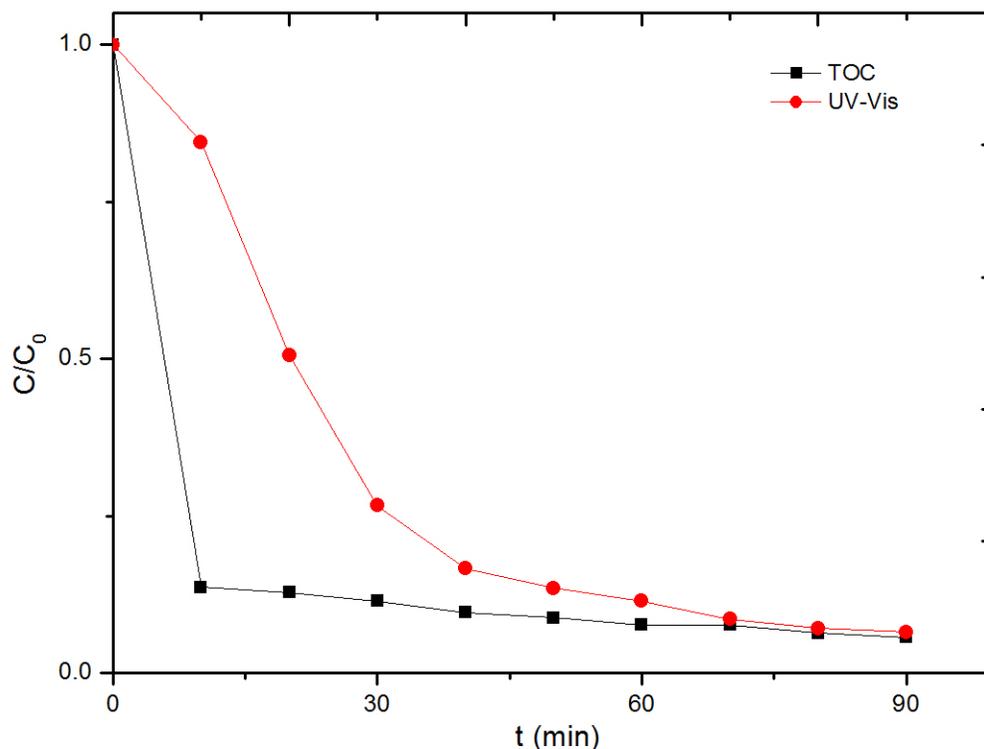
Con los perfiles de concentración obtenidos por UV-vis es posible realizar un ajuste lineal para ajustar los datos al modelo cinético de pseudo primer orden definido por la ecuación (4.1). Los resultados obtenidos para este modelo se muestran en la Tabla 4.8.

De acuerdo a los valores obtenidos de constante de velocidad para la reacción de degradación el valor más alto corresponde al proceso de degradación más rápido, que fue el proceso con tres pares de electrodos, resultado consistente con los perfiles de concentración obtenidos a partir del UV-Vis. En este caso el valor de la constante cinética fue de  $0.0067 s^{-1}$ , valor similar al obtenido para el proceso con iluminación UV, esto significa que el dióxido de titanio dopado con oro sintetizado por sol-gel presenta una alta actividad fotocatalítica bajo luz visible, tanto que el proceso resulta ser igual de eficiente independientemente del tipo de iluminación, esto se traduce en un ahorro económico ya que no sería necesario una iluminación artificial para llevar a cabo el proceso.

## 4.6. Evaluación de carbón orgánico total (TOC)

De acuerdo a los resultados obtenidos por el análisis de UV-Vis, los mejores resultados se obtuvieron con el proceso fotoelectrocatalítico con iluminación UV, por este motivo se realizaron pruebas de determinación de carbón orgánico total a las alícuotas tomadas para éste proceso utilizando el proceso batch con 30 ml de solución y el proceso con el reactor en recirculación con un volumen de 800 ml de solución de rojo de metilo con una concentración de 50 ppm.

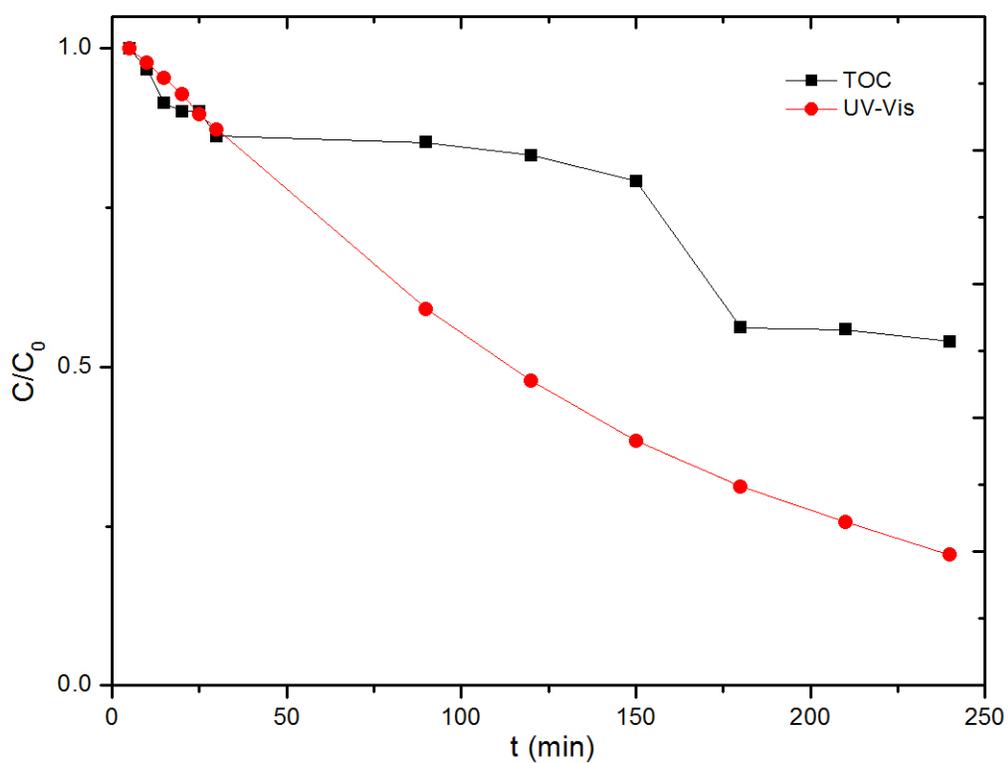
En la Fig. 4.23 se observa el perfil de concentración de TOC para el proceso fotoelectrocatalítico con iluminación UV batch utilizando 30 ml de solución de rojo de metilo, de acuerdo a los resultados obtenidos, se obtuvo una remoción de carbón orgánico del 95 % en un tiempo de 90 min de reacción, mientras que de acuerdo a las mediciones por UV-Vis se obtuvo una remoción del 94 % a los 90 min de reacción, esto nos indica que prácticamente todo el colorante que se remueve está siendo mineralizado a  $CO_2$  y  $H_2O$ . Es importante notar que los procesos no son simultáneos, por eso es que se observa una diferencia entre las curvas al inicio de la reacción, mientras ésta avanza se acerca cada vez más al mismo nivel del carbón orgánico total.



**Fig. 4.23:** Perfil de concentración de TOC para el proceso Fotoelectrocatalítico-UV batch.

En la Fig. 4.24 se observa el perfil de concentraciones obtenido por UV-Vis y el obtenido por TOC para el proceso fotoelectrocatalítico con iluminación UV uti-

lizando el reactor en recirculación y un volumen de 800 ml de solución de rojo de metilo con una concentración de 50 ppm, se observa que de acuerdo a los resultados obtenidos de TOC, la mineralización obtenida fue de 55 % en un tiempo de reacción de 4 h, comparado con el 80 % de remoción obtenido mediante UV-Vis, se puede observar una diferencia entre los dos resultados, esto indica que aunque parte del colorante medido por UV-Vis se ha degradado, no se ha mineralizado por completo, sólo se transformó a especies químicas diferentes.



**Fig. 4.24:** Perfil de concentración de TOC para el proceso Fotoelectrocatalítico-UV en reactor con recirculación.

---

## Capítulo 5

### Conclusiones

La síntesis de fotocatalizadores por el método de sol-gel asistido por microondas es una técnica que nos permite obtener nanopartículas con forma y tamaño homogéneo, además de que se puede realizar la inclusión de un metal dopante al material sintetizado. Además proporciona un ahorro económico al realizar la síntesis a temperatura ambiente y poder agregar el metal dopante en una única operación.

Los análisis de caracterización corroboraron que la fase sintetizada de dióxido de titanio es anatasa con un alto grado de cristalinidad. Los resultados obtenidos por espectroscopía Raman muestran un desplazamiento en las bandas cuando el material se encuentra dopado y es dependiente de la cantidad de dopante en el fotocatalizador.

El dopaje de dióxido de titanio con oro permite modificar la energía de banda prohibida del semiconductor, disminuyéndolo y haciendo posible la activación del fotocatalizador con iluminación solar, además de obtener un rendimiento similar al obtenido en los procesos con iluminación UV, esto significa un ahorro sustancial al momento de diseñar un proceso fotocatalítico ya que no sería necesaria la iluminación artificial de alta energía (UV).

Las pruebas de degradación demostraron que el acople de dos procesos de oxidación avanzados aumenta y acelera la degradación de los compuestos orgánicos, haciendo posible degradar y obtener una remoción total del color de rojo de metilo por medio de un proceso fotoelectrocatalítico.

De acuerdo al carbón orgánico total podemos concluir que es posible degradar y mineralizar hasta el 50 % del carbón presente en la solución de rojo de metilo,

y aunque no se mineralizó por completo, las especies químicas resultantes de la degradación de rojo de metilo pueden presentar una alta biodegradabilidad, por lo que sería posible degradar por métodos convencionales estos subproductos obtenidos.

---

# Capítulo 6

## Bibliografía

- [1] O. Gerçel, A. S. Koparal, U. B. Ögütveren, Removal of hydrogen sulfide by electrochemical method with a batchwise operation 62 (3) (2008) 654–658. doi: [10.1016/j.seppur.2008.03.019](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.03.019).
- [2] S. Agarwal, P. Cluxton, M. Kemper, D. D. Dionysiou, S. R. Al-Abed, Assessment of the functionality of a pilot-scale reactor and its potential for electrochemical degradation of calmagite, a sulfonated azo-dye 73 (5) (2008) 837–843. doi: [10.1016/j.chemosphere.2008.06.050](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.050).
- [3] S. E. Manahan, *Introducción a la Química Ambiental*, 1st Edition, Reverté, 2007.
- [4] L. A. Bernal-Martínez, C. Barrera-Díaz, G. Roa-Morales, C. Solís-Morelos, J. Cruz-Olivares, *Métodos electroquímicos combinados*, in: C. Barrera Díaz (Ed.), *Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales*, Editorial Reverté UAEM, 2014, pp. 279–296.
- [5] SEMARNAT, *Informe de la situación del medio ambiente en México* (2012).  
URL [http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe\\_12/06\\_agua/cap6\\_1.html](http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_12/06_agua/cap6_1.html)
- [6] C. R. Alvaríño, Los residuos en la industria farmacéutica 37 (1) (2006) 25–31.
- [7] J. Jiang, Z. Zhou, Removal of pharmaceutical residues by ferrate(VI) 8 (2) (2013) 1–10. doi: [10.1371/journal.pone.0055729](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0055729).

- 
- [8] M. Tichonovas, E. Krugly, V. Racys, R. Hippler, V. Kauneliene, I. Stasiulaitiene, D. Martuzevicius, Degradation of various textile dyes as wastewater pollutants under dielectric barrier discharge plasma treatment 229 (2013) 9–19. doi:10.1016/j.cej.2013.05.095.
- [9] C. A. Basha, K. V. Selvakumar, H. J. Prabhu, P. Sivashanmugam, C. W. Lee, Degradation studies for textile reactive dye by combined electrochemical, microbial and photocatalytic methods 79 (3) (2011) 303–309. doi:10.1016/j.seppur.2011.02.036.
- [10] A. Bafana, S. Saravana Devi, T. Chakrabarti, Azo dyes: past, present and the future 19 (1) (2011) 350–370. doi:10.1139/A11-018.
- [11] IBASA biotecnology in waste water treatment (2014).  
URL <http://www.tratamientodeaguas.org.mx/Pagina-de-inicio/>
- [12] H. C. Arredondo Valdez, G. García Jiménez, S. Gutiérrez Granados, C. Ponce de León, Degradation of paracetamol by advance oxidation processes using modified reticulated vitreous carbon electrodes with  $TiO_2$  and  $CuO/TiO_2/Al_2O_3$  89 (10) (2012) 1195–1201. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.07.020.
- [13] E. Moctezuma, E. Leyva, C. A. Aguilar, R. A. Luna, C. Montalvo, Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism 243 (2012) 130–138. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.10.010.
- [14] Y. Mu, H.-Q. Yu, J.-C. Zheng, S.-J. Zhang,  $TiO_2$ -mediated photocatalytic degradation of orange II with the presence of  $Mn^{2+}$  in solution 163 (3) (2004) 311–316. doi:10.1016/j.jphotochem.2003.08.002.
- [15] E. R. Henquín, J. M. Bisang, Performance of a multipurpose research electrochemical reactor 56 (17) (2011) 5926–5933. doi:10.1016/j.electacta.2011.04.115.
- [16] Y. Hou, J. Qu, X. Zhao, P. Lei, D. Wan, C. P. Huang, Electro-photocatalytic degradation of acid orange II using a novel  $TiO_2/ACF$  photoanode 407 (7) (2009) 2431–2439. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.12.055.

- 
- [17] G. Li, J. Qu, X. Zhang, H. Liu, H. Liu, Electrochemically assisted photocatalytic degradation of orange II: Influence of initial pH values 259 (1) (2006) 238–244. doi:10.1016/j.molcata.2006.06.038.
- [18] M. Zhou, J. He, Degradation of azo dye by three clean advanced oxidation processes: Wet oxidation, electrochemical oxidation and wet electrochemical oxidation – A comparative study 53 (4) (2007) 1902–1910. doi:10.1016/j.electacta.2007.08.056.
- [19] P. Kariyajjanavar, J. Narayana, Y. A. Nayaka, Degradation of textile dye C.I. vat black 27 by electrochemical method by using carbon electrodes 1 (4) (2013) 975–980. doi:10.1016/j.jece.2013.08.002.
- [20] M. Castellote, N. Bengtsson, Principles of  $TiO_2$  Photocatalysis, in: Y. Ohama, D. V. Gemert (Eds.), Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials, no. 5, Springer Netherlands, 2011, pp. 5–10, dOI: 10.1007/978-94-007-1297-3\_2.  
URL [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-007-1297-3\\_2](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-007-1297-3_2)
- [21] Y. Ji, Z. Yang, X. Ji, X. Feng, W. Huang, C. Liu, W. Li, X. Lu, Thermodynamic Analysis on the Mineralization of Trace Organic Contaminants with Oxidants in Advanced Oxidation Processes, Industrial & Engineering Chemistry Research 48 (23) (2009) 10728–10733. doi:10.1021/ie900620n.  
URL <http://dx.doi.org/10.1021/ie900620n>
- [22] J. Zhang, M. Li, Z. Feng, J. Chen, C. Li, UV Raman Spectroscopic Study on  $TiO_2$ . I. Phase Transformation at the Surface and in the Bulk, The Journal of Physical Chemistry B 110 (2) (2006) 927–935. doi:10.1021/jp0552473.  
URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp0552473>
- [23] R. J. Braham, A. T. Harris, Review of Major Design and Scale-up Considerations for Solar Photocatalytic Reactors, Industrial & Engineering Chemistry Research 48 (19) (2009) 8890–8905. doi:10.1021/ie900859z.  
URL <http://dx.doi.org/10.1021/ie900859z>

- 
- [24] P. Balderas-Hernández, C. Barrera-Díaz, G. Roa-Morales, I. Linares-Hernández, Electrooxidación, in: Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales, Editorial Reverté UAEM, 2014, pp. 211–228.
- [25] G. Chen, Y.-T. Hung, [Electrochemical Wastewater Treatment Processes](#), in: L. K. W. DEE, PE, Y.-T. H. DEE, PE, N. K. Shammam (Eds.), [Advanced Physicochemical Treatment Technologies](#), no. 5 in [Handbook of Environmental Engineering](#), Humana Press, 2007, pp. 57–106.  
URL [http://link.springer.com.etechnology.idm.oclc.org/chapter/10.1007/978-1-59745-173-4\\_2](http://link.springer.com.etechnology.idm.oclc.org/chapter/10.1007/978-1-59745-173-4_2)
- [26] M. Szklarczyk, [Photoelectrocatalysis](#), in: O. J. Murphy, S. Srinivasan, B. E. Conway (Eds.), [Electrochemistry in Transition](#), Springer US, 1992, pp. 205–217, doi: 10.1007/978-1-4615-9576-2\_15.  
URL [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4615-9576-2\\_15](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4615-9576-2_15)
- [27] [Photoelectrochemistry](#), in: [Modern Electrochemistry 2B](#), Springer US, 2004, pp. 1539–1597, doi: 10.1007/0-306-48036-0\_1.  
URL [http://link.springer.com/chapter/10.1007/0-306-48036-0\\_1](http://link.springer.com/chapter/10.1007/0-306-48036-0_1)
- [28] D. P. Macwan, P. N. Dave, S. Chaturvedi, [A review on nano-TiO<sub>2</sub> sol-gel type syntheses and its applications](#), [Journal of Materials Science](#) 46 (11) (2011) 3669–3686. doi:10.1007/s10853-011-5378-y.  
URL <http://link.springer.com.etechnology.idm.oclc.org/article/10.1007/s10853-011-5378-y>
- [29] V. Augugliaro, G. Camera-Roda, V. Loddo, G. Palmisano, L. Palmisano, J. Soria, S. Yurdakal, [Heterogeneous Photocatalysis and Photoelectrocatalysis: From Unselective Abatement of Noxious Species to Selective Production of High-Value Chemicals](#), [The Journal of Physical Chemistry Letters](#) 6 (10) (2015) 1968–1981. doi:10.1021/acs.jpcllett.5b00294.  
URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b00294>
- [30] M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, K. O’Shea, M. H. Entezari,

- D. D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental* 125 (2012) 331–349. doi:10.1016/j.apcatb.2012.05.036.  
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337312002391>
- [31] J. Zhou, X. S. Zhao, Visible-Light-Responsive Titanium Dioxide Photocatalysts, in: M. Anpo, P. V. Kamat (Eds.), *Environmentally Benign Photocatalysts, Nanostructure Science and Technology*, Springer New York, 2010, pp. 235–251, doi: 10.1007/978-0-387-48444-0\_10.  
URL [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-0-387-48444-0\\_10](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-0-387-48444-0_10)
- [32] H. J. Lewerenz, C. Heine, K. Skorupska, N. Szabo, T. Hannappel, T. Vo-Dinh, S. A. Campbell, H. W. Klemm, A. G. Muñoz, Photoelectrocatalysis: principles, nanoemitter applications and routes to bio-inspired systems, *Energy & Environmental Science* 3 (6) (2010) 748–760. doi:10.1039/B915922N.  
URL <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/ee/b915922n>
- [33] M. D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez, J. M. Coronado, Development of alternative photocatalysts to  $TiO_2$ : Challenges and opportunities, *Energy & Environmental Science* 2 (12) (2009) 1231–1257. doi:10.1039/B907933E.  
URL <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2009/ee/b907933e>
- [34] K. Esquivel, R. Nava, A. Zamudio-Méndez, M. V. González, O. E. Jaime-Acuña, L. Escobar-Alarcón, J. M. Peralta-Hernández, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, Microwave-assisted synthesis of (*S*) $Fe/TiO_2$  systems: Effects of synthesis conditions and dopant concentration on photoactivity, *Applied Catalysis B: Environmental* 140–141 (2013) 213–224. doi:10.1016/j.apcatb.2013.03.047.  
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337313002063>
- [35] Y. Kobayashi, Y. Ishii, H. Yamane, K.-i. Watanabe, H. Koda, H. Kunigami,

- 
- H. Kunigami, Fabrication of  $TiO_2/Pt$  core-shell particles by electroless metal plating, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 448 (2014) 88–92. doi:10.1016/j.colsurfa.2014.02.018.  
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775714001587>
- [36] X. F. Lei, X. X. Xue, H. Yang, Preparation and characterization of Ag-doped  $TiO_2$  nanomaterials and their photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light, *Applied Surface Science* 321 (2014) 396–403. doi:10.1016/j.apsusc.2014.10.045.  
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321402282X>
- [37] Q. Liu, D. Ding, C. Ning, X. Wang, Black Ni-doped  $TiO_2$  photoanodes for high-efficiency photoelectrochemical water-splitting, *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (5) (2015) 2107–2114. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.12.064.  
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319914034612>
- [38] Alamgir, W. Khan, S. Ahmad, M. Mehedi Hassan, A. H. Naqvi, Structural phase analysis, band gap tuning and fluorescence properties of Co doped  $TiO_2$  nanoparticles, *Optical Materials* 38 (2014) 278–285. doi:10.1016/j.optmat.2014.10.054.  
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346714005138>
- [39] A. Cybula, G. Nowaczyk, M. Jarek, A. Zaleska, A. Cybula, G. Nowaczyk, M. Jarek, A. Zaleska, Preparation and Characterization of Au/Pd Modified- $TiO_2$  Photocatalysts for Phenol and Toluene Degradation under Visible Light; The Effect of Calcination Temperature, *Journal of Nanomaterials*, *Journal of Nanomaterials* 2014, 2014. doi:10.1155/2014/918607, 10.1155/2014/918607.  
URL <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2014/918607/abs/>, <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2014/918607/abs/>
- [40] M. Khairy, W. Zakaria, Effect of metal-doping of  $TiO_2$  nanoparticles on their

photocatalytic activities toward removal of organic dyes, *Egyptian Journal of Petroleum* 23 (4) (2014) 419–426. doi:10.1016/j.ejpe.2014.09.010.

URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110062114000695>

- [41] A. Zielińska-Jurek, E. Kowalska, J. W. Sobczak, W. Lisowski, B. Ohtani, A. Zaleska, Preparation and characterization of monometallic (Au) and bimetallic (Ag/Au) modified-titania photocatalysts activated by visible light, *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (3–4) (2011) 504–514. doi:10.1016/j.apcatb.2010.10.022.

URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337310004698>

- [42] H. M. Sung-Suh, J. R. Choi, H. J. Hah, S. M. Koo, Y. C. Bae, Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate  $TiO_2$  under visible and UV light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163 (1–2) (2004) 37–44. doi:10.1016/S1010-6030(03)00428-3.

URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603003004283>

- [43] S. Obregón, M. J. Muñoz-Batista, M. Fernández-García, A. Kubacka, G. Colón, Cu- $TiO_2$  systems for the photocatalytic  $H_2$  production: Influence of structural and surface support features, *Applied Catalysis B: Environmental* 179 (2015) 468–478. doi:10.1016/j.apcatb.2015.05.043.

URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337315002957>

- [44] F. B. Li, X. Z. Li, The enhancement of photodegradation efficiency using Pt- $TiO_2$  catalyst, *Chemosphere* 48 (10) (2002) 1103–1111. doi:10.1016/S0045-6535(02)00201-1.

URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653502002011>

- [45] H. Park, Y. Park, W. Kim, W. Choi, Surface modification of  $TiO_2$  photocatalyst for environmental applications, *Journal of Photoche-*

- mistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 15 (2013) 1–20. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2012.10.001.  
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1389556712000676>
- [46] M. Jasiorski, B. Borak, A. Łukowiak, A. Baszczuk, *Active Sol-Gel Materials*, in: P. Innocenzi, Y. L. Zub, V. G. Kessler (Eds.), *Sol-Gel Methods for Materials Processing*, NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security, Springer Netherlands, 2008, pp. 125–137, doi: 10.1007/978-1-4020-8514-7\_8.  
URL [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4020-8514-7\\_8](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4020-8514-7_8)
- [47] E. Sánchez, T. López, R. Gómez, Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, *Synthesis and Characterization of Sol-Gel Pt/TiO<sub>2</sub> Catalyst*, *Journal of Solid State Chemistry* 122 (2) (1996) 309–314. doi:10.1006/jssc.1996.0118.  
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459696901188>
- [48] Kirk-Othmer, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Volume 8, 4th Edition, Vol. 8, Wiley, 2001.
- [49] T. N. M. Cervantes, D. A. M. Zaia, G. J. Moore, H. d. Santana, *Photoelectrocatalysis Study of the Decolorization of Synthetic Azo Dye Mixtures on Ti/TiO<sub>2</sub>*, *Electrocatalysis* 4 (2) (2013) 85–91. doi:10.1007/s12678-012-0123-0.  
URL <http://link.springer.com/article/10.1007/s12678-012-0123-0>
- [50] S. Velázquez-Peña, I. Linares-Hernández, V. Martínez-Miranda, *Proceso de electrofenton y tecnologías electroquímicas basadas en la reacción química de fenton*, in: *Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales*, Editorial Reverté UAEM, 2014, pp. 195–210.
- [51] L. Bardi, M. Marzona, *Factors Affecting the Complete Mineralization of Azo Dyes*, in: H. A. Erkurt (Ed.), *Biodegradation of Azo Dyes*, no. 9 in *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 195–210.  
URL [http://link.springer.com/chapter/10.1007/698\\_2009\\_50](http://link.springer.com/chapter/10.1007/698_2009_50)

- 
- [52] T. T. Teng, L. W. Low, Removal of Dyes and Pigments from Industrial Effluents, in: S. K. Sharma, R. Sanghi (Eds.), *Advances in Water Treatment and Pollution Prevention*, Springer Netherlands, 2012, pp. 65–93, doi: 10.1007/978-94-007-4204-8\_4.  
URL [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-007-4204-8\\_4](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-007-4204-8_4)
- [53] C. Sahoo, A. K. Gupta, A. Pal, Photocatalytic degradation of Methyl Red dye in aqueous solutions under UV irradiation using  $Ag^+$  doped  $TiO_2$ , *Desalination* 181 (1–3) (2005) 91–100. doi:10.1016/j.desal.2005.02.014.  
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916405003681>
- [54] P. P. Vijaya, S. Sandhya, Decolorization and Complete Degradation of Methyl Red by a Mixed Culture, *Environmentalist* 23 (2) (2003) 145–149. doi:10.1023/A:1024839805387.  
URL <http://link.springer.com/article/10.1023/A%3A1024839805387>
- [55] X.-H. Cheng, W. Guo, The oxidation kinetics of reduction intermediate product of methyl red with hydrogen peroxide, *Dyes and Pigments* 72 (3) (2007) 372–377. doi:10.1016/j.dyepig.2005.09.022.  
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720805003128>
- [56] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania, *Applied Catalysis B: Environmental* 39 (1) (2002) 75–90. doi:10.1016/S0926-3373(02)00078-4.  
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337302000784>
- [57] A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora, U. Pal, Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures, *Revista Mexicana de Fisica Supplement* 53 (5) (2007) 18–22.  
URL <http://adsabs.harvard.edu/abs/2007RMxFS...53e..18E>

- 
- [58] A. L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Physical Review* 56 (10) (1939) 978–982. doi:10.1103/PhysRev.56.978.  
URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.56.978>
- [59] S. P. Tandon, J. P. Gupta, Measurement of Forbidden Energy Gap of Semiconductors by Diffuse Reflectance Technique, *physica status solidi (b)* 38 (1) (1970) 363–367. doi:10.1002/pssb.19700380136.  
URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssb.19700380136/abstract>
- [60] A. B. Murphy, Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (14) (2007) 1326–1337. doi:10.1016/j.solmat.2007.05.005.  
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024807001948>
- [61] J. F. Porter, Y.-G. Li, C. K. Chan, The effect of calcination on the microstructural characteristics and photoreactivity of Degussa P-25  $TiO_2$ , *Journal of Materials Science* 34 (7) (1999) 1523–1531. doi:10.1023/A:1004560129347.  
URL <http://link.springer.com/article/10.1023/A%3A1004560129347>
- [62] H. Jensen, K. D. Joensen, J.-E. Jørgensen, J. S. Pedersen, G. Søgaard, Characterization of nanosized partly crystalline photocatalysts, *Journal of Nanoparticle Research* 6 (5) (2004) 519–526. doi:10.1007/s11051-004-1714-3.  
URL <http://link.springer.com/article/10.1007/s11051-004-1714-3>
- [63] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure & Appl. Chem.* 57 (4) (1985) 603–619. doi:10.1351/pac198557040603.
- [64] C. Leyva-Porras, A. Toxqui-Teran, O. Vega-Becerra, M. Miki-Yoshida, M. Rojas-Villalobos, M. García-Guaderrama, J. A. Aguilar-Martínez, Low-temperature synthesis and characterization of anatase  $TiO_2$  nanoparticles by

---

an acid assisted sol-gel method, *Journal of Alloys and Compounds* 647 (2015) 627–636. doi:10.1016/j.jallcom.2015.06.041.

URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838815301596>

- [65] H. R. Navarro-Contreras, A. G. Rodríguez Vázquez, M. A. Vidal Borbolla, M. Rojas López, H. Pérez Ladrón de Guevara, Aplicación de la espectroscopía raman en la determinación de propiedades físicas de materiales semiconductores, in: S. J. Jiménez Sandoval, L. Escobar Alarcón, M. A. Camacho López (Eds.), *Aplicaciones de la espectroscopía Raman en la Caracterización de Materiales*, Innovación Editorial Lagares, 2014, pp. 37–60.
- [66] S. J. Jiménez Sandoval, J. G. Ramírez Mora, Aplicación de la espectroscopía raman en la determinación de propiedades físicas de materiales semiconductores, in: S. J. Jiménez Sandoval, L. Escobar Alarcón, M. A. Camacho López (Eds.), *Aplicaciones de la espectroscopía Raman en la Caracterización de Materiales*, Innovación Editorial Lagares, 2014, pp. 61–84.
- [67] S. R. Logan, *Fundamentos de Cinética Química*, Addison Wesley, 2000.
- [68] M. A. Rauf, S. S. Ashraf, *Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution*, *Chemical Engineering Journal* 151 (1–3) (2009) 10–18. doi:10.1016/j.cej.2009.02.026.  
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709001454>
- [69] M. F. TONEY, 4.1 - XRD: X-Ray Diffraction A2 - Brundle, C. Ricbard, in: C. A. Evans, S. Wilson (Eds.), *Encyclopedia of Materials Characterization*, Butterworth-Heinemann, 1992, pp. 198–213.
- [70] P. P. F. Donald R. Askeland, *Essentials of Materials Science and Engineering*, 2nd Edition, 2nd Edition, CENGAGE Learning, USA, 2009.
- [71] D. G. R. William D. Callister, Jr., *Materials Science and Engineering: An Introduction, 9th Edition*, 9th Edition, John Wiley & Sons, Inc., USA, 2013.

---

URL <http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-EHEP002505.html>

- [72] E. Haro-Poniatowski, M. Picquart, M. A. Camacho López, Aspectos históricos y fundamentos de la espectroscopía raman, in: S. J. Jiménez Sandoval, L. Escobar Alarcón, M. A. Camacho López (Eds.), Aplicaciones de la espectroscopía Raman en la Caracterización de Materiales, Innovación Editorial Lagares, 2014, pp. 21–36.
- [73] S. J. Jiménez Sandoval, Introducción, in: S. J. Jiménez Sandoval, L. Escobar Alarcón, M. A. Camacho López (Eds.), Aplicaciones de la espectroscopía Raman en la Caracterización de Materiales, Innovación Editorial Lagares, 2014, pp. 15–20.
- [74] K. Nakamoto, [Theory of normal vibrations](#), in: Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, Inc., 2008, pp. 1–147. doi:10.1002/9780470405840.ch1.  
URL <http://dx.doi.org/10.1002/9780470405840.ch1>
- [75] W. B. WHITE, 8.2 - Raman Spectroscopy A2 - Brundle, C. Ricbard, in: C. A. Evans, S. Wilson (Eds.), Encyclopedia of Materials Characterization, Butterworth-Heinemann, 1992, pp. 428–441.
- [76] K. E. SICKAFUS, 2.4 - TEM: Transmission Electron Microscopy A2 - Brundle, C. Ricbard, in: C. A. Evans, S. Wilson (Eds.), Encyclopedia of Materials Characterization, Butterworth-Heinemann, 1992, pp. 99–115.

---

# Apéndice A

## Técnicas de caracterización

### A.1. Difracción de rayos X (XRD)

Difracción de rayos X es una poderosa técnica utilizada para identificar de forma exclusiva las fases cristalinas presentes en los materiales y para medir las propiedades estructurales (tamaño de grano, epitaxia, composición de fases, orientación preferencial y defectos estructurales) de estas fases. XRD también se utiliza para determinar el espesor de películas delgadas, multicapas y arreglos atómicos en materiales amorfos (incluyendo los polímeros) y en las interfaces [69].

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda (entre 0.5 Å y 2.4 Å). Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se difracta en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X (Fig. A.1) [70, 71].

La difracción de rayos-X tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se satisface la ley de Bragg, que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado (ecuación (A.1)).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{A.1})$$

donde  $d$ , es la distancia entre los planos de la red en la dirección de incidencia,  $\theta$ , es el ángulo entre el haz incidente y la superficie del cristal,  $n$ , es el orden la difracción

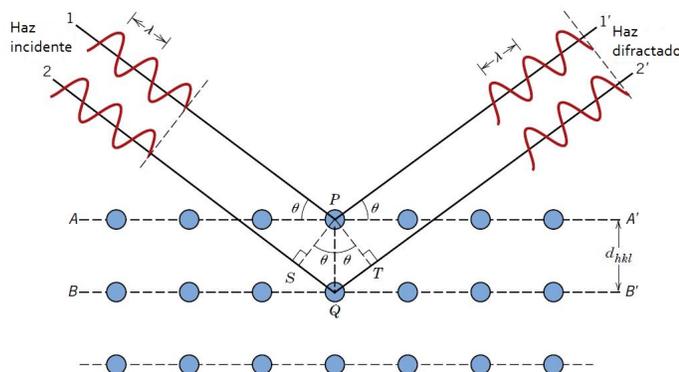


Fig. A.1: Difracción de rayos-X.

y  $\lambda$ , es la longitud de onda.

Un patrón de difracción de rayos-X se obtiene de hacer un barrido en el ángulo  $2\theta$  y medir la intensidad de la radiación mediante un contador electrónico.

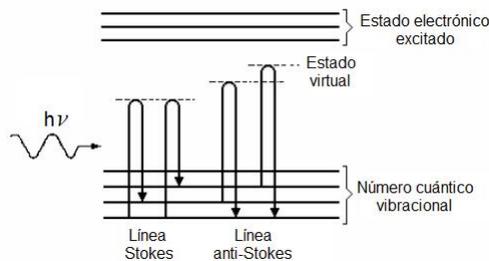
## A.2. Espectroscopía Raman

Cuando incide luz sobre algún medio material, ésta puede ser reflejada, transmitida o absorbida siguiendo las leyes de la óptica. Sin embargo, en general una pequeña fracción de la luz incidente es dispersada en todas direcciones debido a inhomogeneidades en el medio. Estas alteraciones en la uniformidad del medio pueden ser de dos tipos: estáticas y dinámicas. La dispersión estática se da cuando la luz se dispersa elásticamente, esto es, sin cambio de frecuencia al no haber intercambio de energía. La interacción de la luz con los centros dispersores dinámicos tiene la característica de producir dispersión inelástica, es decir, existe un intercambio de energía y por lo tanto, la luz dispersada tendrá una frecuencia diferente con respecto a la incidente. Este cambio o corrimiento en frecuencia se denomina corrimiento Raman [72, 73].

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica que proporciona información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. Esta prueba se lleva a cabo directamente sobre la muestra sin algún tratamiento previo. El fenómeno conocido como efecto Raman fue

descrito por el físico Chandrasekhara Venkata Raman en el año 1928 [74].

En la dispersión Raman, la energía de luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico de mayor energía. Así, el resultado de la dispersión Raman es el cambiar el estado vibracional de la molécula (Fig. A.2). La molécula alcanza, momentáneamente, un nivel de energía más alto (estado virtual), pero nunca llega a un estado electrónico excitado.



**Fig. A.2:** Diagrama energético mostrando el origen de la dispersión Raman.

Las desventajas de espectroscopía Raman son: no se puede utilizar para metales o aleaciones metálicas y la fluorescencia de las impurezas de las muestras o de la misma llegan a ocultar el espectro [75].

### A.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión es un pilar en el repertorio de técnicas de caracterización de materiales. El microscopio electrónico de transmisión opera en los mismos principios básicos como el microscopio óptico, pero utiliza electrones en lugar de luz. Lo que se puede ver con un microscopio de luz se ve limitada por la longitud de onda de la luz. TEM utiliza electrones como "fuente de luz", y su longitud de onda mucho menor hace que sea posible obtener una resolución mil veces mejor que con un microscopio de luz.

Son los microscopios más potentes y producen imágenes de alta resolución en dos dimensiones, lo que permite una amplia gama de aplicaciones. Esta información es útil en el estudio de los cristales y los metales, útil en el análisis de los semiconductores y la producción y la fabricación de chips de ordenador y de silicio. Para identificar

fallas, fracturas y daños a los objetos de tamaño micro; estos datos pueden ayudar a solucionar los problemas y/o ayuda para hacer un producto más duradero y eficiente.

Un microscopio electrónico de transmisión produce una alta resolución, imagen en blanco y negro de la interacción que tiene lugar entre las muestras preparadas y electrones energéticos en la cámara de vacío. El aire tiene que ser bombeado fuera de la cámara de vacío, la creación de un espacio donde los electrones son capaces de moverse.

La microscopía electrónica de barrido presenta las siguientes limitaciones: Son equipos grandes y muy caros; laboriosa preparación de la muestra, la operación y análisis requiere una formación especial, las muestras se limitan a tolerar la cámara de vacío y lo suficientemente pequeño como para caber en la cámara; mantenimiento especial y las imágenes son en blanco y negro [76].