



**UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA**

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

**“EVALUACIÓN DE TiO_2 /CLINOPTILOLITA EN
SUSPENSIÓN Y PELÍCULA EN LA DEGRADACIÓN
FOTOCATALÍTICA DE METILVIOLETA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

PRESENTA:

GUADALUPE LIZETH LEYVA SORIANO

HERMOSILLO, SONORA

ABRIL DE 2010

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

UNIVERSIDAD DE SONORA

APROBACION DEL JURADO

de la tesis presentada por:

Evaluación TiO_2 /Clinoptilolita en Suspensión y Película en la Degradación Fotocatalítica de Metilvioleta

Esta tesis ha sido revisada por cada uno de los miembros del Jurado y por mayoría de votos la han encontrado satisfactoria.

16/Marzo/10
Fecha

05/Abril/10
Fecha

24/Abril/10
Fecha

24/Mayo/10
Fecha

Dr. Jesús Fernando Hinojosa Palafox
Presidente

Dr. Víctor Manuel Sánchez Corrales
Secretario

Dra. María Esperita Trujillo Camacho
Vocal

Dr. Camilo Arancibia Bulnes
Sinodal Externo

UNIVERSIDAD DE SONORA
AUTORIZACION DEL EXAMEN DE GRADO

Abril 9, de 2010.

Por la presente se hace constar que la estudiante **GUADALUPE LIZETH LEYVA SORIANO**, ha cumplido satisfactoriamente con los requisitos académicos correspondientes para la realización del Examen de Grado del programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería.


DR. JOSE RONALDO HERRERA URBINA
COORDINADOR
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

RESUMEN

En este trabajo se presenta la caracterización y los resultados del desempeño fotocatalítico del composito TiO_2 /clinoptilolita con tratamiento térmico de 100°C y 400°C , en suspensión y película, usando como contaminante modelo metilvioleta 2B. Se utilizó la técnica de sol-gel para sintetizar los materiales usando como precursor el tetracloruro de titanio (TiCl_4) e incorporando la clinoptilolita en la solución ácida. Los compositos fueron caracterizados por las siguientes técnicas: DRX, SEM, TEM, método BET, distribución de tamaño de partícula y espectroscopia UV-Visible e infrarrojo. La caracterización mostró que los materiales son mesoporosos y que el área superficial de los compositos es mayor a la de los materiales puros. El composito con tratamiento térmico de 100°C tiene un tamaño de partícula menor (5.8 nm) al correspondiente al composito con tratamiento térmico de 400°C (11.34 nm). El estudio TEM nos indicó para la clinoptilolita un material monocristalino y policristalino para el TiO_2 , mientras que para el composito se observó un patrón de difracción con ambas formas cristalinas. Las películas se conservan en los dos materiales TiO_2 /clinoptilolita 100°C y TiO_2 /clinoptilolita 400°C , presentando muy buena adherencia, lo que no ocurre con el TiO_2 solo. Los datos experimentales de adsorción del tinte en los materiales estudiados se ajustaron al modelo de Langmuir. La capacidad máxima de adsorción de los materiales compuestos fue mayor para el material de 400°C . El composito TiO_2 /clinoptilolita con tratamiento térmico a 100°C en suspensión logró una remoción del 83% de tinte en 20 horas, mientras que la película a 100°C se comporta similar removiendo el 75% en 17 horas. La cinética de degradación del tinte MV-2B con el material TiO_2 /clinoptilolita 400°C tuvo un mejor comportamiento en suspensión, logrando remover en 2 horas alrededor del 80 % del tinte, mientras que la película en el mismo tiempo alcanzó una remoción de alrededor de 30 %.

ABSTRACT

In this work the characterization and photocatalytic performance of TiO₂/clinoptilolite composites with thermal treatments of 100°C and 400°C, in suspension and films is presented, using methylviolet 2B as polluting agent. The sol-gel method was used to synthesize the materials using titanium tetrachloride (TiCl₄) as precursor, and adding the clinoptilolite in the acid solution. The composite were characterized by the following techniques: XRD, SEM, TEM, BET method, particle size distribution and UV-visible and infrared spectroscopy. The characterization indicated that materials are mesoporous and the surface area of composites is greater than the pure materials. The composite with thermal treatment of 100°C has a particle size (5.8 nm) smaller that the corresponding to composite with thermal treatment of 400°C. The TEM study indicated to clinoptilolite a monocrystalline material and polycrystalline to TiO₂, however for composites was observed a diffraction pattern with both crystalline forms. The films are preserved in both materials TiO₂/clinoptilolite 100°C and TiO₂/clinoptilolite 400°C, showing good adherence, which did not happen with pure TiO₂. The tint adsorption experimental data was adjusted to the Langmuir model. The maximum adsorption capacity of composites was higher for material with thermal treatment of 400°C. The TiO₂/clinoptilolite composite in solution with thermal treatment of 100°C accomplishment to removal 83% of dye in 20 hours, while the behavior of film of 100°C was similar removed 75% in 17 hours. The degradation kinetics of MV-2B with TiO₂/clinoptilolite 400°C had a best behavior in solution, removing in 2 hours almost 80% of the dye, while the film in the same time reach to remove almost 30%.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
RESUMEN	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABLAS	xi
NOMENCLATURA	xii
AGRADECIMIENTOS	xiv
1. INTRODUCCION Y OBJETIVOS	1
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos	6
1.2.1. Objetivo General.	6
1.2.2. Objetivos Específicos.	6
2. REVISION BIBLIOGRAFICA	7
2.1 Introducción.	7
2.2 Síntesis de TiO ₂ por la técnica sol-gel.	7
2.3. Fotocatalizadores modificados con zeolitas y otros adsorbentes.	10
2.4. Fotocatalizadores inmovilizados en vidrio.	19
2.5. Conclusiones de la revisión bibliográfica.	21
3. METODOLOGIA	24
3.1 Elaboración de los materiales TiO ₂ y TiO ₂ /clinoptilolita.	24
3.2. Caracterización de los materiales.	27
3.2.1 Caracterización microestructural y química.	27
3.2.1.1 Difracción de Rayos X.	27
3.2.1.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).	30
3.2.1.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	32

3.2.1.4 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.	34
3.2.1.5 Distribución del tamaño de partícula.	34
3.2.2 Caracterización óptica y física.	36
3.2.2.1 Espectroscopia UV-visible.	36
3.2.2.2 Propiedades de textura.	39
3.3. Deposito de los materiales sobre placas de vidrio.	39
3.4. Degradación fotocatalítica de Metilvioleta 2B.	40
3.5. Pruebas de Adsorción.	44
4. RESULTADOS Y DISCUSION	46
4.1 Caracterización estructural de los materiales.	46
4.1.1. Difracción de Rayos X.	46
4.1.2. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).	49
4.1.3. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).	51
4.1.4. Análisis por fisorción de nitrógeno.	62
4.1.5. Análisis de la distribución del tamaño de partícula.	68
4.1.6. Espectroscopia de Infrarrojo.	68
4.1.7. Reflectancia Difusa UV-visible.	74
4.2. Pruebas de adsorción de Metilvioleta 2B.(MV-2B).	76
4.3. Degradación Fotocatalítica de Metilvioleta 2B.	81
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	92
 BIBLIOGRAFIA	 94

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1.1	Representación del proceso fotocatalítico heterogéneo en una partícula del catalizador TiO ₂ .	3
3.1	Técnica del método de sol-gel que se utilizó en este trabajo de investigación.	26
3.2	Difractómetro de rayos X. (Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, UNISON).	29
3.3	Microscopio Electrónico de Barrido. (SEM). (Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, UNISON).	31
3.4	Microscopio Electrónico de Transmisión. (TEM).(Departamento de Física, UNISON).	33
3.5	Equipo de Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). (Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, UNISON).	35
3.6	Analizador del tamaño de partícula. (Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, UNISON).	37
3.7	Espectrofotómetro UV-visible. (Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, UNISON).	38
3.8	Etapas del proceso inmersión-secado.	41
3.9	Estructura química del Metilvioleta 2B.	42
3.10	Caja solar.	43
3.11	Espectrofotómetro. (Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, UNISON).	45
4.1	Difractograma de TiO ₂ /Clinoptilolita a 100°C y 400°C.	47
4.2	Difractograma de los materiales: clinoptilolita, TiO ₂ , TiO ₂ /clinoptilolita100°C y TiO ₂ /clinoptilolita 400°C.	48
4.3	Difractograma de los materiales: TiO ₂ 100°C y TiO ₂ 400°C.	50

4.4	Micrografía de SEM de clinoptilolita con magnificación de: a) 750X y b) 2000X.	52
4.5	Micrografía SEM de TiO ₂ con magnificación de: a) 500X, b) 750X y c) 2000X.	53
4.6	Micrografías de SEM a 2000X del polvo TiO ₂ /clinoptilolita con tratamiento térmico de: a) 100°C y b) 400°C.	54
4.7	Micrografías de SEM a 500X de películas de TiO ₂ /clinoptilolita con tratamiento térmico de: a) 100°C y b) 400°C.	55
4.8	Imágenes de TEM de: a) polvos de TiO ₂ puro, b) clinoptilolita, c) TiO ₂ /Clinoptilolita 100°C y d) TiO ₂ /Clinoptilolita 400°C.	56
4.9	Patrones de difracción de los materiales a) TiO ₂ /Clinoptilolita 100°C, b) TiO ₂ /Clinoptilolita 400°C, c) TiO ₂ y d) Clinoptilolita.	58
4.10	Patrón de difracción de TiO ₂ con distancias interplanares.	59
4.11.	Patrón de difracción de TiO ₂ /Clinoptilolita 100°C con distancias interplanares.	60
4.12	Patrón de difracción de TiO ₂ /Clinoptilolita 400°C con distancias interplanares.	61
4.13	Isoterma de adsorción y desorción de N ₂ sobre TiO ₂ /Clinoptilolita para a) 100°C y b) 400°C.	63
4.14	Isoterma de adsorción y desorción de N ₂ sobre TiO ₂ 100°C.	64
4.15	a) Distribución del tamaño de poro y b) Porcentaje de volumen acumulado en los poros del TiO ₂ /Clinoptilolita 100°C.	66
4.16	a) Distribución del Tamaño de Poro y b) Porcentaje de Volumen acumulado en los poros del TiO ₂ /Clinoptilolita 400°C.	67
4.17	a) Distribución del Tamaño de Poro b) Porcentaje de volumen acumulado en los poros del TiO ₂ puro.	69
4.18	Distribución del tamaño de partícula del TiO ₂ puro a 100°C.	70
4.19	Distribución del tamaño de partícula del compuesto TiO ₂ /clinoptilolita 100°C.	71
4.20	Distribución del tamaño de partícula del TiO ₂ /clinoptilolita	72

	400°C.	
4.21	Análisis FTIR de los materiales en polvo.	73
4.22	Reflectancia Difusa de los materiales TiO ₂ , TiO ₂ /clinoptilolita 100°C y TiO ₂ /clinoptilolita 400°C.	75
4.23	Isoterma de adsorción de MV-2B sobre clinoptilolita.	77
4.24	Isoterma de adsorción de MV-2B sobre TiO ₂ /clinoptilolita 100°C.	78
4.25	Isoterma de adsorción de MV-2B sobre TiO ₂ /clinoptilolita 400°C.	79
4.26	Cinética de fotodegradación del tinte MV-2B en suspensión y película con TiO ₂ puro.	82
4.27	Cinética de fotodegradación del tinte MV 2B con TiO ₂ /clinoptilolita 100°C en suspensión y película.	83
4.28	Cinética de fotodegradación del tinte MV-2B con TiO ₂ /clinoptilolita 400°C en suspensión y película.	85
4.29	Cinética de fotodegradación del tinte MV-2B por cada gramo de TiO ₂ /clinoptilolita 400°C en suspensión y película.	86
4.30	Comparación de las cinéticas de degradación del tinte MV-2B de los materiales en suspensión: TiO ₂ puro, TiO ₂ /clinoptilolita 100°C y TiO ₂ /clinoptilolita 400°C.	87
4.31	Comparación de las cinéticas de degradación del tinte MV 2B de los materiales en película: TiO ₂ puro, TiO ₂ /clinoptilolita 100°C y TiO ₂ /clinoptilolita 400°C.	89

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
2.1	Catalizadores utilizados y aplicación de diferentes artículos.	22
4.1	Valores de los datos en la fórmula de Scherrer	51
4.2	Propiedades de textura de los catalizadores.	65
4.3	Valores de ΔG°_{ads} de los materiales en estudio	81
4.4	Constantes de velocidad de las cinéticas de degradación calculadas por el método gráfico.	90
4.5	Constantes del modelo Langmuir-Hinshelwood.	91

NOMENCLATURA

A	Sección transversal.
AlO ₄	Tetraóxido de aluminio.
AOPs	Procesos avanzados de oxidación.
BET	Brunauer Emmett Teller.
CA	Carbón.
C _a	Concentración del tinte en la solución.
C _e	Concentración del adsorbato en el equilibrio.
C _o	Concentración inicial.
CO ₂	Dióxido de carbono.
CVD	Deposición química en fase vapor.
DRX	Difracción de Rayos X.
ED	Difracción de electrones.
E _g	Ancho de banda prohibida.
e ⁻	Electrón.
e ⁻ / h ⁺	Pares electrón hueco.
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo.
HO•	Radical hidroxilo.
HREM	Microscopía Electrónica de alta resolución.
k	Constante de Langmuir de equilibrio de adsorción.
k _v	Constante de velocidad, hr ⁻¹ .
M _p	Peso molecular, kg/kmol.
N	Cantidad adsorbida, mg/g material.
N _A	Número de Avogadro.
N _m	Máxima cantidad adsorbida, mg/g de material en una monocapa.
O ₂ ⁻ •	Radical superóxido.
P	Presión, N/m ² .
P _o	Presión inicial, N/m ² .

R	Constante universal de los gases=8.314 kJ/kmol·K.
r_a	Velocidad de degradación.
r_p	radio promedio, Å.
S	Área superficial específica, m ² /g.
SEM	Microscopia electrónica de barrido.
SiO ₄	Tetraóxido de silicio.
T	Temperatura, K.
TEM	Microscopia electrónica de transmisión.
TiCl ₄	Tetracloruro de titanio.
TiO ₂	Dióxido de titanio.
UV	Luz ultravioleta.
X _m	valor de sorción.
λ	longitud de onda, nm.
θ	ángulo de Bragg, radianes.
β	ancho del pico a la mitad de la altura máxima, radianes.
$\Delta G_{o_{ads}}$	Cambio de energía libre de Gibbs estándar, kJ mol ⁻¹ .

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la vida y salud, así como la oportunidad de compartir con mi familia y amigos esta etapa.

A mis padres por brindarme con las manos abiertas el apoyo incondicional, gracias por enseñarme lo que han recogido a su paso.

A mi esposo Daniel por su comprensión, motivación y apoyo, porque siempre puedo contar contigo.

A mi hija Regina por ser lo más hermoso que llegó a mi vida.

A mi hermano por apoyarme siempre.

A los grandes lazos de amistad que formamos en este ciclo gracias **a mis amigas** por siempre estar allí.

A mis maestros, agradezco a mi director de tesis **Dr. Jesús Fernando Hinojosa Palafox** gracias por su guía, conocimiento, tiempo y apoyo en todo momento.

A la Universidad de Sonora, al Departamento de Investigación en Polímeros y materiales, al Departamento de Física en especial al **Posgrado en Ciencias de la Ingeniería** y a **CONACYT** por el apoyo en esta investigación.

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. Introducción

La eliminación de compuestos químicos tóxicos es uno de los retos más importantes en el control de la contaminación. La mayor parte de los contaminantes provienen del sector industrial, alrededor de 170 m³ de aguas residuales y materia orgánica son descargadas cada segundo por la industria a nivel nacional [1], siendo los principales medios contaminados el suelo, el agua y el aire. Este grave problema de contaminación y las regulaciones cada vez más estrictas que se han creado han impulsado en la última década el desarrollo de nuevas tecnologías, que utilizan procesos de oxidación para la degradación de los contaminantes. A esta familia de métodos se le denomina Procesos Avanzados de Oxidación (AOPs, "Advanced Oxidation Processes").

Los AOPs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Las AOPs se caracterizan por generar y utilizar especies oxidantes transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (HO•). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Algunas AOPs, como la fotocatalisis heterogénea, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados.

Uno de los AOPs más exitoso es la fotocatalisis heterogénea, proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos.

El proceso fotocatalítico heterogéneo se muestra en la Figura 1.1, la primera consecuencia, tras la absorción de radiación solar o artificial, es la generación de pares de e^-/h^+ que se separan entre la banda de valencia y la de conducción. Ambos emigran rápidamente a la superficie, donde el h^+ es atrapado por trampas de energía subsuperficial ($TiO^{IV} - O^{2-} - Ti^{IV}$) y el e^- por trampas superficiales ($-Ti^{IV} -$). Para impedir la recombinación de los pares generados (e^-/h^+), se requiere que Ox_1 y Red_2 estén previamente adsorbidos en la superficie, antes de la exposición del catalizador a la radiación. Si el disolvente tiene capacidad oxido-reductora (por ejemplo el agua), también actúa como donante y aceptor de electrones, de manera que para una superficie de TiO_2 hidratada e hidroxilada los huecos retenidos sobre las trampas superficiales de TiO_2 generan radicales $\bullet OH$ enlazados en la superficie.

Algunas ventajas de la fotocatalisis heterogénea que la hacen atractiva son: a) destruye sustancias muy tóxicas hasta su completa mineralización en subproductos como agua, CO_2 y ácidos inorgánicos; b) el oxígeno necesario para la reacción se obtiene de la atmósfera; c) el catalizador (típicamente TiO_2) es barato, inocuo y puede reutilizarse muchas veces; d) las sustancias son eliminadas en un único proceso en el medio en el que se encuentran disueltas y f) puede ser activado por una fuente de energía limpia, abundante, barata e inagotable como es la energía solar.

En los últimos años se ha buscado mejorar el desempeño del proceso de degradación fotocatalítica, para esto se han intentado diversas estrategias entre las principales podemos mencionar la disposición y modificación del semiconductor [2-6]. La naturaleza del semiconductor determina la velocidad y la eficiencia del proceso fotocatalítico. La fase anatasa de dióxido de titanio tiene las propiedades deseables: es químicamente estable, hay disponibilidad y es el catalizador más utilizado para procesos de oxidación.

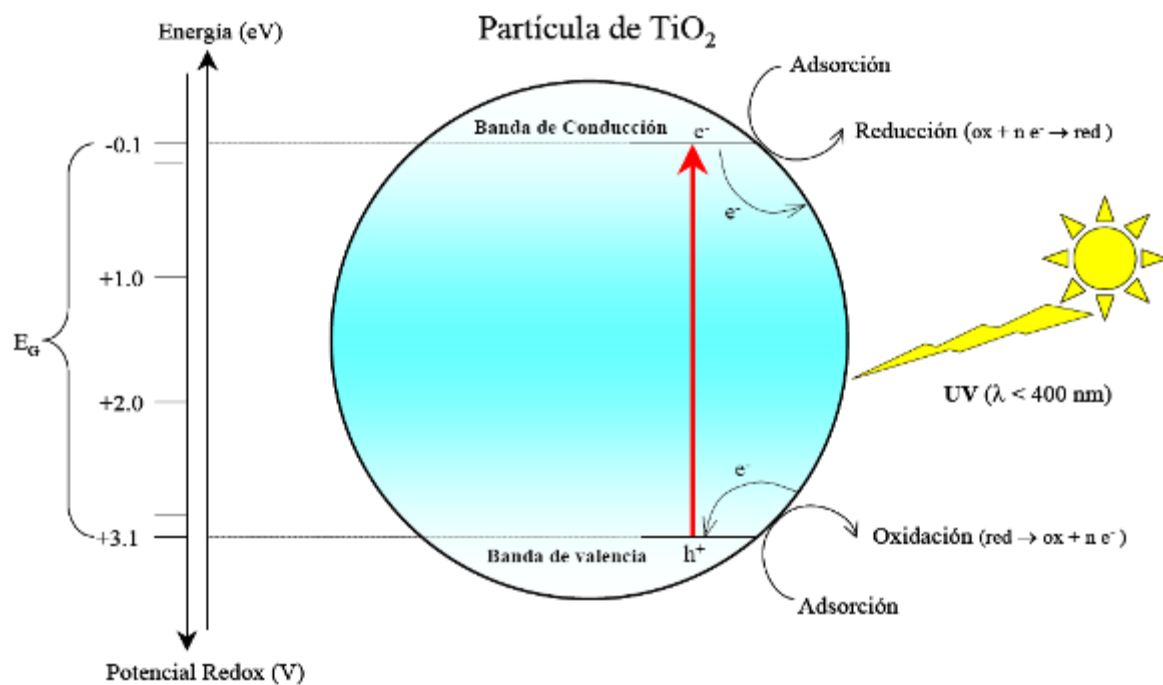


Figura 1.1. Representación de proceso fotocatalítico heterogéneo en una partícula de catalizador TiO_2 .

Hay una gran variedad de lámparas disponibles para poder activarlo debido al ancho de banda de 3.2 eV, pero no es ideal para aplicaciones solares. La fase rutilo tiene un ancho de banda menor de 3.0 eV, pero muy pocos estudios observan actividad fotocatalítica en esta fase. La foto eficiencia para reacciones de moléculas específicas generalmente es bastante baja, particularmente para procesos en fases acuosas. Gran parte de los estudios en esta área han sido dirigidos a la modificación del dióxido de titanio, probando otros semiconductores para identificar maneras de incrementar la eficiencia del proceso y mejorar la superposición del espectro de la absorción del fotocatalizador con el espectro solar. Algunas de las opciones para llegar a este objetivo son: la diversidad de técnicas de síntesis de dióxido de titanio, tratamientos superficiales hidrofóbico/hidrofílico, tratamientos térmicos, técnicas de sensibilización de TiO_2 para optimar su respuesta a la luz visible, dopaje y depósito de metales nobles en TiO_2 [11].

La disposición del semiconductor para los procesos de degradación fotocatalítica (en suspensión o película) es un aspecto en el que existen también múltiples propuestas [2-6]. Las ventajas de trabajar con el catalizador inmovilizado en lugar de en suspensión son claras: se evita la separación posterior al tratamiento, su recuperación en unas condiciones óptimas que permitan su reutilización y la resuspensión del sólido como paso previo del proceso. Para esto, se ha usado vidrio, así como diferentes materiales cerámicos, polímeros e incluso algunos metales, como sustratos.

Por otro lado, la modificación del semiconductor se ha estudiado con el objetivo de extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda, así como para incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco y minimizar su recombinación. También en la búsqueda de este objetivo se ha reportado que el depósito de un semiconductor, principalmente dióxido de titanio (TiO_2), sobre un material adsorbente de gran área superficial ayuda en el transporte del contaminante del seno de la solución a la superficie activa del fotocatalizador. Las zeolitas, materiales porosos que presentan varias aplicaciones en el sector industrial principalmente como adsorbentes, intercambiadores iónicos y catalizadores, se encuentran entre los materiales más

atractivos para utilizarse con el TiO_2 debido a su gran área superficial, volumen interno del poros, poros uniformes, estabilidad fotoquímica, alta adsorción para compuestos orgánicos, transparencia a la radiación UV-visible entre otras [7-8].

En este trabajo se seleccionó como contaminante modelo el tinte metilvioleta 2B. El metilvioleta es un colorante de la familia de los trifenilmetanos básico utilizado en la industria textil. Las razones por las que se selecciono este contaminante modelo fueron: que es un contaminante industrial real, muchas industrias usan diariamente colorantes para sus productos, inevitablemente eso se va a sus desechos industriales y es una amenaza para el medio ambiente [45], el monitoreo simple de la concentración en el tiempo, equipo disponible para mediciones, facilidad de seleccionar diluyente, además de estudios previos similares de fotocatalisis heterogénea, pero con negro de carbón, que sirvieron de referencia.

En el presente trabajo de tesis se utiliza una técnica ácido-base del método de sol gel [9] para sintetizar TiO_2 compuesto con una zeolita natural de la región (clinoptilolita) a partir de TiCl_4 , un precursor más económico que los alcóxidos de titanio comúnmente usados. La clinoptilolita tiene una estructura similar a una jaula, formada por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 unidos por átomos de oxígeno compartidos. En la aplicación adsorbente de las zeolitas, se ha reportado que un tratamiento ácido remueve el sodio y el aluminio de su estructura, logrando con esto una mayor área superficial [10]. Por lo que el medio ácido de la técnica de sol-gel aumentó el área superficial de la clinoptilolita al mismo tiempo que se depositò el TiO_2 . Este trabajo evaluó el desempeño fotocatalítico de los materiales sintetizados simple (TiO_2) y compuesto (TiO_2 /clinoptilolita) en suspensión y en película, en la degradación fotocatalítica del tinte industrial metilvioleta (MV-2B).

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo General

Evaluar el desempeño fotocatalítico de los materiales de TiO₂ simple y compuesto (TiO₂/clinoptilolita) en suspensión y depositado sobre vidrio, en la degradación fotocatalítica del tinte industrial metilvioleta (MV-2B).

1.2.2. Objetivos específicos

1. Obtener el TiO₂ simple (TiO₂) y compuesto (TiO₂/clinoptilolita) sintetizados por la técnica de sol-gel con TiCl₄ como precursor.
2. Caracterizar los materiales en sus propiedades estructurales y ópticas utilizando: difracción de Rayos X, SEM, análisis de distribución de tamaño de partícula, espectroscopia UV-Visible e infrarrojo, TEM y método BET.
3. Depositar los materiales sobre placas de vidrio.
4. Evaluar el desempeño de los materiales en suspensión y película en la degradación de metil violeta 2B.

CAPITULO 2

REVISION BIBLIOGRAFICA

2.1 Introducción.

Para justificar todo tipo de investigación es necesario tener claro el avance de conocimiento en los temas que se abarcan, por tal razón, a continuación se presenta la revisión bibliográfica de los trabajos enfocados a los temas principales abarcados en esta tesis: la síntesis del TiO_2 por la técnica de sol-gel, la inmovilización del fotocatalizador en vidrio, el tratamiento térmico al TiO_2 y a los depósitos y la elaboración de compositos TiO_2 /clinoptilolita para probar su desempeño fotocatalítico.

2.2 Síntesis de TiO_2 por la técnica sol-gel.

En la actualidad existe una gran variedad de investigaciones que han trabajado con este tipo de síntesis, a continuación se mencionan algunos que fueron de relevancia para el presente estudio.

Qinghong Zhang et. al. (2000) [12] prepararon nanopartículas de dióxido de titanio controlando la hidrólisis con TiCl_4 en solución acuosa a diferentes temperaturas, 20,70 y 95°C. Este trabajo se dirigió al estudio de los efectos que tiene la hidrólisis sobre los polvos de dióxido de titanio. Los polvos obtenidos tuvieron un tratamiento térmico de 600°C, 900°C y 400°C y fueron caracterizados por las técnicas de TEM, HREM, XRD, ED Y BET. Se observó el comportamiento de la temperatura sobre la transformación de fases anatasa y rutilo. En presencia de pequeñas cantidades de iones sulfato, la solución TiCl_4 al ser hidrolizada a 70°C, produce un polvo consistente de la fase anatasa pura, con sus partículas primarias de un tamaño de 3.5 nm, las cuales son mas finos que los polvos derivados de alcóxidos, además la transformación anatasa-rutilo fue retardada. Sin embargo, a la misma temperatura, en ausencia de sulfatos el polvo sintetizado fue una mezcla de anatasa-rutilo, con un tamaño de partícula de la fase rutilo fue 4.3 nm.

Cuando la solución TiCl_4 fue hidrolizada a 20°C , los polvos de TiO_2 resultaron amorfos y su área superficial fue de $501 \text{ m}^2/\text{g}$. Los resultados de los espectros de UV-vis indican la presencia de iones sulfato, responsables de acelerar el crecimiento de TiO_2 .

Yuhong Zhang et. al. (2001) [13] prepararon soles de titanio por hidrólisis ácida con TiCl_4 como precursor en lugar de alcóxidos de titanio. Se investigó el efecto de concentración de ácido sobre el tamaño de partícula y la estabilidad del sol. Los soles de titanio se estabilizaron con un tamaño de partícula promedio de 14 nm, este pudo ser obtenido principalmente cuando la relación molar de H^+/Ti fue de 0.5. Los soles de titanio fueron modificados con Pt, SiO_2 , ZrO_2 , WO_3 y MoO_3 para preparar una serie de catalizadores modificados, los cuales fueron usados para la oxidación fotocatalítica de formaldehído a 37°C . Estos mostraron actividades fotocatalíticas diferentes debido a la influencia de los aditivos. Comparando con TiO_2 puro, la adición de sílice ó circonia incrementó la actividad fotocatalítica, mientras que la adición de Pt y MoO_3 disminuyó la actividad, y la adición de WO_3 tuvo muy poco efecto sobre la actividad. Esto tuvo un gran significado en la conversión de formaldehído ya que se incrementó un 94% por arriba del catalizador $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. El incremento de la actividad se debió en parte a un gran área superficial, a la porosidad o al tamaño de cristal pequeño. Una comparación de estos cuatro catalizadores con la literatura en este campo sugiere que la diferencia en actividad es debido a la adición de un segundo óxido metálico, tal vez este incremento es causado por la superficie química del catalizador, particularmente por la acidez.

Qinghong Zhang et al (2002) [14] prepararon nanopartículas de dióxido de titanio por hidrólisis en una solución de tetracloruro de titanio a diferentes temperaturas. El material sintetizado fue caracterizado por calorimetría diferencial de barrido (DSC), TG/DTA, TEM, espectroscopia Raman FT y difracción de rayos X (XRD). Los resultados de XRD indican que los precipitados obtenidos por la hidrólisis de TiCl_4 a temperatura ambiente son amorfos y no tienen ningún ordenamiento. Los espectros Raman de los precipitados obtenidos a temperatura ambiente muestran 3 anchos de bandas, consistentes de componentes múltiples, las bandas de $160, 407, 613 \text{ cm}^{-1}$, corresponden a la fase anatasa

y son diferentes a la de los óxidos amorfos derivados de alcóxidos. Una pequeña cantidad de iones sulfato es muy efectiva para promover la formación de fase anatasa a temperatura ambiente. Se observaron picos sólidos y anchos exotérmicos en las curvas DSC de los precipitados amorfos en un rango de 325-485°C de temperatura, lo cual es atribuido al calor de transformación y a la posición de los picos DSC siendo sensibles a la cristalinidad de los precipitados de titanio.

Leda Saragiotto et al. (2008) [15] reportaron la preparación del catalizador TiO_2 por el método sol-gel utilizando como precursores dos alcóxidos diferentes: tetrabutoxido (IV) de titanio e isopropoxido de titanio (IV) llamados TiO_2 -TBOTC y TiO_2 -IPOTC, respectivamente. Los catalizadores se probaron en la decoloración y degradación del tinte textil naranja 122 en solución acuosa. El TiO_2 -TBOTC decoloró la solución un 100% en 40 minutos con una reducción máxima de carbón orgánico total (TOC) de 65.8%, mientras que el TiO_2 -IPOTC requirió 20 minutos para la reacción y tuvo un máximo de reducción de TOC de 27.7%. El fotocatalizador TiO_2 -TBOTC resultó ser más eficiente que el TiO_2 -IPOTC.

M.E. Rincón et. al. (2005) [9] reportaron la preparación de TiO_2 /negro de carbono por el método sol-gel, además de las propiedades ópticas y su actividad fotocatalítica. Durante la síntesis de estos materiales se utilizó TiCl_4 como precursor oxido y amonio como catalizador básico. Para las mezclas físicas de negro de carbono y dióxido de titanio, a una composición y tratamiento térmico similar, no se observa una sensibilización independientemente del tamaño de cristal del óxido. La microestructura de los materiales sol gel y/o la presencia de nitrógeno se ve relevante para el dopado de carbón. En general los compositos sol-gel superaron las mezclas físicas en la degradación del tinte metil violeta, y los datos sugieren que este mejoramiento es principalmente debido a la función del carbón durante la fotogeneración y transporte, y no solamente del área superficial superior del catalizador sol-gel.

2.3 Fotocatalizadores modificados con zeolitas y otros adsorbentes.

Tsukasa Torimoto et. al. en 1996 [17] estudiaron la fotodegradación en solución acuosa del herbicida propizamida, utilizando como fotocatalizadores: TiO_2 puro y TiO_2 soportado en materiales adsorbentes. Los adsorbentes utilizados fueron zeolita (mordenita), sílica y carbón activado. La utilización del fotocatalizador depositado en adsorbentes mejoró la velocidad de mineralización de la propizamida y redujo la concentración de productos intermedios en la solución. Los resultados experimentales sugieren que el adsorbente concentra el sustrato de baja concentración en la solución, en su superficie, proveyendo de un ambiente rico en sustrato en la interfase del adsorbente/ TiO_2 . Este efecto de concentración da como consecuencia un aumento en la velocidad de la mineralización de propizamida. Los productos intermedios son adsorbidos y posteriormente degradados en el material compuesto, de tal manera que se va reduciendo la concentración de intermedios posiblemente tóxicos en la solución.

Yiming Xu et. al. en 1997 [18] estudiaron la degradación fotocatalítica de acetofenona en medio acuoso con dióxido de titanio soportado en zeolitas microporosas tipo X, Y, y sobre tamices mesoporosos moleculares tipo MCM41. La fotoactividad del catalizador soportado estuvo fuertemente influenciada por el método de depósito de titanio, sin embargo no fue afectada por la temperatura a la cual la muestra fue calcinada. Se observó que la fotoactividad mas alta del catalizador soportado fue para un soporte que tiene bajas cantidades de Si/Al en la estructura y relativamente gran tamaño de poro. Se encontró evidencia de que la estructura cristalina de la zeolita es un factor importante en la eficiencia fotocatalítica, pero el mecanismo de las reacciones participantes con la zeolita no ha sido aclarado.

Hiromi Yamashita et. al (1998) [19] prepararon un fotocatalizador con dióxido de titanio bien dispersado sobre zeolita. Este fotocatalizador se utilizó para la reducción de CO_2 con H_2O para producir CH_4 y CH_3OH a 328 K. Las investigaciones de fotoluminiscencia in situ, Resonancia de Spin electrónico (ESR), absorción de

reflectancia difusa y espectroscopia XAFS indican que las especies de dióxido de titanio son dispersadas en la estructura y dentro de las cavidades de la zeolita además existe una coordinación tetraédrica. La transferencia de carga del estado excitado de dióxido de titanio juegan un rol muy significativo en la reducción del CO_2 con agua, con una alta selectividad para la formación de CH_3OH , mientras que el catalizador con un agregado de coordinación octaédrica de las especies de dióxido de titanio muestra una alta selectividad para la producción de CH_4 , siendo similar las reacciones sobre el polvo TiO_2 . Los tamices moleculares mesoporosos de titanio exhiben una alta reactividad fotocatalítica para la formación de CH_3OH , siendo mas alta que la del catalizador de polvos de TiO_2 . La adición de platino sobre el catalizador altamente dispersado de oxido de titanio, promueve la separación de cargas la cual lleva a un incremento en la formación de CH_4 en lugar de la formación de CH_3OH .

Fotini Kiriakidou et al. (1999) [20] investigaron la degradación fotocatalítica de naranja 7 (AO7), un tinte azo no biodegradable, con TiO_2 como fotocatalizador irradiado con una fuente de luz simuladora de luz solar. Los efectos de los parámetros operacionales, como por ejemplo la concentración del tinte, el contenido de fotocatalizador, el pH de la solución y la energía de la luz incidente sobre la velocidad de degradación de la solución acuosa de AO7 fueron examinados. Se investigó el efecto de la incorporación de cationes con un número de valencia mayor y menor que el catión madre en la matriz de TiO_2 . Los resultados mostraron que la causa de la eficiencia del fotocatalizador y la selección optima de los parámetros de operaciones pueden llevar a la decoloración y a disminuir las sustancias de la demanda química de oxígeno en soluciones de tintes.

Qing Dai et. al. (1999) [21] investigaron la actividad fotocatalítica de dióxido de titanio soportado en silica mesoporosa hexagonal (HMS) y en zeolita Y (NaY) fotodegradando 2,4,6-triclorofenol (TCP) como pruebas de reacción. Descubrieron que la actividad fotocatalítica de TiO_2/HMS fue más alta que la de polvos TiO_2 y TiO_2/NaY . Además se encontró que el TiO_2/HMS tuvo la máxima actividad fotocatalítica con un bajo contenido de titanio. El gran tamaño de poro de la HMS utilizada para soportar el TiO_2 ,

tuvo la mejor actividad fotocatalítica de TiO_2 para degradación de contaminantes orgánicos. Estas observaciones sugieren que la estructura soportada fue el factor principal y responsable del mejoramiento de la actividad fotocatalítica del TiO_2 . La caracterización de las muestras por TEM, XRD, BET y los espectros UV-visible y de reflectancia difusa indica que las estructuras de HMS y TiO_2 fueron confirmadas y el TiO_2 que no entro dentro de la estructura del HMS se formo como nanoparticulas sobre todo el soporte.

Takayuki Ban et. al (1999) [22] estudiaron las propiedades fotocatalíticas de la zeolita TS-1 en la reacción de degradación de monoetanolamina (MEA). Cuando la zeolita fue mezclada en solución acuosa, las moléculas de MEA fueron depositadas en los átomos de titanio sobre TS-1 puesto que estos fueron coordinadamente insaturados. De hecho, los átomos de titanio en TS-1 fueron apartados y coordinados por cuatro átomos de oxígeno. El cambio en la situación de coordinación alrededor del átomo de titanio cambio la absorción de luz ultravioleta (UV) de alrededor de 220 nm, lo cual es absorción intrínseca de TS-1, para una longitud de onda alrededor de 300 nm. Cuando la mezcla en suspensión de TS-1 y MEA fueron irradiadas por luz UV con una longitud de onda alrededor de 300 nm, la fotoexcitación de titanio sobre especies MEA absorbidas condujeron a la degradación de moléculas MEA. Aunque la actividad fotocatalítica por peso de especies fue más baja para TS-1 que para dióxido de titanio la actividad de átomos de titanio en TS-1 fue más alta que en el TiO_2 . La fuerte adsorción de MEA en TS-1 y su estructura microporosa es atribuida a la alta actividad de la reacción fotocatalítica.

Jinlong Zhang et. al (2000) [23] prepararon un fotocatalizador con especies de óxido de titanio dentro de la estructura de materiales mesoporosos (Ti-HMS) por síntesis hidrotérmica. El Ti-HMS presento una alta reactividad fotocatalítica para la descomposición de NO dentro de N_2 y O_2 a 275K. Las investigaciones con las técnicas de reflectancia difusa in situ y difracción de rayos X indicaron que las partículas de

óxido de titanio se dispersaron muy bien dentro de la estructura de la zeolita, en una coordinación tetraédrica con poco titanio contenido.

Elena Vaisman et. al (2000) [24] estudiaron un composito fotocatalizador TiO_2 /zeolita. Encontraron que poca cantidad de TiO_2 sobre la zeolita ZSM-5 produjo un fotocatalizador con alta eficiencia, en especial en la eficiencia de luz recolectada. La comparación de la vibración a 90° de ^{29}Si en el espectro de resonancia magnética nuclear con el espectro CP-MAS de ^1H - ^{29}Si permite la medición de el desplazamiento de -OH de la superficie de la zeolita por Si-O-Ti por quimisorción. El 2.5 % en peso de TiO_2 cubre el 16-18% de área superficial BET en el composito. Teóricamente una monocapa de TiO_2 anatasa del 2.5 % en peso cubre de 10% a 20% de superficie BET, dependiendo de la orientación de la celda unitaria de anatasa. Al utilizar un valor superior a 2.5 % en peso de TiO_2 , se promueve un crecimiento de la fase titanio sin promover el desplazamiento -OH e incrementa la cobertura de la superficie. La energía filtrada de TEM muestra que el crecimiento de TiO_2 ocurre con irregularidades sobre la superficie ZSM-5.

Shuji Fukahori et. al. en 2003 [25], prepararon un composito tipo hoja de papel de dióxido de titanio y zeolita con la técnica de fabricación de papel, utilizando pulpa y fibras cerámicas como matriz de la hoja. También llevaron a cabo una evaluación del desempeño fotocatalítico del material compuesto, degradando el compuesto orgánico bifenol A (BPA) disuelto en agua e irradiado con luz UV. Las hojas de TiO_2 puro pudieron descomponer al compuesto BPA, pero con una menor eficiencia de degradación que la correspondiente a la suspensión de TiO_2 . Las hojas de la zeolita sin TiO_2 no pudieron remover completamente al contaminante del agua debido al equilibrio de adsorción. Las hojas del composito TiO_2 /zeolita tuvieron una eficiencia de degradación equivalente a la de la suspensión de TiO_2 , sin embargo las hojas son más fáciles de manejar que la suspensión.

Guiyang Yan et. al (2004) [26] estudiaron la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos en corrientes de aire y en solución, usando un fotocatalizador comercial HZSM-5. Se encontró que este fotocatalizador tiene un imprevista actividad fotocatalítica para etileno, bromometano y metil naranja. Los análisis XRF y AAS revelan que todas las muestras de HZSM-5 utilizadas contienen cierta cantidad de trazas de hierro. La actividad fotocatalítica de las muestras fue proporcional al contenido de hierro. Los resultados preliminares de la caracterización de XRD, DRS, XPS y SPVS sugieren que la mayoría del hierro existe en la estructura de la zeolita y en la coordinación tetraédrica. Las especies de hierro pueden ser excitadas por irradiación UV para formar una transferencia de cargas excitada y un estado excitado de electrón de Fe^{+3} , los cuales son responsables del comportamiento fotocatalítico del material.

A. Bhattacharyya et. al. en 2004 [27] llevaron a cabo la degradación fotocatalítica de naranja II con un fotocatalizador depositado sobre materiales adsorbentes. Los autores se plantearon mejorar la capacidad de degradación fotocatalítica del TiO_2 , aumentando su área superficial con ayuda de soportes inertes adsorbentes. El dióxido de titanio se depositó usando el método sol-gel en tres tipos diferentes de adsorbentes: mesoporoso (MCM-41), microporoso (b-zeolita) y con estructura en columnas (montmorillonita), utilizando diferentes cantidades de dióxido de titanio (10–80% en peso). Los catalizadores fueron caracterizados por varias técnicas analíticas: XRD, SEM-EDX, XPS y BET. Adicionalmente se llevaron a cabo estudios de adsorción sin iluminación (en oscuridad) y se evaluó la eficiencia fotocatalítica de los catalizadores soportados. Para evaluar la eficiencia fotocatalítica se usó el tinte naranja II en agua, como contaminante modelo bajo diferentes condiciones de operación. Todos los catalizadores soportados tuvieron una mejor eficiencia de degradación del naranja II, que la correspondiente al TiO_2 puro producido por el método de sol-gel y al catalizador comercial Degussa-P25.

Kazuhiro Maekawa et. al. en 2005 [28] realizaron la síntesis de sílica mesoporosa hidrofóbica (HMS(F)) usando tetraetil-ortosilicato (TEOS), fluoruro de tetraetilamonio

(TEAF) como fuente de fluoruro y dodecilamina (DDA) como patrones. El TiO_2 depositado sobre la sílica hidrofóbica ($\text{TiO}_2/\text{HMS}(\text{F})$) presentó un funcionamiento fotocatalítico eficiente para la degradación de alcoholes (2-propanol y 2-hexanol) diluidos en agua. La superficie de la sílica mesoporosa hidrofóbica, resultó adecuada para llevar a cabo la reacción fotocatalítica para la degradación de componentes orgánicos diluidos en agua.

Yoon-Jeong Do et. al. en 2005 [29] estudiaron la descomposición fotocatalítica de 4-nitrofenol en luz UV y visible preparando una serie de muestras con diferentes materiales. Los materiales considerados fueron: Ti-MCM-41 con diferentes proporciones de Si/Ti y Cr-Ti, y TiO_2 -MCM-41 variando las proporciones de TiO_2 . Se observó que la actividad fotocatalítica de las muestras de Ti-MCM-41 estuvo fuertemente influenciada por la cantidad de titanio. Bajo iluminación UV, la mas alta actividad fotocatalítica para la descomposición de 4-nitrofenol correspondió al composito Ti-MCM-41 con una proporción Si/Ti de 20.

Fangfei Li et. al. (2005) [30] investigaron la interacción de la superficie entre TiO_2 y la zeolita natural clinoptilolita. Se utilizaron las técnicas de microscopia electrónica de transmisión, microscopia de fuerza atómica, difracción de rayos x, reflectancia difusa por transformada de Fourier y espectroscopia de infrarrojo lejano. Se estudió la velocidad de degradación fotocatalítica de metil naranja, las mediciones se hicieron con un tinte azo en sistema acuoso para comparar las actividades fotocatalíticas de diferentes fotocatalizadores. Se desarrolló un modelo para explicar la incorporación entre partículas de TiO_2 y zeolita natural. Los resultados muestran que las partículas de TiO_2 depositadas sobre zeolita son de 50 nm o más, siendo más pequeñas que el material puro y la combinación química con zeolita. Debido a la capacidad de adsorción y la existencia de capturadores de electrones, el TiO_2 -zeolita resultó más eficiente a una baja concentración inicial y en el último periodo de fotodegradación, se comparó con el material TiO_2 puro.

M.E. Trujillo et. al. (2006) [31] obtuvieron un fotocatalizadores basados en nanoestructuras de TiO_2 y partículas de negro de carbono por técnicas físicas (molienda) y químicas de preparación (técnica sol-gel). Los materiales fueron caracterizados por difracción de rayos x, espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia óptica y análisis fotoelectroquímico para explicar la eficiencia de fotodegradación de estos materiales. La mejor adsorción del metil violeta en solución acuosa observada en los materiales sol-gel, no mejoró la actividad fotocatalítica sustancialmente ya que el composito sol-gel superó ligeramente a la mezcla física y al TiO_2 . Los resultados de la actividad fotoelectroquímica de los compositos, muestran que los obtenidos por medios físicos presentan bastantes sitios inactivos, mientras que los compositos sol-gel presentan una superficie uniforme activa. Las propiedades de rectificación creadas por el carbono en los compositos sol-gel y la abundancia de grupos hidroxilos en la superficie del óxido son consideradas como responsables de la actividad a largo plazo de los fotocatalizadores.

Rusheng Yuan et. al. en 2006 [32] depositaron dióxido de titanio sobre fibras de carbón activado (ACF) con diferentes áreas superficiales, utilizando un residuo obtenido al calcinar una resina epoxi, para la unión entre el TiO_2 y el ACF. Posteriormente, se investigaron las propiedades superficiales del material así como la fotodegradación de aguas residuales de un molino de papel. Después de haber depositado el TiO_2 , el área superficial del catalizador soportado (TiO_2/ACF) disminuyó, pero se mantuvo la estructura de poro del ACF. Los resultados de la fotodegradación mostraron que el incremento en el área superficial favorece la disminución de la DQO (demanda química de oxígeno) en los efluentes del molino de papel. La mayor disminución en la DQO se obtuvo utilizando un material TiO_2/ACF con un área superficial moderada y una estructura de poro adecuada para las moléculas orgánicas de los efluentes. La actividad fotocatalítica del material TiO_2/ACF fue más alta que la correspondiente al TiO_2 comercial (P25) en suspensión, y esta no mostró ninguna disminución al utilizar el material repetidamente.

En esta investigación M. Nikazar et. al. (2006) [33] estudiaron la degradación fotocatalítica del tinte azoico amarillo 23 disperso en agua. El óxido de titanio fue soportado sobre clinoptilolita (zeolita natural de Irán) utilizando el método de estado sólido de dispersión (SSD). Los resultados muestran que $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolita}$ es un catalizador activo. El máximo efecto de fotodegradación fue observado para 10% en peso de TiO_2 y 90% de clinoptilolita. Se observó una reacción de primer orden con una constante de reacción de primer orden $k=0.0119 \text{ min}^{-1}$. Se estudió el efecto de algunos parámetros como el pH, la cantidad de fotocatalizador y la concentración inicial del tinte.

Rajesh J. Tayade et. al. en 2007 [34] prepararon un compuesto de $\text{TiO}_2/\text{zeolita}$, añadiendo zeolita en la solución de tetraisopropóxido de titanio. Los autores llevaron a cabo una caracterización del material aplicando las técnicas siguientes: difracción de rayos x, microscopía electrónica de barrido y adsorción de N_2 . Además confirmaron la presencia de TiO_2 sobre la superficie de la zeolita con la técnica de espectroscopia de reflectancia difusa UV-visible. Finalmente estudiaron la actividad fotocatalítica del compuesto TiO_2 -zeolita, llevando a cabo la degradación del tinte azul de metileno en solución acuosa. La mayor actividad fotocatalítica se obtuvo con un compuesto que contenía el 1% en peso de TiO_2 . En el estudio se demuestra que el TiO_2 depositado en zeolita tiene una mayor actividad fotocatalítica que el TiO_2 puro, lo anterior para bajas cantidades de TiO_2 sobre la superficie de la zeolita.

Ma. Esperita Trujillo et. al. en 2007 [35] reportan los resultados de la adsorción y degradación fotocatalítica del tinte metil violeta 2B ($\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{Cl}$), utilizando un material compuesto de TiO_2 y una zeolita (clinoptilolita). El material compuesto se obtuvo mediante la síntesis ácida del TiO_2 a partir de tetracloruro de titanio. El proceso de degradación fotocatalítica del tinte resultó en la eliminación del 85% del tinte en un lapso de 15 horas, empleando $\text{TiO}_2/\text{clinoptilolita}$ sin tratamiento térmico. Mientras que al aplicarle un tratamiento térmico a 400°C por una hora, se logra eliminar el 76% del tinte presente en solo media hora.

Miguel A. Hernández et. al. (2007) [36] estudiaron la adsorción de compuestos orgánicos clorados con los siguientes materiales: clinoptilolita natural dealuminizada, SiO₂ microporosa y SiO₂ microporosa dopada con plata. Se utilizó la técnica de cromatografía de gases para la medición. El sólido SiO₂ microporoso fue sintetizado por la técnica de sol gel con tetraetoxisilano como precursor en presencia de metanol. La dealuminización de la zeolita se hizo con tratamiento ácido (HCl). La adsorción de compuestos clorados (C_xH_yCl_z) como clorobenceno, cloroformo y tetracloruro de carbono sobre los materiales mencionados se hizo en un rango de temperatura de 398 a 498 K. Los datos de la adsorción de C_xH_y-Cl_z se aproximaron a las ecuaciones de adsorción de Freundlich y Dubinin-Astakhov, en el rango de temperatura seleccionado. Las energías de interacción entre el adsorbato clorado y los sustratos SiO₂ microporoso, SiO₂ dopado con plata y clinoptilolita, fueron evaluados del calor de adsorción, encontrándose que sigue un orden en decrecimiento de la manera siguiente: q (clorobenceno) > q (cloroformo) > q (tetracloruro de carbono).

Cheng-Cai Wang et. al. (2008) [37] investigaron la degradación fotocatalítica de un tinte (violeta 10) usando TiO₂ soportado en zeolita Y; así como los efectos de los parámetros de operación. Evaluaron los estados físicos y químicos de zeolita soportando TiO₂ por medio de las técnicas de difracción de rayos X, infrarrojo por transformada de Fourier e isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno. Se examinaron los efectos de los parámetros de operación sobre la degradación fotocatalítica, incluyendo: la temperatura de calcinación, pH, concentración inicial del tinte y cantidad de catalizador. La reacción fotocatalítica sigue una cinética de primer orden para todos los catalizadores. Se encontró una fotodegradación óptima resultante del uso de una fracción peso de TiO₂ de 20%, una temperatura de calcinación de 600°C y un pH entre 9 y 10.

2.4 Fotocatalizadores inmovilizados en vidrio.

Lianyong Su et. al. (1997) [38], prepararon películas de óxido de titanio por sinterización de coloides sobre un soporte de vidrio. Las partículas de la película de TiO_2 exhiben comportamientos reversibles fotocromáticos y electrocromáticos. Las películas delgadas de semiconductores proporcionan una manera conveniente de mejorar la eficiencia de la degradación fotocatalítica. La fotocatalisis electroquímicamente asistida puede ser aplicada para reactores fotocatalíticos con partículas de semiconductores inmovilizados.

D. Robert et. al. (1999) [39] presentaron la preparación de TiO_2 soportado sobre fibra de vidrio por el método sol-gel. Se investigó la influencia del tiempo de tratamiento térmico sobre superficies específicas, cristalinidad y actividad fotocatalítica del semiconductor para la degradación de un contaminante modelo: benzamida. Evaluaron la actividad fotocatalítica del catalizador soportado (TiO_2 -FG) por medio de un reactor de laboratorio y un reactor CPC. El mejor resultado de actividad se encontró para un tratamiento de 500°C durante 20 horas. Estas condiciones han sido aplicadas para preparar TiO_2 soportado sobre fibra de vidrio. Se muestra que el mismo catalizador puede ser reusado varias veces. El catalizador soportado tiene una buena actividad fotocatalítica para la benzamida. Sin embargo, la evolución de carbono orgánico total (TOC) del resultado con TiO_2 -FG es muy baja. Esta observación indica que el proceso de degradación no es el mismo como el llevado a cabo con el material comercial (TiO_2 -P25).

Jean-Marie Herrmann et. al. (1999) [40] estudiaron la degradación fotocatalítica de ácido málico. Realizaron experimentos en laboratorio para determinar e identificar los 15 productos intermedios en la degradación, se presentan cuatro vías paralelas en la degradación. El experimento se desarrolló en un fotoreactor solar piloto de la PSA (Almería, España) a gran escala (250 L). Se observaron los principales productos intermedios y las leyes de cinética. El TiO_2 se utilizó en solución y soportado sobre

varios platos rígidos inertes. La inmovilización del catalizador se hizo sobre vidrio y cuarzo por el procedimiento de inmersión y sobre acero inoxidable por un proceso de deposición electroforética. Los materiales resultantes han sido caracterizados por XPS, SEM/EDX, XRD y espectroscopia de absorción UV-visible. La actividad fotocatalítica en función de la naturaleza del soporte decreció en el siguiente orden: $\text{TiO}_2/\text{cuarzo} > \text{TiO}_2/\text{acero} = \text{TiO}_2/\text{vidrio} \gg \text{fotólisis}$. Este descenso en la actividad fotocatalítica ha sido atribuido a la presencia de impurezas catiónicas (Si^{4+} , Na^+ para vidrio y Cr^{3+} , Fe^{3+} para acero inoxidable) en la capa de TiO_2 como consecuencia del tratamiento térmico necesario para mejorar la cohesión de la capa de titanio y su adhesión sobre el soporte.

Akawat Sirisuk et. al. (1999) [41] estudiaron la degradación de etileno sobre películas de TiO_2 soportadas en anillos de vidrio. Los anillos de borosilicato fueron recubiertos con dióxido de titanio sol-gel generado en la hidrólisis de isopropóxido de titanio. El flujo de reactante alimentado fue de 48.99 o 1055 ppm de etileno en un reactor tubular continuo de lecho empacado con anillos de vidrio recubiertos y rodeado por bombas fluorescente azul y negra. El efluente fue analizado por cromatografía de gases. El dióxido de titanio soportado sobre los anillos de vidrio tuvo una más alta actividad fotocatalítica que el titanio no soportado. Los estudios cinéticos preliminares de la oxidación fotocatalítica de etileno sugieren que la velocidad de reacción puede ser descrita usando la expresión de velocidad de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson.

Abdelkader Hilmi et. al. (1999) [42] utilizaron platos de vidrio cubiertos de TiO_2 en el proceso fotocatalítico de recolección de mercurio, plomo, cobre y cadmio de soluciones acuosas que contienen metales individuales y mezclas. Se utilizó voltametría para obtener las concentraciones de los metales individuales. Se demostró que 100 ml de solución conteniendo 10 ppm de cada uno de los cuatro metales podría ser tratada con un recubrimiento de 10 cm^2 de TiO_2 durante una hora para no tener detección de concentración de metal. Los datos fueron obtenidos para mostrar la efectividad en tratamiento de soluciones conteniendo plata, indicando la oportunidad de el proceso fotocatalítico en el procesamiento de desechos fotográficos.

Jianguo Yu et. al. (2000) [43] prepararon películas delgadas transparente de TiO_2 en fase anatasa de tamaño nanométrico con actividad fotocatalítica, por medio de la técnica sol-gel sobre vidrio de cal sodada, cuarzo fundido y vidrio de cal sodada precubiertos con una capa de SiO_2 . Los resultados de las películas fueron caracterizados por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopia electrónica de transmisión (SEM) y difracción de rayos X (XRD). La actividad fotocatalítica de varias películas fue evaluada mediante la degradación fotocatalítica de metil naranja en medio acuoso. La difusión de iones sodio y calcio del vidrio en la película de TiO_2 resultó ser perjudicial para la actividad fotocatalítica. Se retardó este efecto dentro de la película TiO_2 con una capa interfacial de SiO_2 de 0.3mm sobre el vidrio de cal sodada.

2.5 Conclusiones de la revisión bibliográfica.

En cuanto a los trabajos con materiales sol-gel ha habido un progreso considerable en la última década en el entendimiento de la química del proceso sol-gel y de los mecanismos físicos involucrados. Algunos trabajos han sido dirigidos a la caracterización de los materiales sol-gel y se ha comprobado que los polvos son más finos que los derivados de alcóxidos además de presentar tamaño nanométrico. Se presentan también algunos artículos en donde se modifican los soles de titanio incorporando metales [13], con un incremento en algunos casos de la actividad fotocatalítica; así como el uso de diferentes precursores [13-15] para verificar con cual se obtiene un material apropiado y eficiente. En este trabajo se utilizará la técnica sol-gel con TiCl_4 para la síntesis de los materiales, un precursor más económico que los alcóxidos de titanio comúnmente usados.

Por otro lado, se revisaron estudios donde se modifica el catalizador con diferentes tipos de materiales principalmente zeolitas, tanto sintéticas como naturales las cuales incorporan durante la síntesis del material, en algunos casos en forma física. En la Tabla 2.1 se presentan las diferentes zeolitas utilizadas y la aplicación.

Tabla 2.1 Catalizadores utilizados y aplicación de diferentes artículos.

Referencia	Catalizadores utilizados	Aplicación
Tsukasa Torimoto	TiO ₂ /zeolita (mordenita), TiO ₂ / sílice y TiO ₂ /carbón activado.	Degradación de propizamida
Yiming Xu	TiO ₂ /zeolitas microporosas tipo X e Y, TiO ₂ /tamices mesoporosos moleculares tipo MCM41	Degradación acetofenona
Hiroshi Yamashita	TiO ₂ /Y-zeolita	Producción CH ₄ y CH ₃ OH
Fotini Kiriakidou	TiO ₂	Degradación de naranjo 7 (AO7)
Qing Dai	TiO ₂ /silica mesoporosa hexagonal (HMS), TiO ₂ /zeolita Y (NaY)	Degradación de 2,4,6-triclorofenol (TCP)
Takayuki Ban	TiO ₂ /zeolita TS-1	Degradación monoetanolamina (MEA).
Jinlong Zhang	TiO ₂ /materiales mesoporosos (Ti-HMS)	Descomposición de NO
Elena Vaisman	TiO ₂ /zeolita ZSM-5	Caracterización
Shuji Fukahori	composito tipo hoja de papel de TiO ₂ / zeolita	Descomposición de bifenol A (BPA)
Guiyang Yan	Fotocatalizador comercial HZSM-5.	Degradación de etileno, bromo metano y metil naranjo
A. Bhattacharyya	TiO ₂ /mesoporoso (MCM-41), TiO ₂ / microporoso (b-zeolita) y con estructura en columnas (montmorilonita)	Degradación naranja II
Kazuhiro Maekawa	TiO ₂ /HMS(F) silica hidrofóbica	Degradación de 2-propanol y 2-hexanol
Fangfei Li	TiO ₂ /clinoptilolita.	Degradación de metil naranja
Yoon-Jeong Do	Ti-MCM-41 con diferentes proporciones de Si/Ti y Cr-Ti, y TiO ₂ -MCM-41 variando las proporciones de TiO ₂	Degradación de 4-nitrofenol
Rusheng Yuan	TiO ₂ /fibras de carbón activado (ACF)	Degradación de aguas residuales
M. Nikazar	TiO ₂ /clinoptilolita (zeolita natural de Irán)	Degradación de azoico amarillo 23
Rajesh J. Tayade	TiO ₂ /zeolita NaY	tinte azul de metileno
Miguel A. Hernández	Clinoptilolita natural y dealuminada, SiO ₂ microporosos dopados con plata	Adsorción de compuestos cloro orgánicos
Cheng-Cai Wang	TiO ₂ /zeolita Y	Degradación de tinte (violeta 10)

Como podemos observar la mayoría de los trabajos utilizan zeolitas sintéticas, en cuatro trabajos se utilizan zeolitas naturales: mordenita [17] y clinoptilolita [30,33,36]. Fangfei et al. [30] trabajaron con una clinoptilolita proveniente de China estudiando el efecto de interacción de las superficies TiO_2 y clinoptilolita, el depósito se realiza por dispersión de estado sólido y una proporción en peso de 10% TiO_2 y 90% clinoptilolita, Nikazar [33] utiliza una zeolita de la región de Irán y Miguel Hernández et. al (36) presenta trabajos de adsorción. La clinoptilolita utilizada en este trabajo es de la región de Ures además de ser diferente proporción y enfocada a degradación fotocatalítica. Sin embargo no hay referencias sobre composites de TiO_2 /zeolita inmovilizados sobre un sustrato, lo que evitaría los problemas de recuperación. En los artículos presentan TiO_2 puro, utilizan el vidrio para inmovilizarlo en forma de platos, anillos, fibras etc. con diferentes métodos de depósito: sinterización de coloides, deposición electroforética entre algunos. En este trabajo se utiliza un método sencillo y económico además de depositar TiO_2 /zeolita y lograr películas con muy buena adherencia.

En resumen, los autores generalmente han utilizado TiO_2 comercial y zeolitas sintéticas, en sistemas donde el compuesto se encuentra en suspensión, los inmovilizados en vidrio solo trabajan con TiO_2 puro, solo 3 casos que utilizan la clinoptilolita tienen diferente enfoque y además de que utilizan diferente método de síntesis del material y no lo depositan en vidrio. Por lo anterior, se puede afirmar que el uso de zeolitas naturales en fotocatalisis todavía tiene mucho que explorarse, el tema propuesto en este estudio, consistente en evaluar el desempeño fotocatalítico de un composite TiO_2 /zeolita natural obtenido con la técnica de sol-gel y probado en suspensión e inmovilizado en vidrio, no ha sido todavía estudiado.

CAPITULO 3

METODOLOGIA

3.1. Elaboración de los materiales TiO₂ y TiO₂/clinoptilolita

Existe una gran variedad de métodos para obtener partículas de TiO₂ en solución, como la descomposición o hidrólisis de alcóxidos de titanio, la deposición química en fase vapor (CVD) o la oxidación del tetracloruro de titanio, pero en todos los casos al final se requiere una etapa de calcinación a alta temperatura (de 800 a 1200 °C en la mayoría de los casos), para obtener polvos de TiO₂ cristalino y activo fotocatalíticamente. Entre las técnicas disponibles, el proceso sol-gel es sin duda la más sencilla y la más barata. Las ventajas de los métodos de sol-gel son su versatilidad y la posibilidad de obtener materiales de gran pureza (como monolítico en forma de bloques, polvo o capas finas).

La síntesis de los materiales se hizo por la técnica sol-gel la cual esta compuesta por las siguientes etapas:

1. Preparación del sol (solución). Existen dos vías básicas para obtener la solución (sol): los sistemas acuosos y los sistemas orgánicos. En los sistemas acuosos se utilizan como precursores óxidos coloidales, hidróxidos y sales tanto orgánicas (acetatos), como inorgánicas (nitratos), estos compuestos se dispersan o se disuelven en agua. Los sistemas orgánicos se obtienen a partir de compuestos metal-orgánicos, principalmente alcóxidos disueltos en un solvente orgánico que generalmente es un alcohol.
2. Gelificación. Las reacciones de hidrólisis y condensación de la etapa anterior, conducen a la formación de agregados (cluster), que se enlazan hasta formar un único agregado gigante denominado gel. En el momento de formación del gel hay muchos clusters en la solución que se unen entre sí para formar una red solida, responsable de la elasticidad y ocurre un cambio abrupto de la viscosidad.

3. Envejecimiento. Luego de la gelificación el sistema continúa reaccionando, produciendo cambios químicos y nanoestructurales:
 - Polimerización: este proceso aumenta la interconexión del esqueleto sólido, en consecuencia aumenta la densidad y la resistencia mecánica del sólido.
 - Sinéresis: es la contracción del esqueleto sólido de gel, acompañada de la expulsión de la fase líquida contenida en los poros.
 - Crecimiento: este proceso se debe a la disolución y precipitación producida por la diferencia de solubilidad entre las partículas.
 - Cambios de fases: en todo el proceso de envejecimiento pueden ocurrir otros cambios de fases además de la sinéresis, por ejemplo la fase líquida se puede dividir en dos, también puede ocurrir cristalización de sales utilizadas en los sistemas multicomponentes.
4. Secado y tratamiento térmico. La fase líquida constituye la mayor parte (70-90%) del volumen del gel húmedo y cuando esta se evapora, se observa una contracción acompañada de endurecimiento del gel.

El precursor utilizado en este trabajo es tetracloruro de titanio (TiCl_4). Es conveniente resaltar que este precursor es de bajo costo y ya se ha probado en materiales compuestos con negro de carbón [9].

Los materiales elaborados fueron TiO_2 solo y TiO_2 con zeolita, en una relación aproximada de 90/10 en peso, con tratamiento térmico de 100°C y 400°C . En un estudio previo reportado en la literatura para la degradación fotocatalítica del tinte industrial amarillo 23 [33], se encontró que la proporción en peso óptima de TiO_2 /clinoptilolita fue de 90/10, por lo que se decidió aplicar esta relación en el presente estudio. La zeolita utilizada (clinoptilolita), se obtuvo de un yacimiento ubicado en el municipio de Guadalupe de Ures, Sonora (latitud $29^{\circ}29'$ y longitud $110^{\circ}19'$). El procedimiento de síntesis se resume en la Figura 3.1.

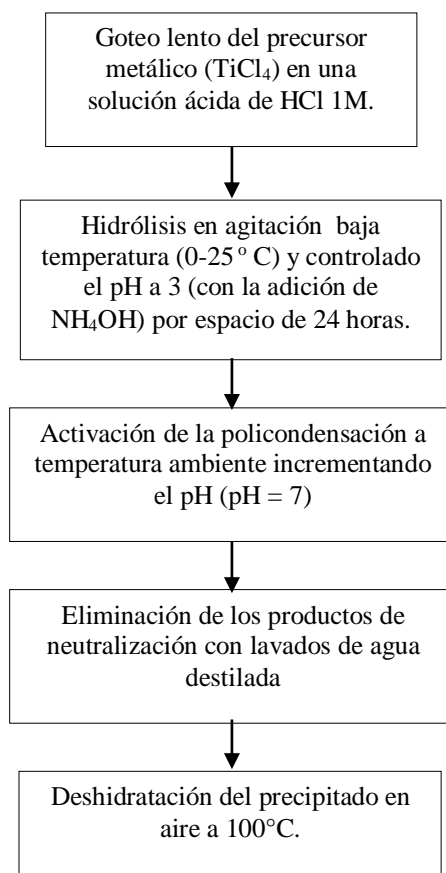


Figura 3.1. Técnica del método de sol-gel que se utilizó en este trabajo de investigación.

En el caso del material TiO₂/clinoptilolita, la zeolita se añade a la solución ácida (HCl 1 M) previa a la incorporación por goteo del precursor metálico (TiCl₄), a baja temperatura y agitación constante por espacio de 24 horas, manteniendo el pH a 3 con goteo de NH₄OH.

La policondensación se activa a temperatura ambiente incrementando el pH (pH=7) con NH₄OH. Posteriormente se eliminan los productos de neutralización o remanentes de los productos intermedios solubles. El precipitado se deshidrata en aire a 100°C (TiO₂/clinoptilolita 100°C) y una parte de este material es horneado a 400°C por 1 hora (TiO₂/clinoptilolita 400°C), con el propósito de inducir mayor cristalinidad. Para el TiO₂ se sigue el procedimiento de la Figura 3.1 sin incorporar la clinoptilolita.

3.2. Caracterización de los materiales.

3.2.1. Caracterización microestructural y química.

El análisis microestructural y químico se llevo a cabo por medio de las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía de infrarrojo (FTIR). Las condiciones en que se realizó cada una de ellas y la explicación de la técnica se mencionan a continuación.

3.2.1.1. Difracción de Rayos X.

La técnica consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de la muestra. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y por difracción da lugar a un patrón de intensidades, que se puede interpretar según la ubicación de los átomos en el cristal aplicando la ley de Bragg.

Los resultados permiten abordar la identificación de fases cristalinas, puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico, tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo.

El equipo en el que se realizó el análisis es un difractómetro de rayos X Rigaku Geigerflex usando radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.522\text{\AA}$) y un monocromador de grafito (Figura 3.2). La muestra se introduce en el aparato en polvo sin ningún tratamiento.

Esta técnica se utilizó para la determinación de la naturaleza de la fase cristalina y tamaño de cristal. El tamaño medio del cristal se obtuvo con los datos obtenidos en el estudio y con la fórmula de Scherrer dada por:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Donde:

D (nm) = diámetro del grano de cristal.

λ (nm) = longitud de onda de Rayos X.

θ (rad) = ángulo de Bragg.

β (rad) = el ancho del pico a la mitad de la altura máxima.

La ecuación de Scherrer predice el tamaño del cristal, si este es menor a 1000\AA [16]. La forma más sencilla de obtener la ecuación de Scherrer es tomar la derivada de la ley de Bragg, considerando la longitud de onda como constante, mientras que el ángulo de difracción de Bragg (θ) y el espaciamiento de Bragg (d) se consideran variables, esto es:

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (3.2)$$

Derivando d y θ obtenemos

$$2\Delta d \cos \theta \Delta \theta = \lambda \quad (3.2)$$



Figura 3.2. Difractómetro de rayos X. (Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, UNISON).

Debido a que $\Delta\theta$ puede ser positivo o negativo, se requiere tomar el valor absoluto, por lo que este indica el ancho a la mitad del pico (el ancho del pico a la mitad de la altura máxima), de modo que $2\Delta\theta$ es el ancho del pico completo a la mitad de la altura (β) y Δd indica el espesor del grano de cristal.

$$\text{Espesor} = D = \Delta d = \lambda / \beta \cos\theta$$

Utilizando la distribución de Gauss (en lugar de una función de triángulo) para describir el pico se obtiene un factor de 0.9 dando la ecuación de Scherrer, mostrada previamente.

3.2.1.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM).

La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones acelerados. Este haz recorre la superficie de la muestra de tal manera que realiza un barrido siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. El bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales, estas son recogidas mediante un detector adecuado y se amplifica para cada posición, proporcionando información acerca de la naturaleza de la muestra.

La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. La señal de electrones retrodispersados brinda una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio, mientras que la señal de rayos X de espectros e imágenes relacionados con la composición de elementos químicos en la muestra.

Las muestras en polvo se examinaron con un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 5410LV que podemos observar en la Figura 3.3, y las imágenes topográficas obtenidas son señales de electrones secundarios y retrodispersados que nos dan información sobre la superficie de la muestra.



Figura 3.3. Microscopio electrónico de barrido (SEM). (Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, UNISON).

3.2.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Al igual que en el microscopio de barrido, se incide un haz de electrones sobre la muestra pero la atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen. El TEM consiste fundamentalmente de un cañón de electrones (su fuente de iluminación), lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. La amplificación de la imagen es llevada a cabo de la siguiente manera: la imagen producida por la lente objetiva sirve como objeto para la lente intermedia, la cual producirá una segunda imagen que a su vez es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en la pantalla o en una placa fotográfica. Cuando el haz de electrones atraviesa la muestra se pueden tener 2 tipos: transmitidos, es decir aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente; y difractados, que son aquellos que si son desviados de su dirección de incidencia. Estos electrones son los que utiliza la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión, aportando información sobre las características estructurales de la muestra.

Si en lugar de enfocar el plano-imagen de la lente objetiva enfocamos el plano focal de esta se observaran un arreglo de puntos luminosos que no son más que un arreglo de los haces difractados y transmitidos llamados patrón de difracción, el análisis del patrón de difracción nos permitirá hacer el estudio de la estructura atómica. Estos patrones de difracción son la huella digital de la muestra.

Los materiales se observaron en un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL JEM 2010 Field Emission que se muestra en la Figura 3.4, permitiendo obtener imágenes de gran resolución además de los patrones de difracción de cada una de ellas. Para obtener los resultados, las muestras se dispersaron en acetona, se colocó una gota de cada material en rejillas y se introdujeron en la cámara de vacío para ser observadas en el microscopio.



Figura 3.4. Microscopio electrónico de transmisión (TEM).
(Departamento de Física, UNISON).

3.2.1.4. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.

Esta técnica consiste en hacer incidir radiación infrarroja sobre una muestra, la cual es capaz de provocar cambios en los estados vibracionales de las moléculas constituyentes de la misma. La absorción de radiación por parte de una muestra es indicativa del tipo de enlaces y grupos funcionales presentes en la misma.

La región infrarroja esta dividida en tres regiones denominadas infrarrojo cercano (NIR), infrarrojo medio (MIR) e infrarrojo lejano (FIR). La gran mayoría de las aplicaciones analíticas clásicas de la espectroscopía infrarroja se basan en el empleo del infrarrojo medio ($600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) y el infrarrojo cercano, que proporciona la posibilidad de convertir esta técnica en una técnica cuantitativa.

Esta técnica es considerada como una prueba de identidad, ya que la frecuencia de vibración de las diferentes uniones químicas depende de los átomos involucrados en la vibración y de la constante de fuerza de cada unión. Existe en la bibliografía algunas colecciones de espectros de infrarrojo para poder caracterizar muestras desconocidas así como para encontrar nuevos enlaces en los materiales sintetizados.

El equipo utilizado para el estudio es Espectroscopia FTIR marca Perkin Elmer 1600 modelo Gx, utilizando como blanco pastillas de bromuro de potasio (KBr); número de scans de 16 y resolución de 4 cm^{-1} . Además las muestras fueron diluídas con bromuro de potasio KBr. La Figura 3.5 muestra el equipo utilizado.

3.2.1.5. Distribución del tamaño de partícula.

Para la determinación de la distribución del tamaño de partícula, la técnica de difracción láser es la más utilizada ya que es fácil, además tiene la capacidad para analizar un amplio rango de tamaños con gran variedad de opciones de medios de dispersión.



Figura 3.5. Equipo de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). (Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, UNISON).

En el análisis de difracción láser de tamaño de partícula, un conjunto de las partículas pasa a través de un haz de luz láser ampliado. La luz incidente es dispersada hacia una lente de Fourier. El lente enfoca la luz dispersada en una matriz de detectores y, utilizando un algoritmo de inversión, se infiere una distribución de tamaño de las partículas a partir de luz colectada.

En este trabajo el equipo utilizado para obtener la distribución del tamaño de partícula es el Coulter LS 100Q de la compañía Beckman que se muestra en la Figura 3.6. Este equipo tiene capacidad para medir partículas en el rango 0.4 μm -948 μm .

3.2.2. Caracterización óptica y física.

3.2.2.1. Espectroscopia UV-visible.

El principio de la espectroscopia ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación visible o UV por los electrones de una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado (de energía mayor), liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda (λ) comprende entre 190 y 800 nm.

El estudio de espectroscopia UV-visible utilizando la técnica de reflectancia total con una esfera de integración, se enfocó en la determinación de las características ópticas de los materiales, especialmente el ancho de banda de los materiales, el cual nos da una idea de la cantidad de energía necesaria para la activación de cada fotocatalizador. El equipo utilizado es Espectrofotómetro UV-vis marca Perkin-Elmer modelo lambda 20. Utilizando el accesorio de reflectancia difusa. El equipo lo podemos observar en la Figura 3.7.



Figura 3.6. Analizador del tamaño de partícula. (Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, UNISON).



Figura 3.7. Espectrofotómetro UV-visible. (Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, UNISON).

3.2.2.2. Propiedades de textura.

Para determinar las propiedades de textura de los materiales (el área superficial interna, diámetro promedio de poros y el volumen promedio de los poros) se utilizó un equipo de fisisorción marca Micromeritics modelo ASAP 2010. El método se basa en la adsorción de gas nitrógeno en el material de interés a temperaturas cercanas al punto de ebullición del nitrógeno líquido (77 K). El área superficial interna fue determinada por el método de BET (Brunauer, Emmett y Teller). Este método utiliza las condiciones de baja presión de la isoterma de adsorción de una molécula de dimensiones conocidas (generalmente nitrógeno). Esta región de la isoterma se atribuye generalmente a una monocapa de adsorción. Por lo tanto, asumiendo que la especie es adsorbida por una molécula del material, la superficie puede calcularse utilizando la ecuación:

$$S = X_m N \cdot A \cdot M \quad (3.2)$$

Donde:

S = área superficial específica en m²/g.

X_m = valor de sorción (peso de N₂ adsorbido dividido entre el peso de la muestra).

N = número de Avogadro (6.025 x 10²³).

A = sección transversal de la molécula de nitrógeno en angstroms.

M = Peso molecular del nitrógeno.

Para obtener los resultados se pesa 0.2 g de material, después se seca en estufa durante 2 horas, el equipo se desgasifica y se introduce la muestra para llevar a cabo el análisis.

3.3. Depósito de los materiales sobre placas de vidrio.

El depósito de los materiales se hizo en portaobjetos de vidrio de un tamaño de 25x75 mm por la técnica de inmersión y secado. En una solución en agitación de 40 ml de

acetona se añadieron 0.1 g de material y 3 gotas de surfactante (tritón) para ayudar a la adherencia de la película. La Figura 3.8 muestra un esquema de los pasos llevados a cabo en esta técnica. Se sumerge el sustrato en la solución preparada, se mantiene inmerso durante un tiempo, luego se extrae formándose una capa de líquido en la superficie del sustrato y se evapora con aire caliente. Esto se repite de 100 a 200 veces hasta lograr una película firme en el vidrio. Posteriormente estas películas se secan en un horno a 100°C y 400°C. La masa en cada película se calculó por diferencia de peso del portaobjeto antes de la inmersión y después de secar.

3.4. Degradación fotocatalítica de metilvioleta 2B.

Las corridas experimentales de degradación fotocatalítica se llevaron a cabo con un contaminante modelo: el tinte industrial metil violeta 2B perteneciente de la familia de los trifenilmetanos utilizado en la industria textil, el cual tiene un grupo amino asociado al anillo aromático que le confiere un carácter básico. La estructura química se puede observar en la Figura 3.9.

Las pruebas de degradación fotocatalítica se llevaron a cabo utilizando un crisol Vycor con tapa como foto-reactor, con una capacidad de 50 ml, dentro de una caja solar (Figura 3.10) provista de una lámpara de luz ultravioleta con una potencia de 8 W (longitud de onda de 365 nm) y un ventilador para disipar el calor generado por la lámpara en el interior de la caja. Se preparó el tinte metil violeta 2B con una concentración inicial de 3×10^{-5} M, en una solución de agua destilada y solución buffer pH=7 en una proporción 1:10.

Para la degradación fotocatalítica la cantidad de material empleado en suspensión y película fue de 30 a 40 mg. El fotocatalizador se colocó en 40 ml de solución acuosa de metil violeta (MV-2B) con agitación constante. La experimentación se llevó a cabo a temperatura ambiente, con variaciones de temperatura menores a 10°C.

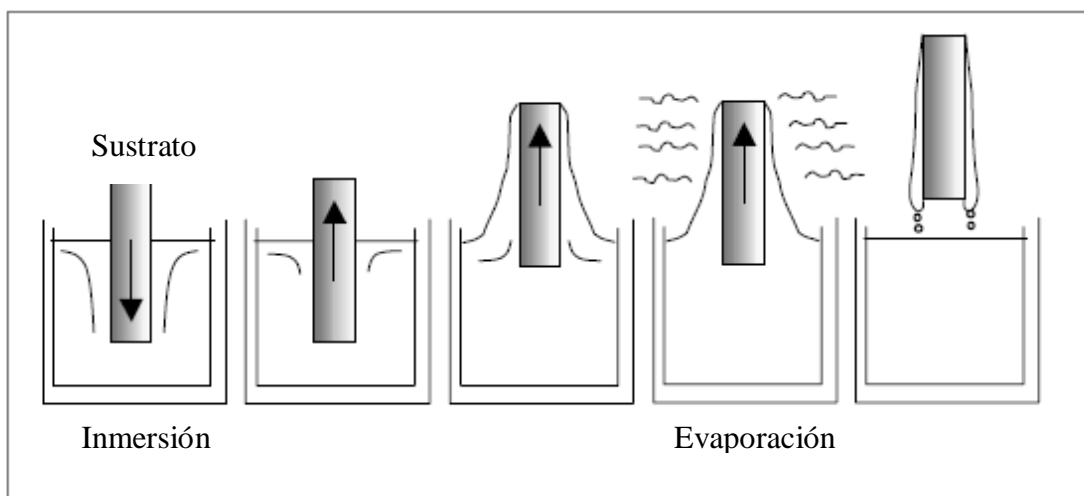


Figura 3.8. Etapas del proceso inmersión-secado.

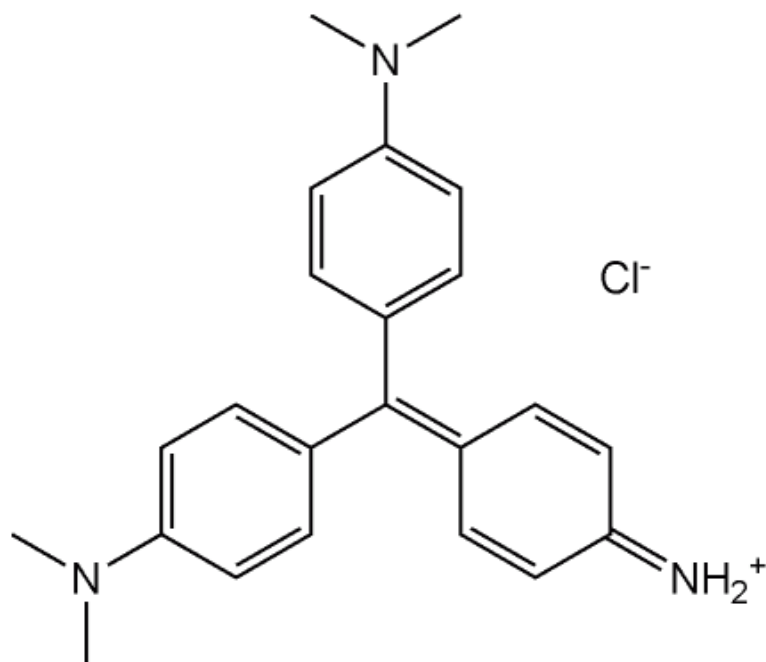


Figura 3.9. Estructura química del metil violeta 2B.



Figura 3.10. Caja solar.

La determinación de la concentración se realizó por la técnica colorimétrica utilizando el equipo Spectronic 21 visible Milton Roy Company (Figura 3.11), a una longitud de $\lambda=583$ nm, en los siguientes tiempo: 0, 0.5, 1, 2, 3, 5, 10, 15 y 24 horas (en algunos casos no se pudo llevar a cabo la medición). El monitoreo con el sistema en solución se llevó a cabo después de centrifugar la muestra para evitar interferencias de los materiales suspendidos.

3.5. Pruebas de Adsorción

Las isothermas de adsorción que se realizaron para los materiales $\text{TiO}_2/\text{clinoptilolita}$ 100°C, $\text{TiO}_2/\text{clinoptilolita}$ 400°C y clinoptilolita pura. Las isothermas se obtuvieron utilizando 5×10^{-2} g de los catalizadores y 5×10^{-3} g en el caso de la clinoptilolita. Se utilizaron siete diluciones del MV-2B a concentraciones de 3.0×10^{-5} M, 2.3×10^{-5} M, 1.9×10^{-5} M, 1.5×10^{-5} M, 0.75×10^{-5} M y 0.43×10^{-5} M en solución acuosa (agua destilada y solución buffer pH 7 en proporción 1:1). Se mantienen los frascos a temperatura constante, fuerte agitación, tapados y en oscuridad durante 24 horas para asegurarse que el proceso de adsorción alcance el equilibrio. El monitoreo de la adsorción del tinte se realizó centrifugando la solución y midiendo su concentración por colorimetría ($\lambda=583$ nm). El ajuste de los datos a una isoterma de adsorción se utilizó el programa SigmaPlot, de donde se obtuvieron los valores de la constante de adsorción y la carga máxima.



Figura 3.11. Espectrofotómetro (Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, UNISON).

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La primera parte de los resultados que se presentan en este capítulo corresponde a la caracterización de los compositos de TiO₂/clinoptilolita en polvo con tratamiento térmico de 100°C y 400°C, además del TiO₂ sol-gel solo, como se describió en el capítulo 3. El análisis se realizó en función de sus propiedades estructurales, químicas y ópticas, y su relación con el desempeño de los materiales en la degradación fotocatalítica del tinte metil violeta. En la segunda parte, se presenta el estudio de las isothermas de adsorción del metil violeta en cada uno de los materiales considerados. Finalmente se analiza el comportamiento cinético de los materiales en la degradación fotocatalítica del metil violeta.

4.1 Caracterización estructural de los materiales.

4.1.1. Difracción de Rayos X.

En la Figura 4.1 se muestran los difractogramas de los dos compositos sintetizados: TiO₂/clinoptilolita deshidratado a 100°C y TiO₂/clinoptilolita 400°C. Se puede observar en ambos materiales, la típica estructura tetragonal del TiO₂ en su fase anatasa (en la gráfica se indican los picos correspondiente a la clinoptilolita y al TiO₂ en su fase anatasa con las letras C y A respectivamente) con predominio del plano 101 correspondiente al pico en $2\theta=25.3^\circ$, también observamos los picos en $2\theta=37.9^\circ$, 47.9° y 54.4° . Los picos característicos de la clinoptilolita se aprecia la presencian en $2\theta=22.09^\circ$, 27.60° y 30.80° .

En la Figura 4.2 se comparan los compositos TiO₂/clinoptilolita con el TiO₂ solo (400°C) y la clinoptilolita, observándose que el composito calcinado a 400°C presenta una estructura muy parecida al TiO₂ solo, con picos definidos, indicativos de una estructura más ordenada, mientras que el composito tratado a 100°C (deshidratado)

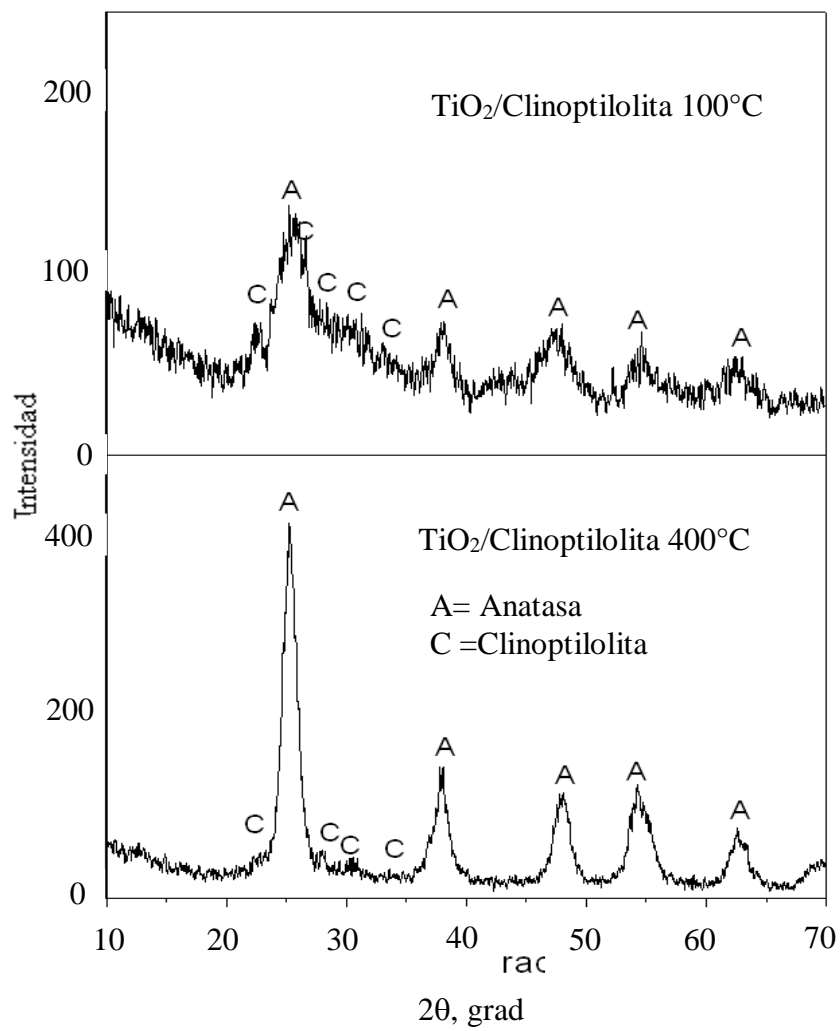


Figura 4.1. Difractograma de TiO₂/clinoptilolita a 100°C y 400°C.

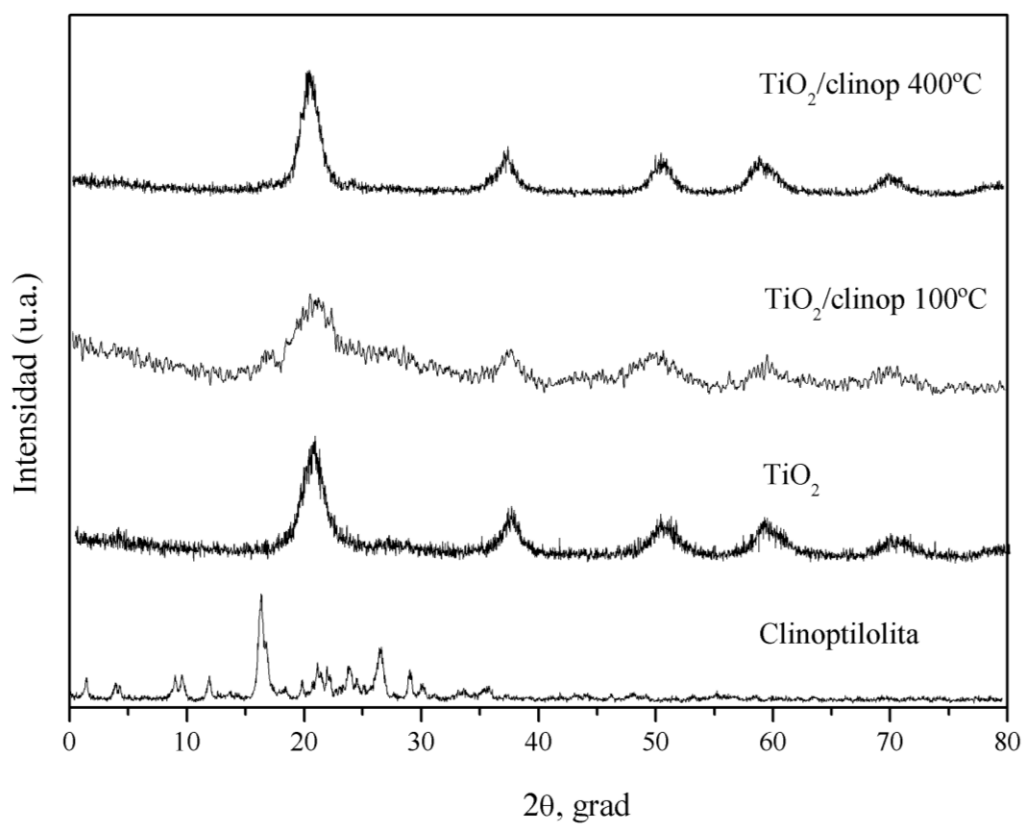


Figura 4.2. Difractograma de los materiales: clinoptilolita, TiO₂, TiO₂/clinoptilolita 100°C y TiO₂/clinoptilolita 400°C.

presenta picos poco definidos de una estructura amorfa. El pico característico de la clinoptilolita en $2\theta=22.5^\circ$, lo podemos observar con mayor intensidad en el composito con tratamiento de 100°C , en comparación con el composito tratado a 400°C , esto no se debe a un calcinamiento de la zeolita; ya que como se mostrará más adelante, la presencia de la clinoptilolita se confirma con las micrografías de TEM, por lo que podemos afirmar que simplemente el pico mayor de la clinoptilolita no se observa porque la proporción del 10% es pequeña y no alcanza a ser detectado por el equipo, esto aunado al crecimiento de la partícula de TiO_2 (que se ve reflejado en un aumento de sus picos) como consecuencia del tratamiento térmico. Así se aprecia en la Figura 4.3, en donde se muestra un incremento en la intensidad del pico característico de TiO_2 anatasa en $2\theta=25.3^\circ$, al aumentar la temperatura del tratamiento térmico de 100°C a 400°C del TiO_2 solo.

En la Tabla 4.1 se encuentran los datos utilizados para estimar el tamaño de partícula mediante la fórmula de Scherrer tomando como referencia uno de los picos característicos de TiO_2 . De los resultados obtenemos que la deshidratación a 100°C por una hora produce partículas de TiO_2 de 9.8 nm de diámetro promedio, mientras que el calcinado a 400°C produce una partícula de 10.21 nm. Para los compositos la deshidratación a 100°C se tienen partículas de TiO_2 con diámetro promedio de 5.8 nm, mientras que a 400°C se produce una partícula de 11.34 nm. Lo cual nos indica que el aumento de temperatura favorece el crecimiento de la partícula.

4.1.2. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

El análisis por SEM nos permite obtener una imagen topográfica muy ampliada de la muestra. Las micrografías que se muestran en la Figura 4.4 corresponden a la clinoptilolita antes de incorporarse con TiO_2 , para diferentes magnitudes de amplificación. En estas imágenes se observa que la clinoptilolita se presenta como cristales en forma de agujas o astillas en tamaños aproximados de $60\ \mu\text{m}$, y soportados sobre ellos, aglomerados de TiO_2 , en forma de hojuelas de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$.

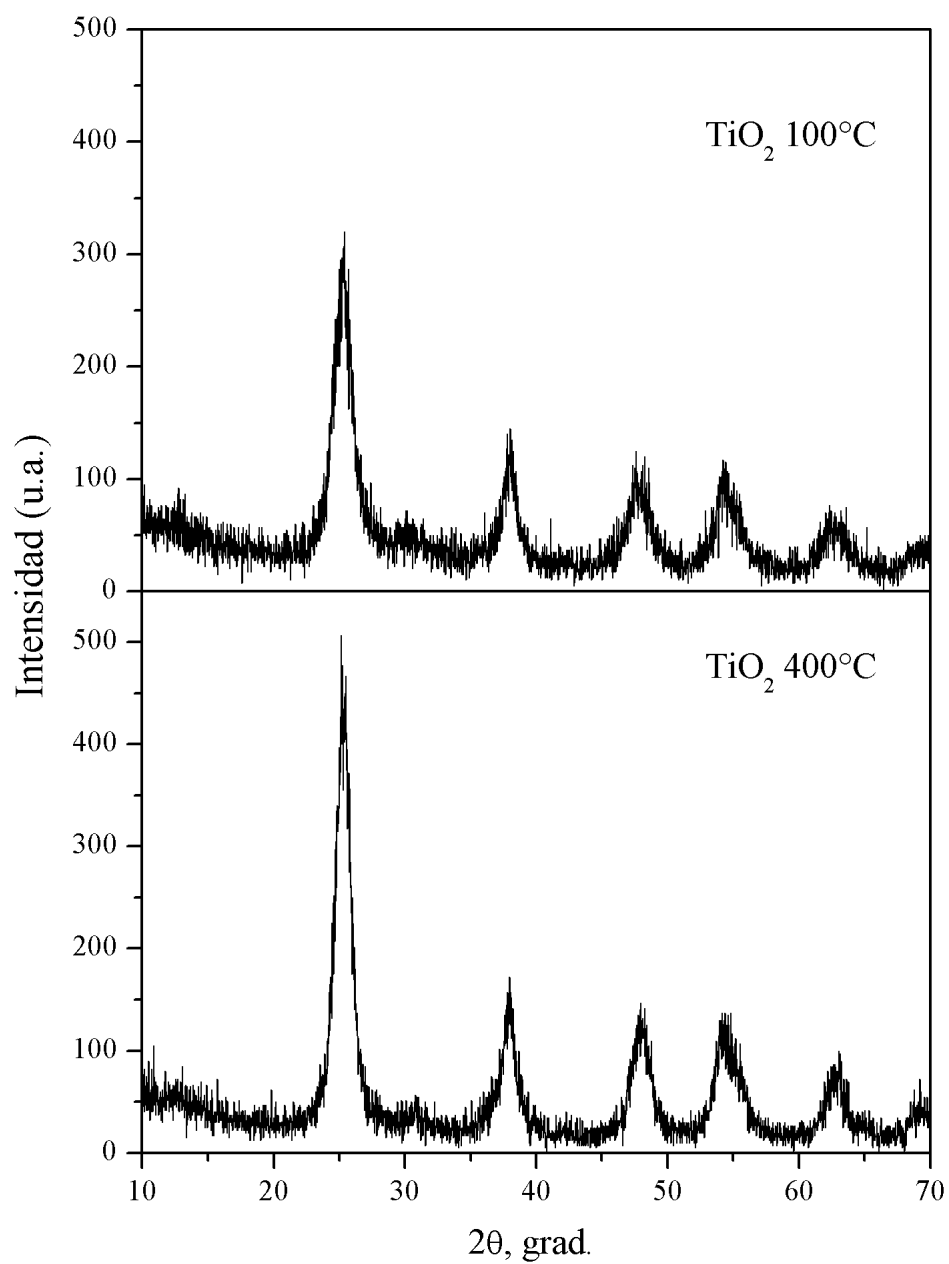


Figura 4.3. Difractogramas de los materiales: TiO₂ 100°C y TiO₂ 400°C.

Tabla. 4.1 Valores de los datos en la formula de Scherrer.

Datos	TiO ₂ /clinoptilolita 100°C	TiO ₂ /clinoptilolita 400°C	TiO ₂ 100°C	TiO ₂ 400°C
λ (nm)	0.1522	0.1522	0.1522	0.1522
θ (rad)	0.2246	0.2201	0.2205	0.2206
B (rad)	0.02627	0.0118	0.0135	0.0138
D (nm)	5.8	11.34	9.8	10.21

En la Figura 4.5 se presentan las micrografías del TiO₂ sol-gel solo, observamos grandes conjuntos de partículas de forma rocosa, con un tamaño promedio de 20 μm , este tipo de estructura se esperaba en el caso del TiO₂ sol-gel, ya que se ha reportado en otras investigaciones que los materiales cuyo tamaño de grano es menor a 10 nm, tienden a formar estos grupos referidos como aglomerados [5].

Los materiales TiO₂/clinoptilolita en polvo y depositados en vidrio, tratados térmicamente a 100°C y 400°C, se muestran en las Figuras 4.6 y 4.7. En la comparación de los materiales con distinto tratamiento térmico observamos que, tanto en el caso del polvo como en las películas, los aglomerados de partículas son más pequeños en el caso del tratamiento térmico a 400°C, posiblemente debido al reordenamiento de la estructura del TiO₂ y la liberación de agua adsorbida en los macroporos y de la misma estructura del TiO₂.

4.1.3. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

Con las imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de transmisión se obtuvo información de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.

La Figura 4.8 muestra las imágenes de TEM de nanopartículas de TiO₂ 100°C (a), clinoptilolita (b) y el composito (c) y (d). Como se observa en (a), el tamaño de

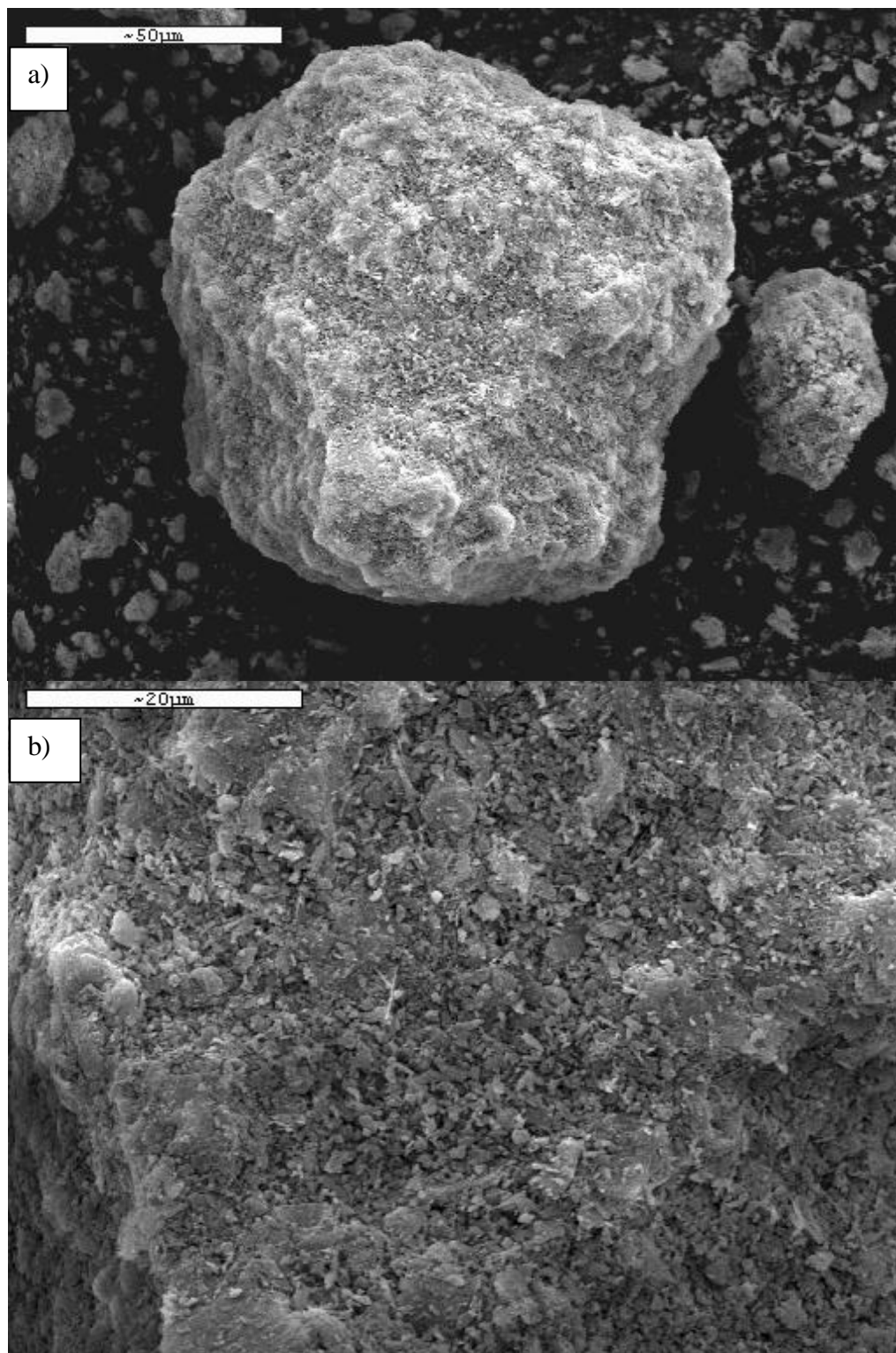


Figura 4.4. Micrografia de SEM de clinoptilolita: a) 750X y b) 2000X.

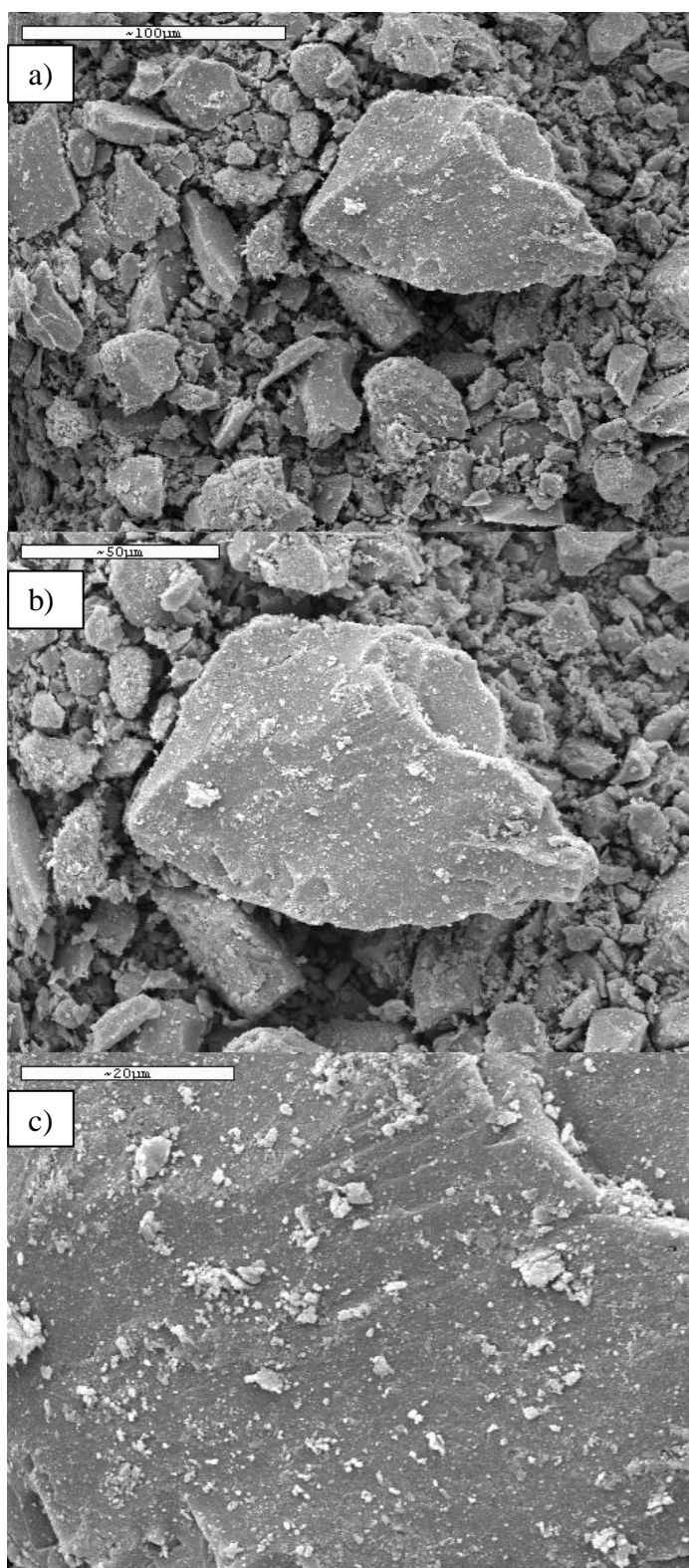


Figura 4.5. Micrografía SEM de TiO₂ 100°C: a) 500X, b) 750X y c) 2000X.

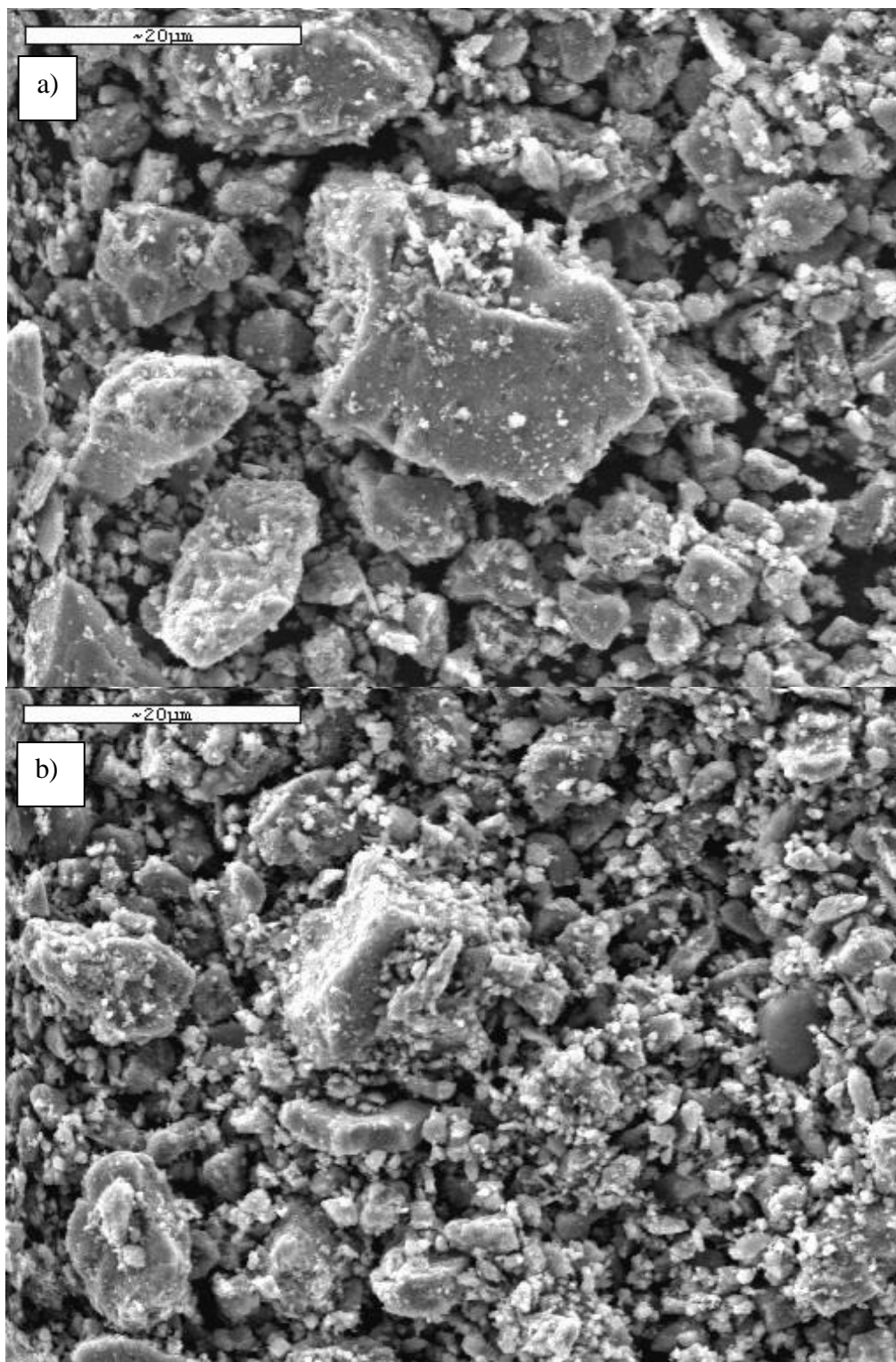


Figura 4.6. Micrografías de SEM a 2000X del polvo TiO_2 /clinoptilolita con tratamiento térmico de: a) 100°C y b) 400°C.

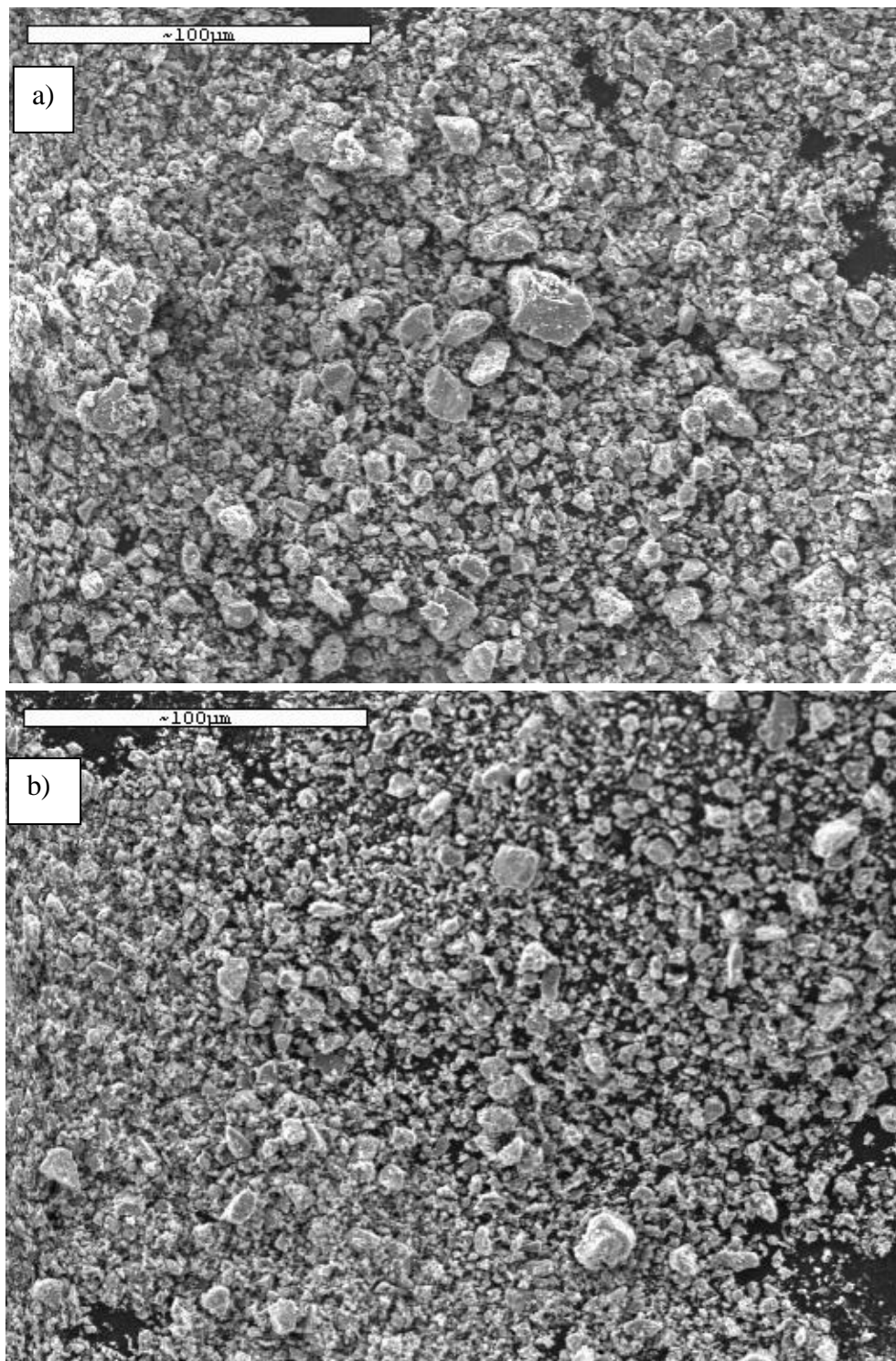


Figura 4.7. Micrografías de SEM a 500X de películas de TiO_2 /clinoptilolita con tratamiento térmico de: a) 100°C y b) 400°C .

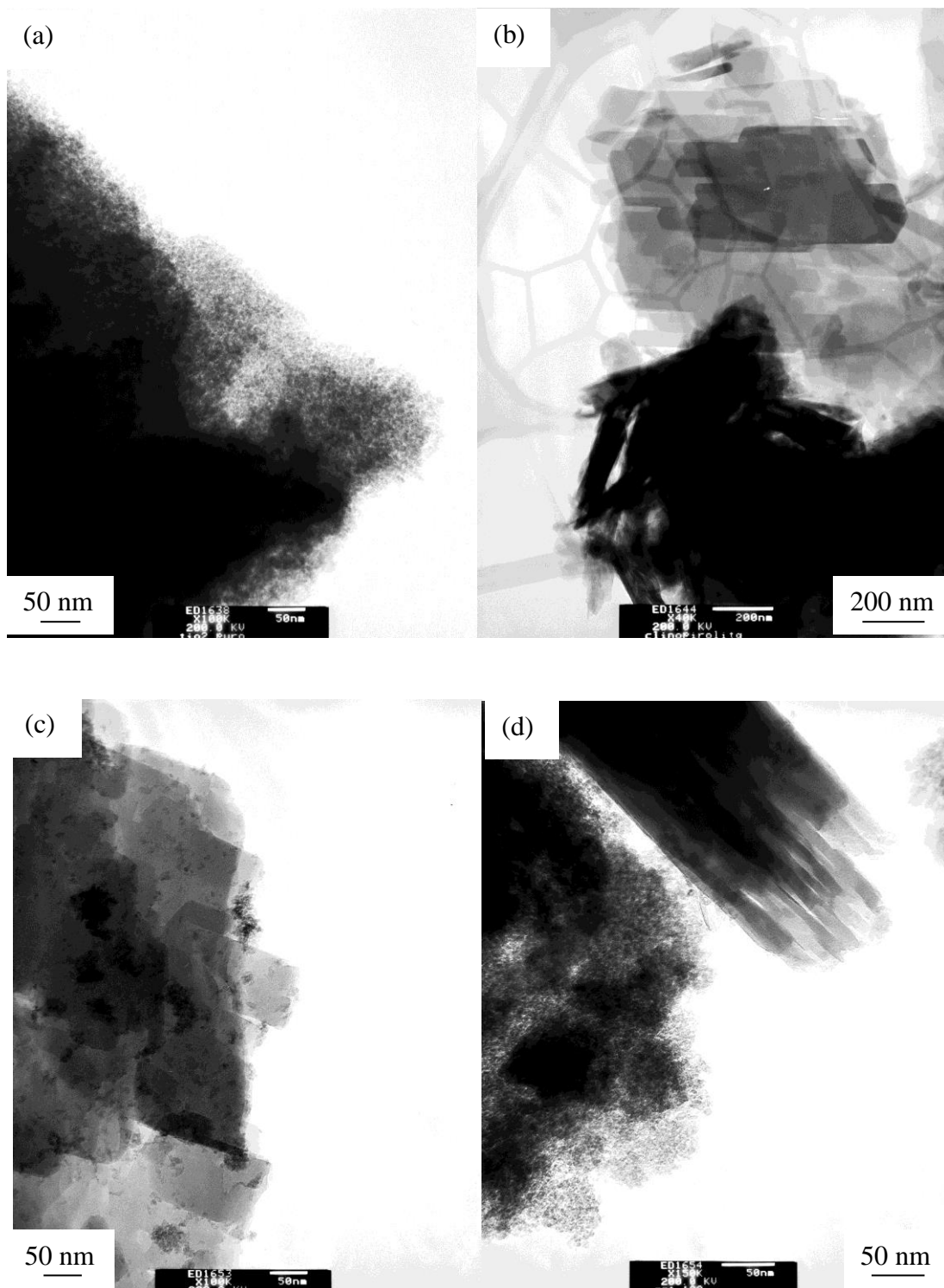


Figura 4.8. Imágenes de TEM de: a) polvos de TiO_2 100°C, b) clinoptilolita, c) TiO_2 /clinoptilolita 100°C y d) TiO_2 /clinoptilolita 400°C.

partículas de TiO_2 solo, de forma esferoidales y formando aglomerados, coincide con los resultados de diámetro de grano obtenidos con la fórmula de Scherrer (aproximadamente de 10 a 5 nm). En (b) observamos la imagen de clinoptilolita, se aprecian partículas en forma de astillas alargadas y cilindros, tal estructura de cristales tabulares es característica de la clinoptilolita. El diámetro aproximado de estas partículas varía entre 50 y 100 nm. En las imágenes c) y d) se observan las nanopartículas de los composites de TiO_2 /clinoptilolita con formas de placas, astillas y formas tabulares de la clinoptilolita.

En la Figura 4.9 observamos los patrones de difracción de los materiales a) TiO_2 /clinoptilolita 100°C b) TiO_2 / clinoptilolita 400°C así como el patrón de difracción de c) TiO_2 100°C y d) clinoptilolita. El patrón de difracción de TiO_2 100°C está formado por anillos concéntricos, mientras que el patrón de difracción de la clinoptilolita consta de un arreglo de puntos luminosos, lo cual nos dice que tenemos una muestra monocristalina para la clinoptilolita, y el TiO_2 es una muestra policristalina. Sin embargo al unir estos dos materiales se conservan sus formas cristalinas y resulta un patrón de difracción con anillos y puntos luminosos.

En las Figuras 4.10 a 4.12 se muestran los patrones de difracción del TiO_2 100°C, TiO_2 /clinoptilolita 100°C y TiO_2 /clinoptilolita 400°C, con las distancias interplanares calculadas y los correspondientes a patrones ya establecidos, así como los planos y direcciones cristalográficas de interés. En el patrón de TiO_2 se calcularon seis distancias y tres de ellas se encontraron en los patrones de difracción establecidos en los planos 101, 004 y 200. En el patrón de TiO_2 /clinoptilolita 100°C de siete cálculos encontramos cuatro correspondientes a patrones ya establecidos, dos para la clinoptilolita (planos 221 y 441) y dos para el TiO_2 (101 y 004). En el material con tratamiento de 400°C de igual manera se calcularon siete distancias de las cuales cuatro se encontraron en los patrones y corresponden a los planos 131 y 441 para clinoptilolita, y los planos 101 y 004 para TiO_2 .

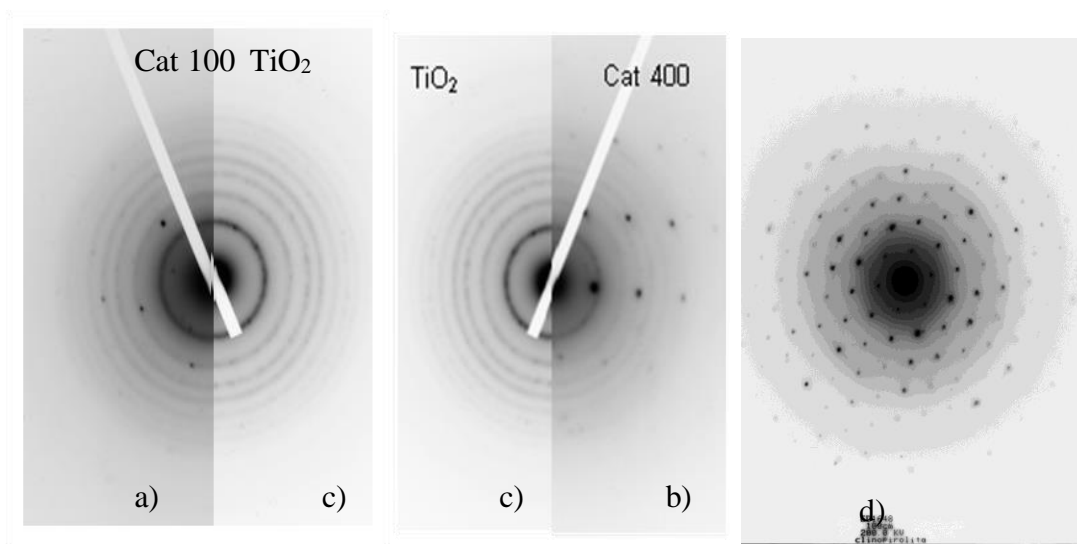


Figura 4.9. Patrones de difracción de los materiales a) TiO₂/clinoptilolita 100°C, b) TiO₂/clinoptilolita 400°C, c) TiO₂ y d) clinoptilolita.

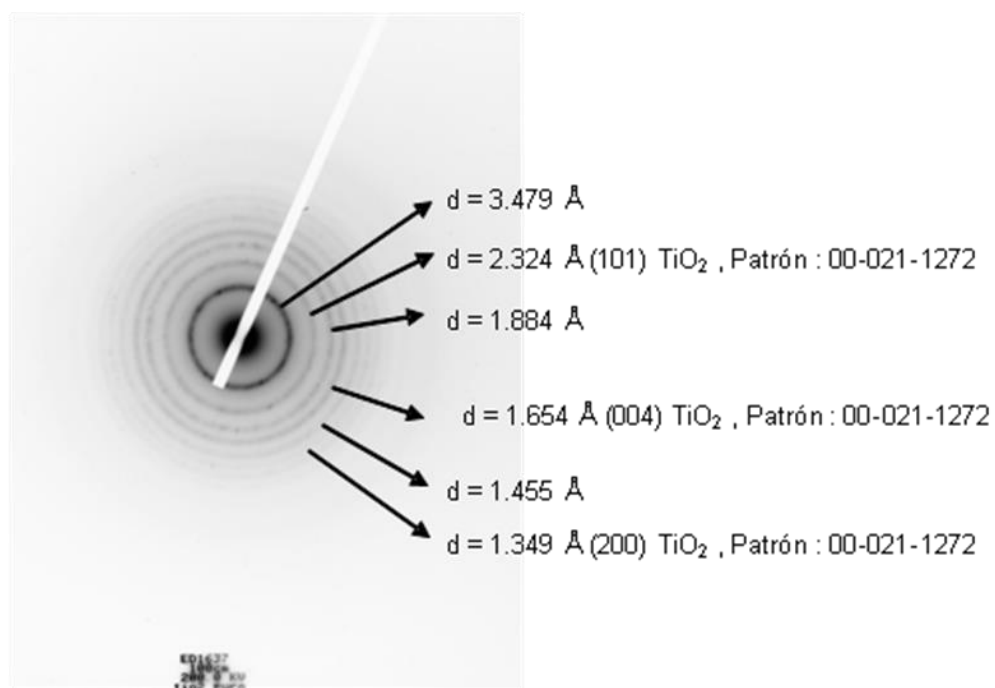


Figura 4.10. Patrón de difracción de TiO₂ con distancias interplanares.

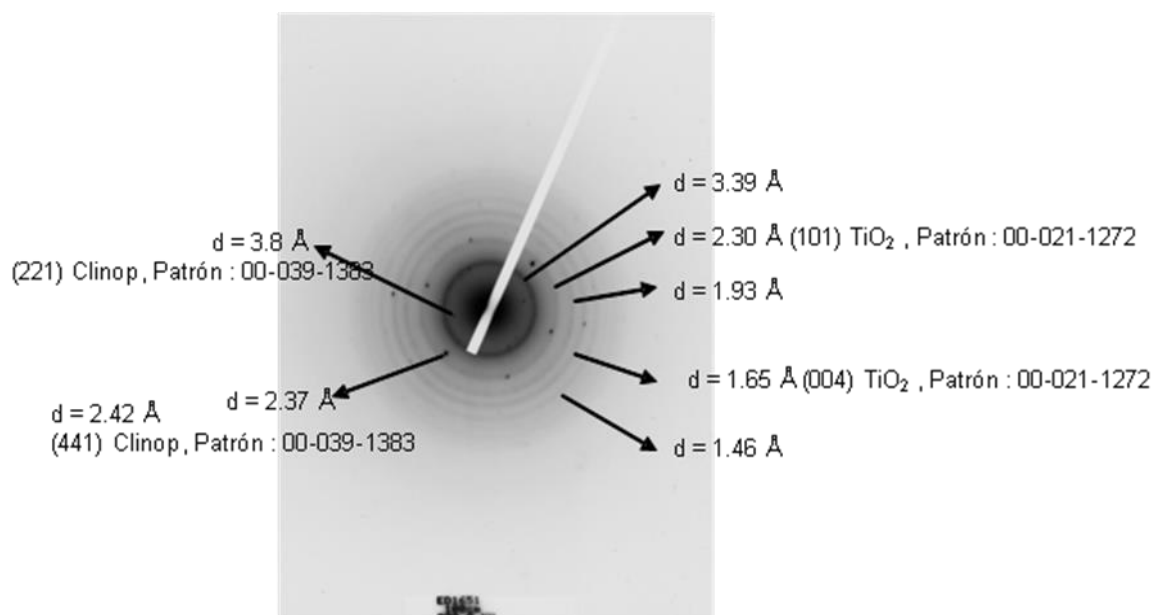


Figura 4.11. Patrón de difracción de TiO₂/clinoptilolita a 100°C con distancias interplanares.

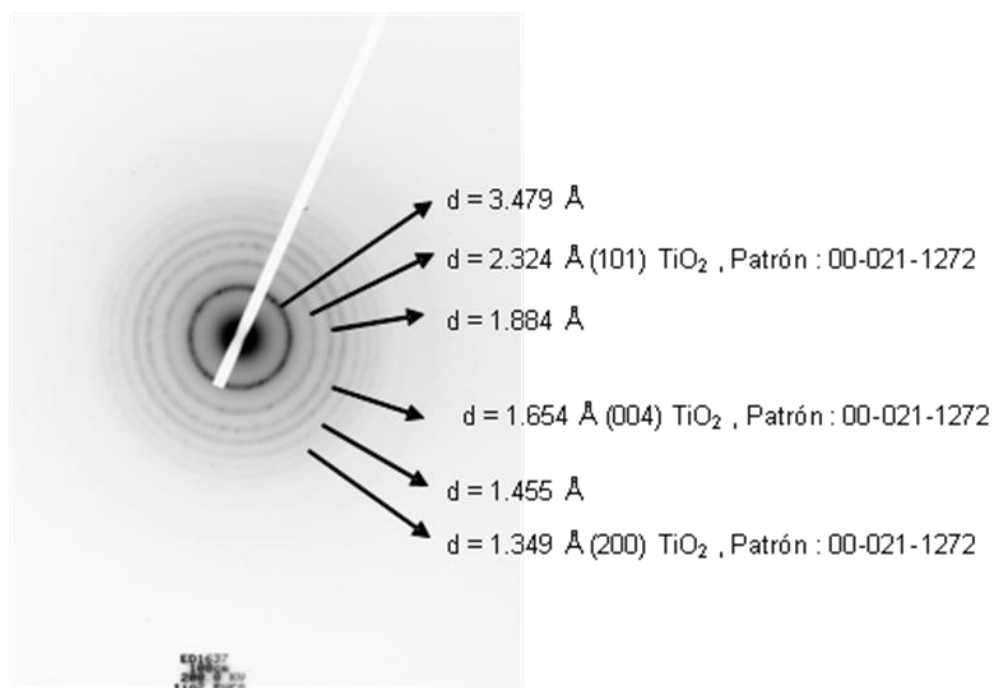


Figura 4.12. Patrón de difracción de TiO₂/clinoptilolita a 400°C con distancias interplanares.

En este análisis es importante resaltar el hecho que los patrones de comparación (00-021-1272), corresponde a un TiO_2 anatasa comercial, y que el TiO_2 sintetizado por la técnica de sol-gel presenta características especiales como enlaces $-\text{OH}$ superficiales, como se mostrará más adelante con el análisis de espectroscopía (FTIR) de infrarrojo que podrían ser los responsables de los planos no identificados.

4.1.4. Análisis por fisisorción de nitrógeno

En las Figuras 4.13 y 4.14 se muestran las isotermas de adsorción de N_2 sobre los catalizadores y se aprecia que en todos los casos las isotermas de adsorción corresponden a materiales meso y macroporosos. Por otro lado, las isotermas de desorción para todos los catalizadores presentan histéresis, la cual es común cuando el sólido tiene poros en forma de cuello de botella, y es característico de sólidos formados por aglomerados de pequeñas partículas esféricas [44].

En la Tabla 4.2 se muestran las propiedades de textura de los catalizadores. El área específica de la clinoptilolita varía entre 5 y 31 m^2/g dependiendo del yacimiento de origen; en este caso la clinoptilolita está dentro del rango, con un valor de 28.2 m^2/g .

La distribución del tamaño de los poros se evaluó por medio del método de Barret, Joyner y Halenda (BJH). Este método es un complemento de la ecuación de Kelvin y supone que todos los poros se vacían a medida que decrece la presión y que tienen un radio promedio r_p calculado a partir de la ecuación de Kelvin considerando como límites los valores máximo y mínimo de la presión relativa P/P_0 en la desorción para la región de histéresis.

De los cuatro materiales analizados, el TiO_2 puro es el que presenta mayor diámetro de poros y volumen de poros, mientras que los materiales compuestos $\text{TiO}_2/\text{clinoptilolita}$ tienen un área específica considerablemente mayor, debido a que la clinoptilolita favorece la dispersión de los aglomerados. Se aprecia también que existe una diferencia

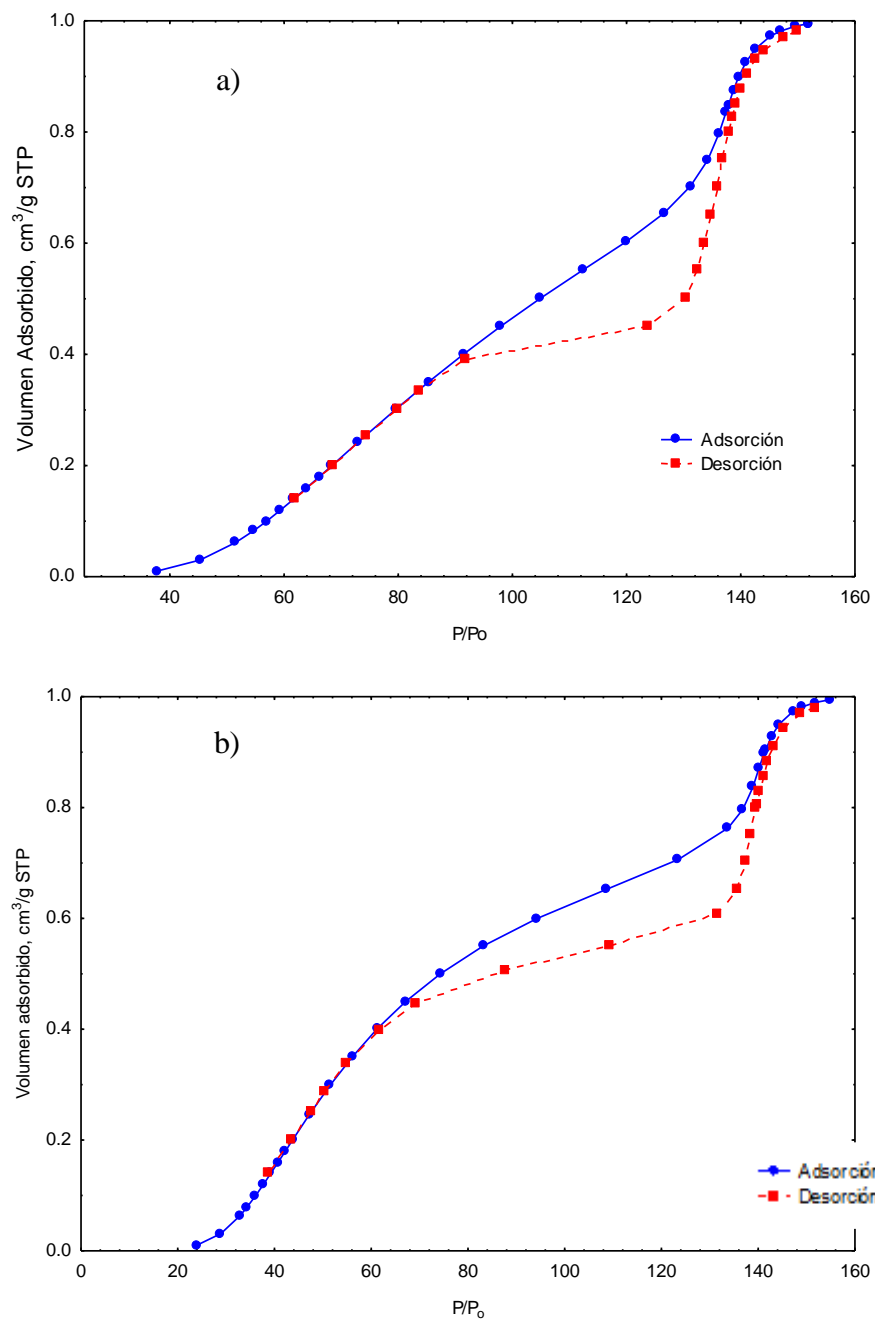


Figura 4.13. Isotherma de adsorción y desorción de N₂ sobre TiO₂/clinoptilolita para: a) 100°C y b) 400°C.

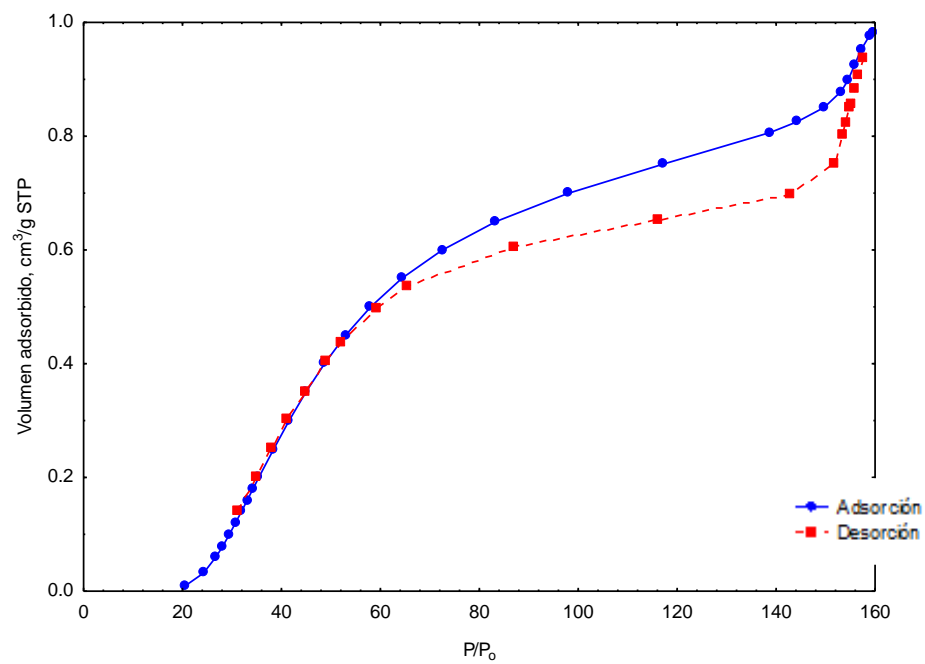


Figura 4.14. Isotherma de adsorción y desorción de N₂ sobre TiO₂ 100°C.

Tabla 4.2. Propiedades de textura de los catalizadores.

Propiedad	TiO ₂ / clinoptilolita 100°C	TiO ₂ / clinoptilolita 400°C	TiO ₂ Puro	Clinoptilolita
Área específica (m ² /g)	250	160	129	28.2
Diámetro promedio de poros (Å)	36	57	76	11.2-9.4
Volumen de poros (cm ³ /g)	0.225	0.228	0.246	0.108

importante en el área específica entre los catalizadores con diferente tratamiento térmico, siendo el material con un tratamiento a 100 °C el que presenta la mayor área específica. Por otro lado se puede afirmar, de acuerdo al diámetro de poro, que las partículas de TiO₂ no son capaces de entrar en los poros de clinoptilolita. Por lo tanto se ha sugerido en la literatura que casi todas las partículas de TiO₂ se han cargado en la superficie de la zeolita, en lugar de en los poros y cavidades. Esto indica que la mayoría de la degradación fotocatalítica de metilvioleta se lleva a cabo en la superficie de la zeolita, donde se encuentra el semiconductor. La distribución del tamaño de poro y el porcentaje de volumen acumulado en los poros del TiO₂/clinoptilolita 100°C y TiO₂/clinoptilolita 400°C se presenta en forma gráfica en las Figuras 4.15 y 4.16.

En la Figura 4.15 observamos que el 85% de la muestra se encuentra en un rango de diámetro de poro de 25 a 80 Å con un promedio de 36 Å (3.6nm) mientras que en la Figura 4.16 observamos que el 80% de la muestra se encuentra en el rango 20 a 80 Å, pero con una distribución más simétrica iniciando con partículas de tamaño de poro de 15 Å; siendo el promedio de 57 Å (5.7nm). Esto nos indica que ambos materiales son principalmente mesoporosos.

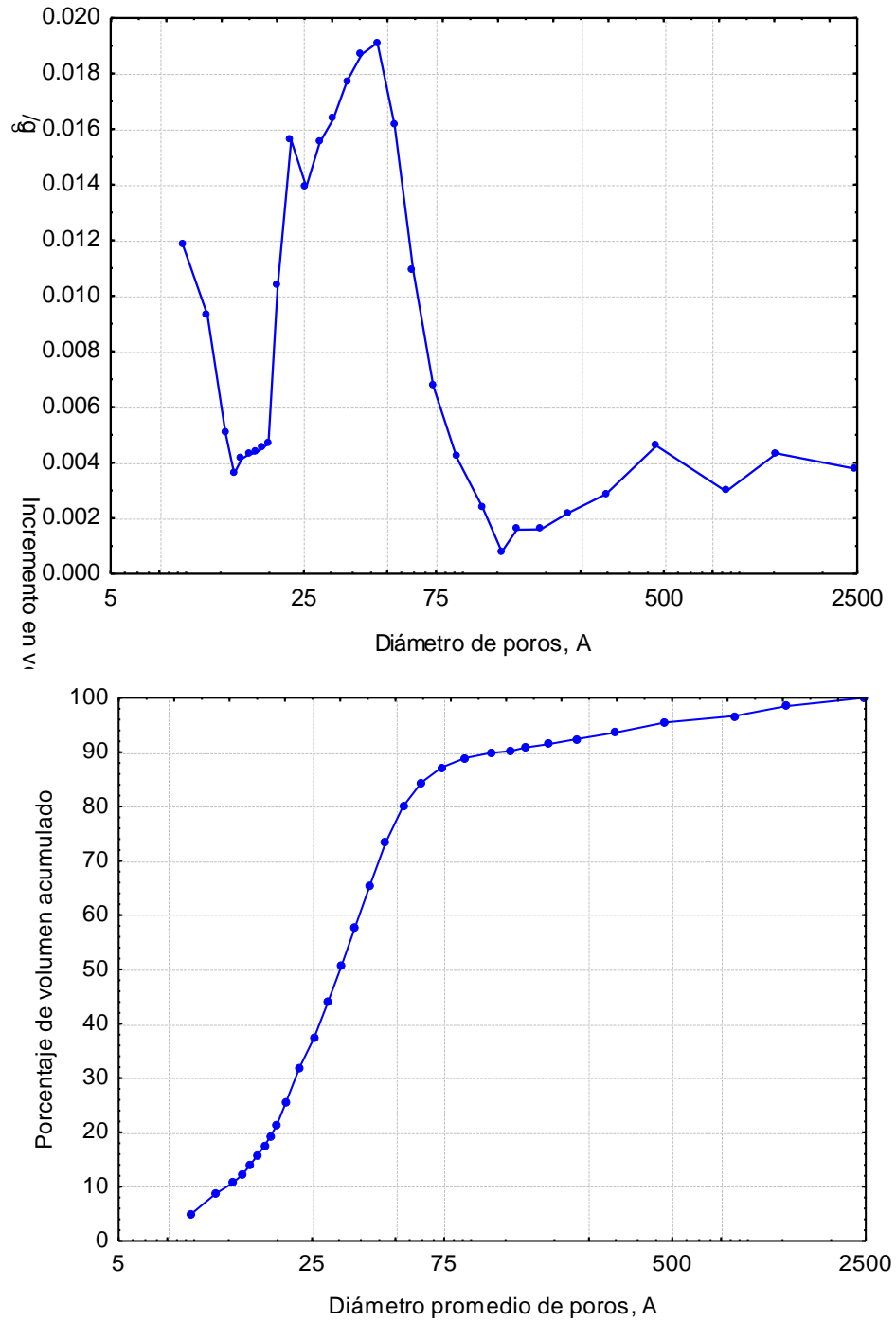


Figura 4.15. a) Distribución del tamaño de poro y b) Porcentaje de volumen acumulado en los poros de $\text{TiO}_2/\text{clinoptilolita}$ a 100°C .

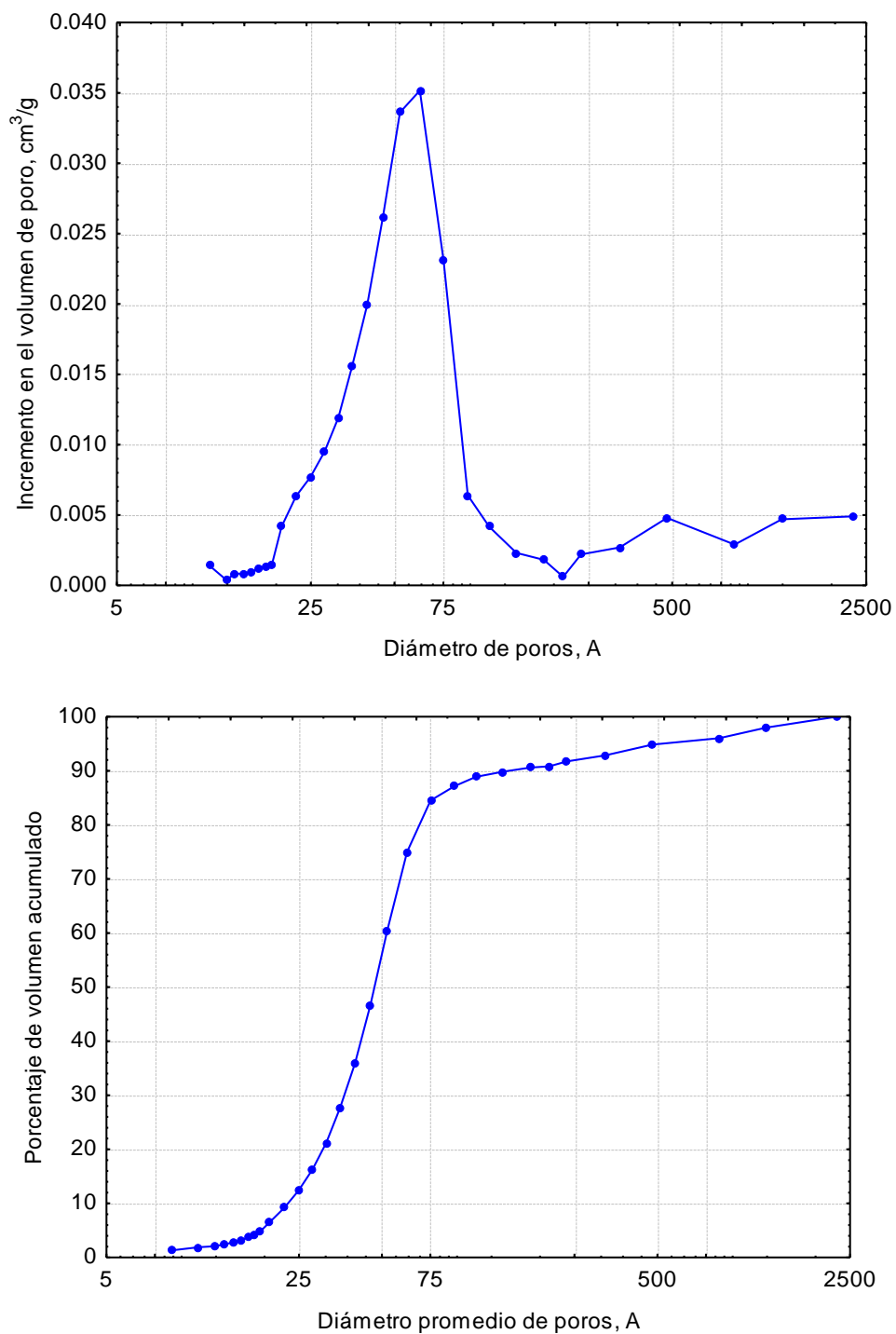


Figura 4.16. a) Distribución del tamaño de poro y b) Porcentaje de volumen acumulado en los poros de $\text{TiO}_2/\text{clinoptilolita}$ a 400°C .

En la Figura 4.17 observamos la distribución del tamaño de poro y el porcentaje de volumen acumulado en los poros del TiO₂ puro, podemos observar de igual manera un material mesoporoso, ya que aproximadamente el 80% de la muestra se encuentra en un rango de 25 a 76 Å.

4.1.5. Análisis de la distribución del tamaño de partícula.

En las Figuras 4.18, 4.19 y 4.20 se presenta la distribución obtenida del tamaño de partícula para los materiales TiO₂ 100°C, TiO₂/clinoptilolita 100°C y TiO₂/clinoptilolita 400°C. Se aprecia en la Figura 4.18, que el 99.5 % de las partículas del TiO₂ 100°C tienen tamaños entre 0.375 μm y 3 μm, sin embargo aproximadamente el 90 % de las partículas se encuentran en el intervalo 0.375 μm a 0.412 μm. Para el compuesto TiO₂/clinoptilolita 100°C, la Figura 4.19 muestra que 99.5 % de los tamaños de partícula están en el rango de 0.375 μm y 3.8 μm, mientras que el 90 % de las partículas tienen tamaños comprendidos entre 0.375 μm a 0.412 μm. Finalmente en la Figura 4.20 se presenta la distribución del tamaño de partícula para el compuesto TiO₂/clinoptilolita 400°C, encontrándose que en el intervalo 0.375-2.92 μm se encuentran el 99.5 % de las partículas y además el 90 % de las partículas tienen tamaños de partículas entre 0.375 μm y 0.42 μm. Sin embargo es necesario comentar que el equipo utilizado tiene una capacidad de detección de tamaños de partícula de hasta 0.375 μm, por lo que partículas menores a este valor no fueron detectadas.

4.1.6. Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

Con la espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), se determinaron los grupos funcionales presentes en los materiales elaborados. Las bandas asignadas a los modos de vibración del hidroxilo corresponden a: 3563, 3172 y 1600 cm⁻¹ aproximadamente, estas bandas indican la presencia de enlaces Ti-OH o humedad. En la Figura 4.21 observamos las vibraciones más cercanas a estas en 3390 cm⁻¹ y 1628 cm⁻¹

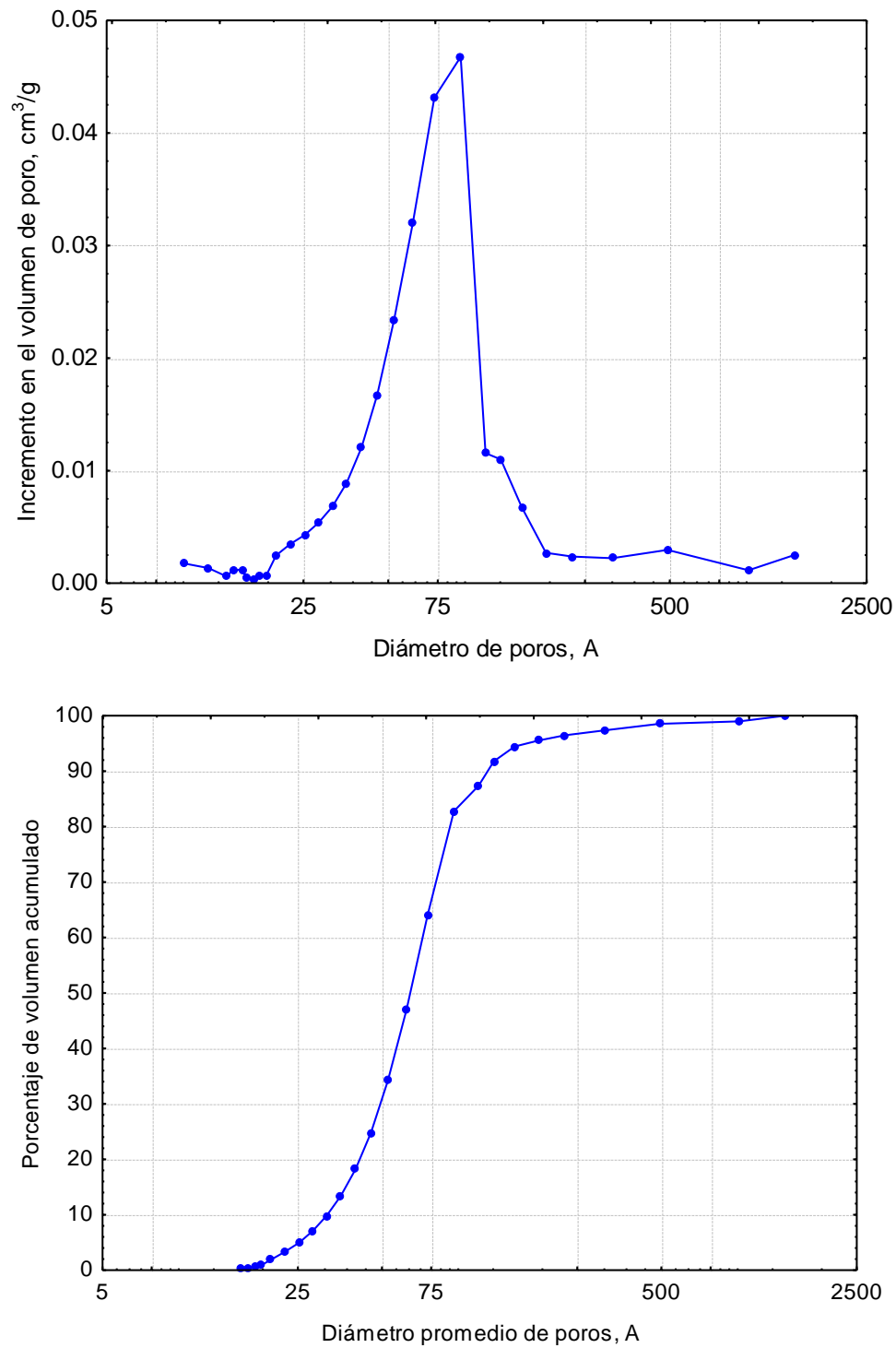


Figura 4.17. a) Distribución del Tamaño de Poro b) Porcentaje de volumen acumulado en los poros de TiO₂ puro.

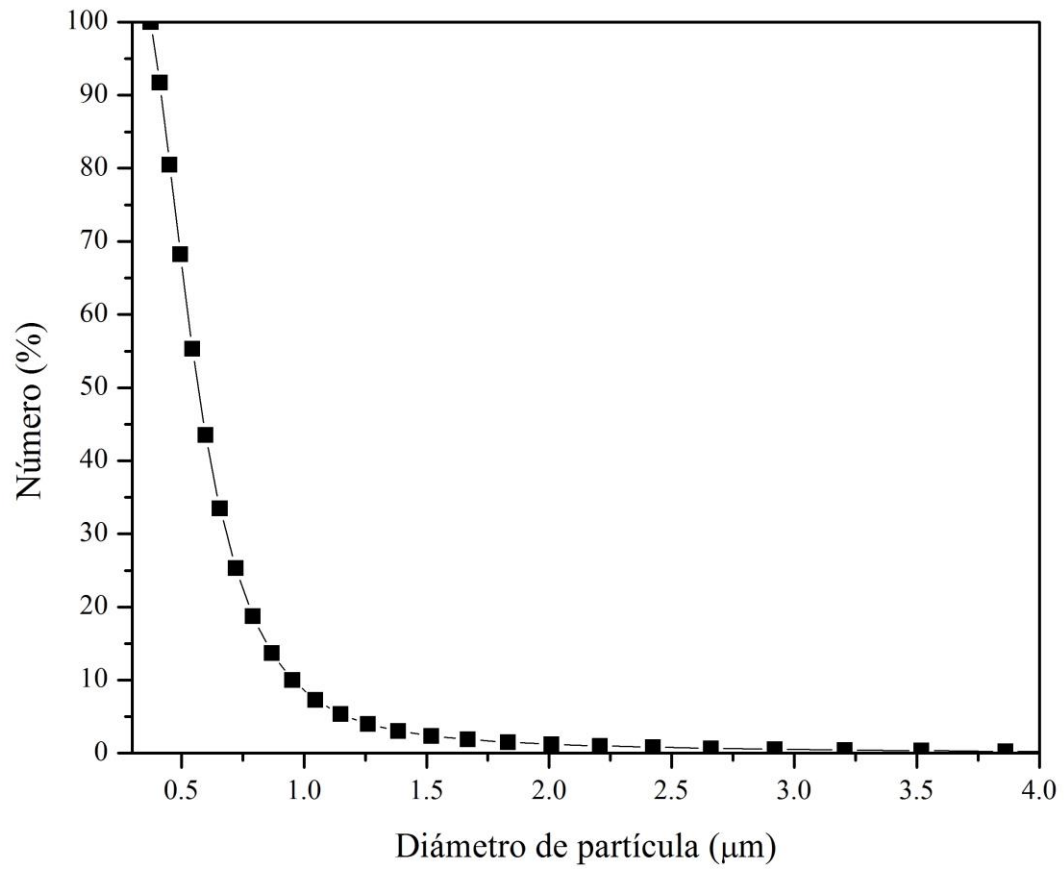


Figura 4.18. Distribución del tamaño de partícula del TiO_2 puro a 100°C .

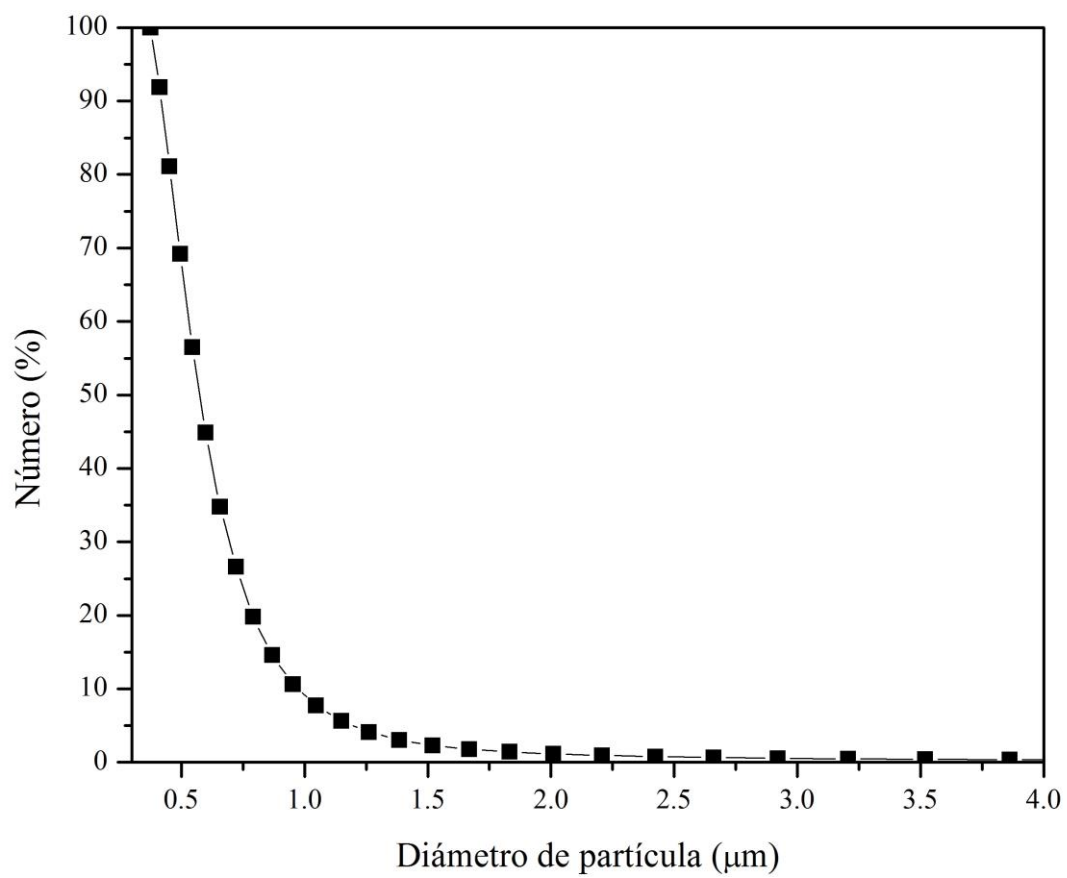


Figura 4.19. Distribución del tamaño de partícula de $\text{TiO}_2/\text{clinoptilolita}$ a 100°C .

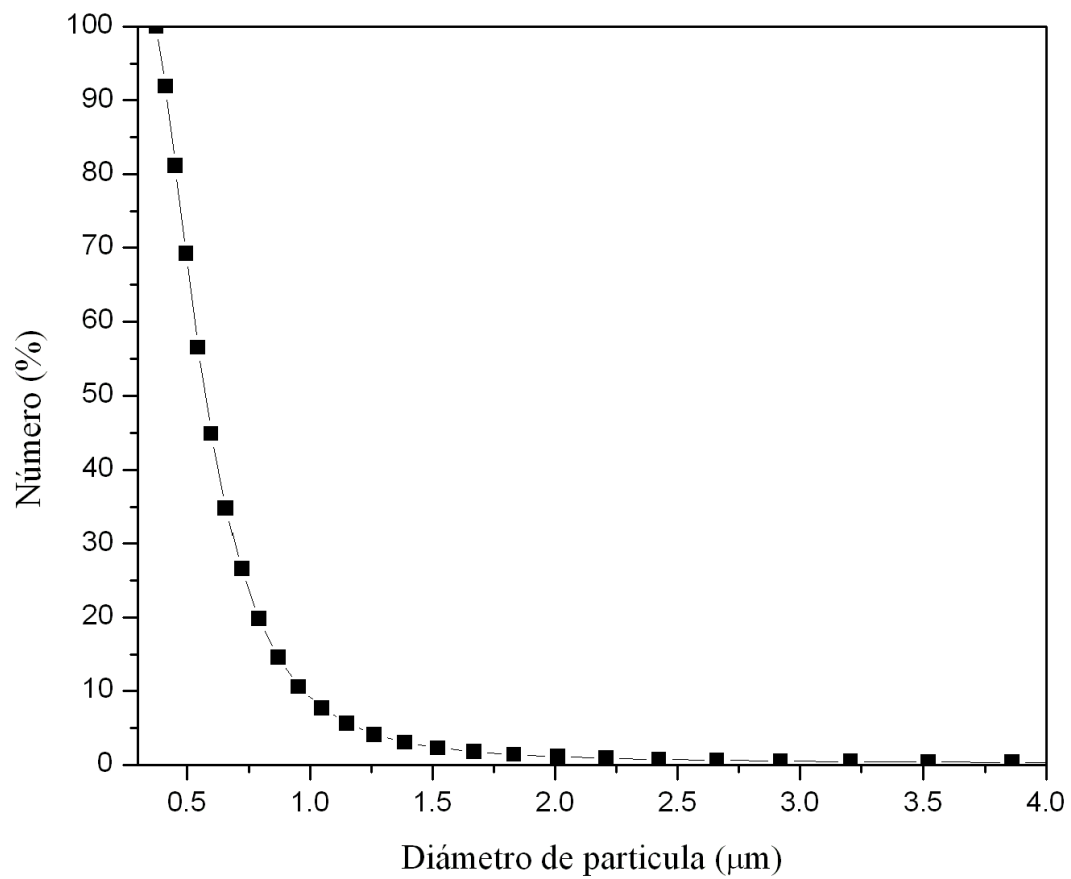


Figura 4.20. Distribución del tamaño de partícula del TiO_2 /clinoptilolita 400°C .

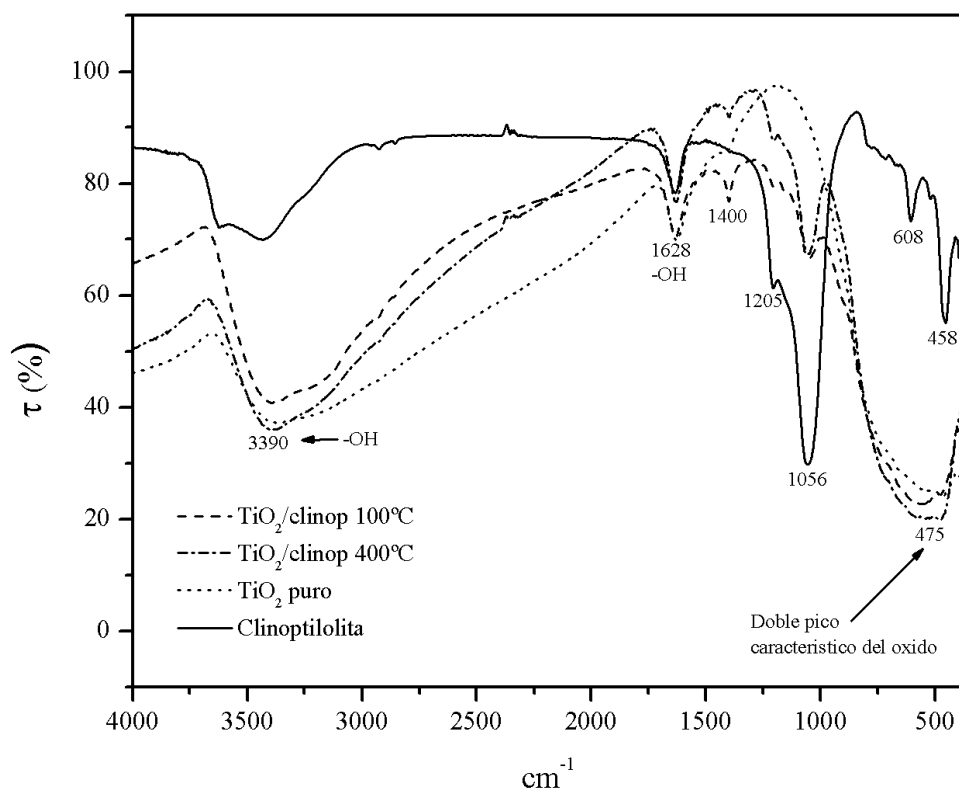


Figura 4.21. Análisis FTIR de los materiales en polvo.

tanto para el material puro como el TiO_2 , sin embargo en la clinoptilolita también se presenta una banda en 1632 cm^{-1} por lo que podemos concluir que se encuentran enlaces OH. La presencia de clinoptilolita en el TiO_2 aumenta la intensidad de la vibración en la banda 3390 cm^{-1} en el material de 100°C , mientras que en el de 400°C disminuye. En la banda de 1625 cm^{-1} se mantienen igual el material puro y el de 100°C , y en el caso del de 400°C coincide con una vibración de la clinoptilolita sola en la banda 1633 cm^{-1} . Existen 2 vibraciones en los materiales compuestos muy cercanas una de TiO_2 en 1625 cm^{-1} y otra en 1633 cm^{-1} de la clinoptilolita.

La banda de 1400 cm^{-1} aun no ha sido identificada, se presenta muy ligeramente en el TiO_2 pero en el material de 100°C y 400°C se intensifica más. Las bandas 1205 cm^{-1} y 1056 cm^{-1} que solo se presentan en los materiales compuestos son vibraciones relacionados con enlaces Si-O y Al-O, ya que esta vibración la presenta la clinoptilolita. En el rango $900\text{-}300$ hay algunas vibraciones de la clinoptilolita (408 y 608 cm^{-1}) que no están presentes en los materiales compuestos, debido a que estamos trabajando con una proporción baja de clinoptilolita (10%). Sin embargo existe un pico doble característico del TiO_2 puro situado entre 500 cm^{-1} y 700 cm^{-1} reportado en otras investigaciones, que en el presente análisis se observa muy tenue, por lo que se supone que se encuentra escondido o no se logro identificar.

4.1.7. Reflectancia difusa UV-visible.

Para determinar los valores de el ancho de la banda prohibida (E_g) se graficaron los datos de reflectancia difusa contra la longitud de onda como se muestra en la Figura 4.22, los datos se obtienen extrapolando la parte lineal de la gráfica hasta la intersección con el eje de abscisas. Se hizo una conversión de unidades de cm^{-1} a eV. En este análisis se esperaba que el tamaño nanométrico de las partículas del TiO_2 sol-gel originara materiales con mayor ancho de banda prohibida, de forma análoga a lo reportado en otros materiales en donde el E_g aumenta con la disminución del tamaño del cristal. Los resultados no muestran un incremento significativo en el ancho de banda prohibida,

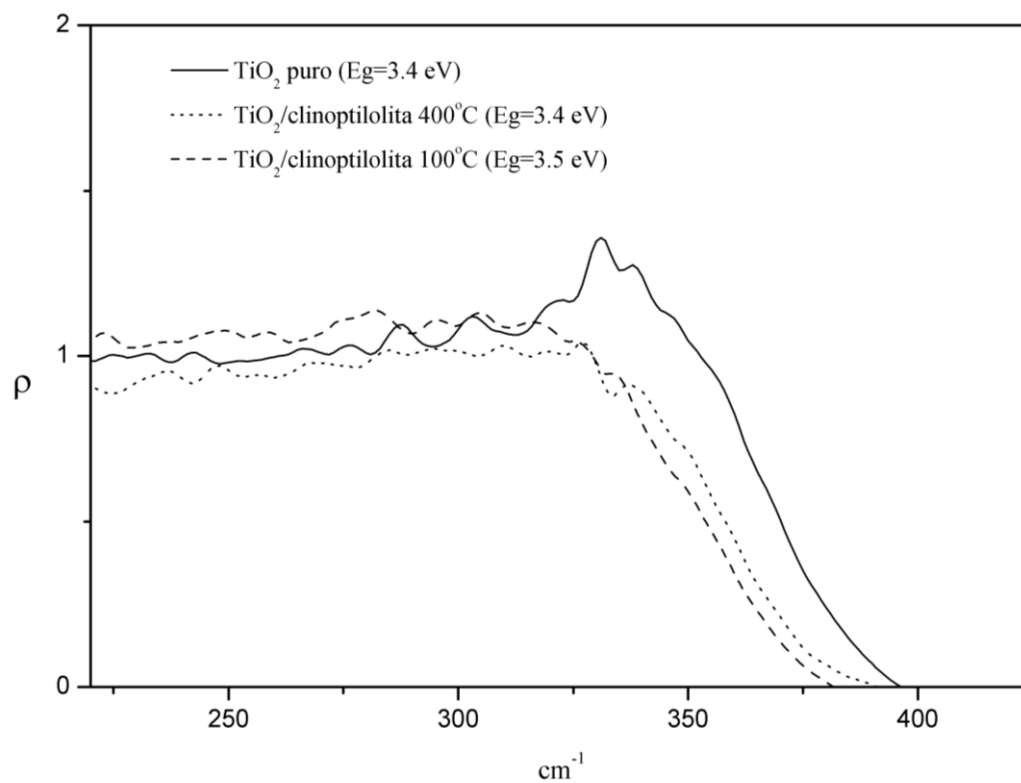


Figura 4.22. Reflectancia difusa de los materiales TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{clinoptilolita}$ a 100°C y $\text{TiO}_2/\text{clinoptilolita}$ a 400°C.

comparado con el reportado para el TiO_2 ($E_g=3.2$ eV), ya que los valores obtenidos son de $E_g=3.4$ eV para el compuesto $\text{TiO}_2/\text{clinoptilolita}$ con tratamiento a 100°C y de $E_g=3.5$ eV para el compuesto $\text{TiO}_2/\text{clinoptilolita}$ con tratamiento a 400°C .

4.2. Pruebas de adsorción de metilvioleta 2B (MV-2B).

La adsorción es un fenómeno fisicoquímico de gran importancia, en particular en los procesos químicos que son acelerados por la presencia de catalizadores cuyo estado de agregación es distinto al de los reactivos. Existen diferentes modelos para caracterizar la adsorción de un fluido sobre una superficie sólida. En este trabajo, los datos experimentales de la adsorción del tinte metilvioleta 2B (MV-2B) se ajustaron de mejor manera con el modelo de Langmuir que se representa matemáticamente como:

$$N = \frac{N_m k C_e}{1 + k C_e} \quad (4.1)$$

en donde:

C_e =concentración del adsorbato en el equilibrio.

N = cantidad adsorbida por gramo de material.

N_m = máxima cantidad adsorbida por gramo de material en una monocapa.

k =constante de Langmuir de equilibrio de adsorción = $k_{\text{adsorción}}/k_{\text{desorción}}$.

Los resultados de la adsorción de MV-2B en clinoptilolita se muestran en la Figura 4.23. Los datos experimentales se ajustaron al modelo de Langmuir con un valor del coeficiente de correlación de 0.9, de donde se determinó un valor para la constante de adsorción (k) de 1.75 L/mg y una capacidad máxima de adsorción (N_m) de 88.98 mg/g.

En la Figura 4.24 se presentan los resultados de la adsorción de MV-2B en $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolita}$ 100°C , en este caso también los datos se ajustaron al modelo de Langmuir con un coeficiente de correlación de 0.95. El valor de la constante de

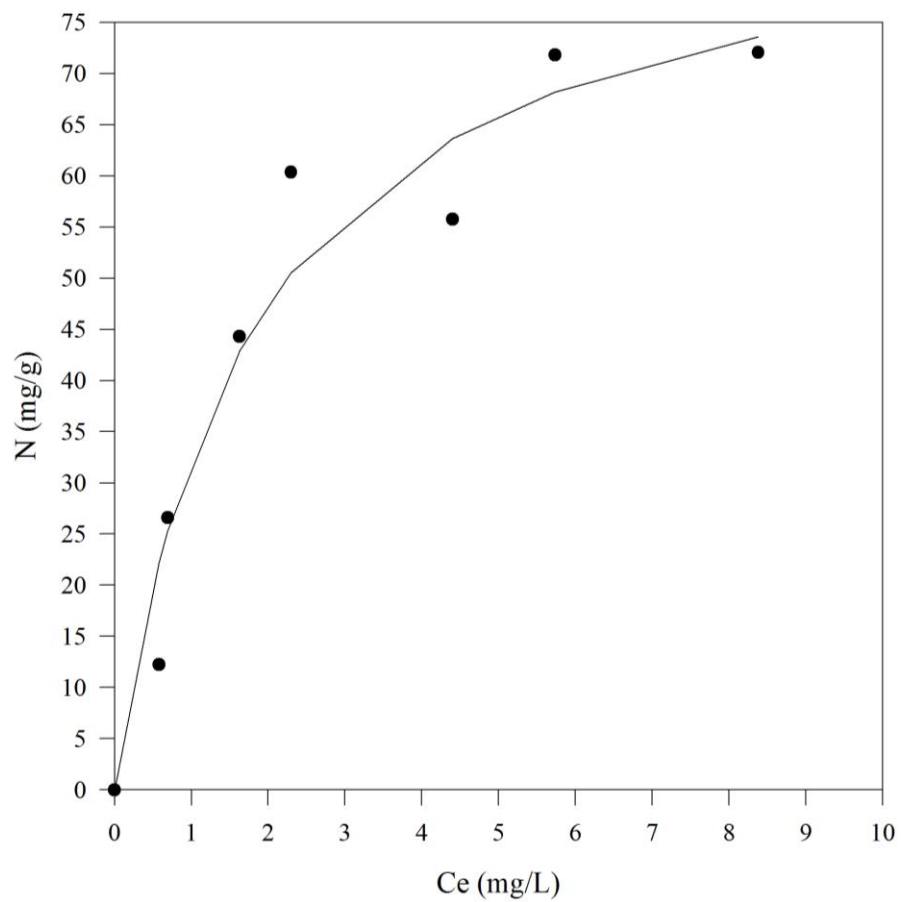


Figura 4.23. Isotherma de adsorción de MV-2B sobre clinoptilolita.

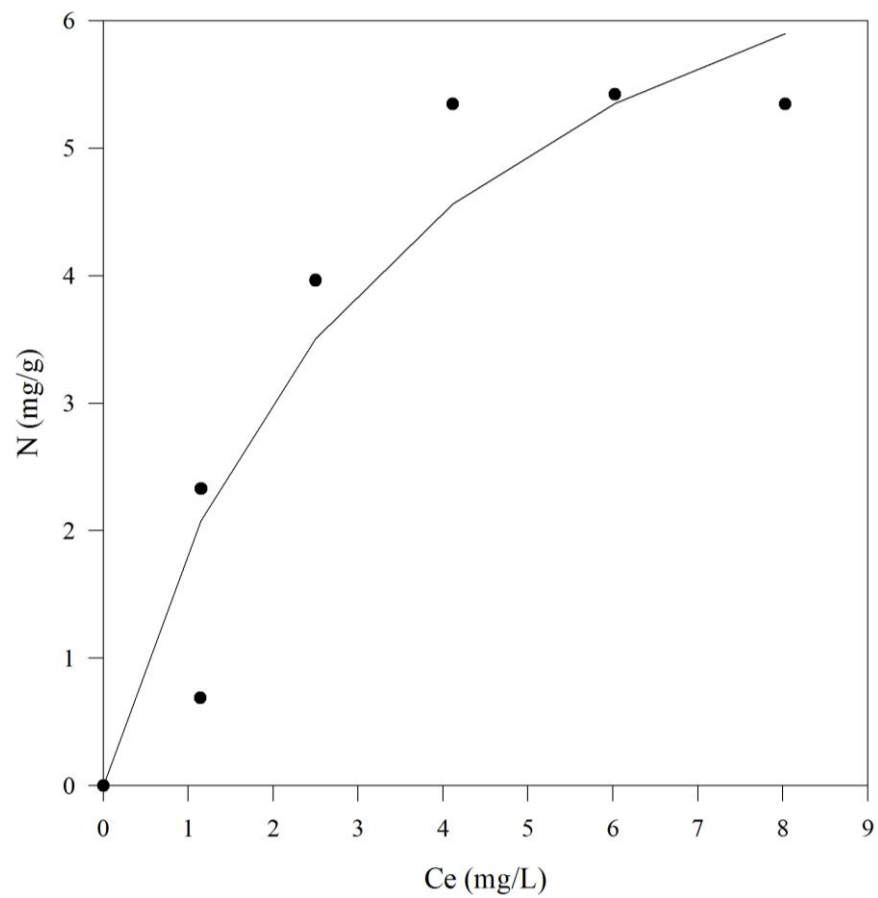


Figura 4.24. Isoterma de adsorción de MV-2B sobre TiO₂/clinoptilolita 100°C.

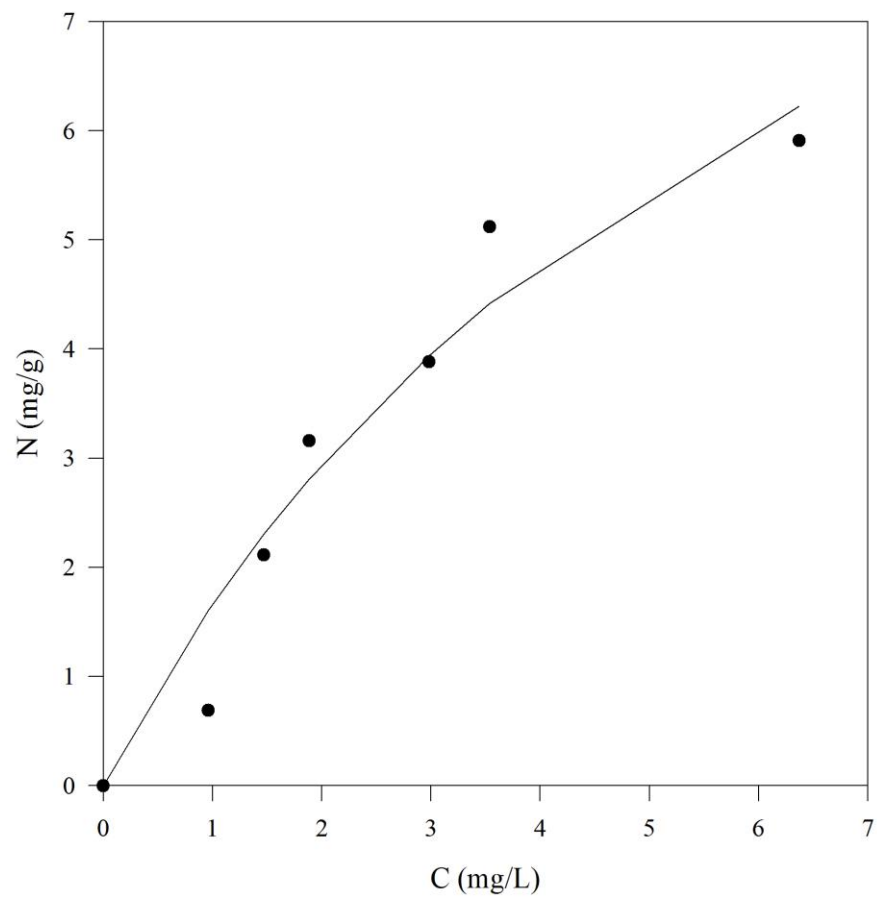


Figura 4.25. Isotherma de adsorción de MV-2B sobre TiO₂/clinoptilolita 400°C.

adsorción calculado fue de 3.58 L/mg y el de la capacidad máxima de adsorción de 8.53 mg/g. Para el material TiO₂/clinoptilolita 400°C los datos experimentales se muestran en la Figura 4.25. Se determinó la constante de adsorción resultando de 6.67 L/mg mientras que la capacidad máxima de adsorción fue de 12.74 mg/g. El ajuste al modelo de Langmuir para este material tuvo un coeficiente de correlación de 0.93.

De los resultados obtenidos para la constante de adsorción, se deduce que la fuerza de atracción entre el tinte MV-2B y la superficie de los materiales, es considerablemente mayor en los compositos. Por otro lado, la fuerza de atracción se incrementa por el tratamiento térmico a 400°C del composito TiO₂/clinoptilolita. Con respecto a la cantidad máxima de adsorción, el valor correspondiente a la clinoptilolita es sustancialmente mayor a la correspondiente a los compositos. También se aprecia que en el caso de los compositos la cantidad máxima adsorbida se incrementa en aproximadamente 49 % con la temperatura aplicada en el tratamiento térmico.

El cambio en la energía libre de Gibbs, es el criterio fundamental para determinar la espontaneidad, el proceso de adsorción ocurre espontáneamente a una temperatura dada si el cambio en la energía libre de Gibbs es negativo. La energía libre de la adsorción se calculó a partir de la constante de adsorción de Langmuir (expresada en unidades de mol L⁻¹) con la siguiente ecuación [47]:

$$\Delta G^0_{ads} = -RT \ln(k) \quad (4.2)$$

donde R=8.314 J/mol K, T=298.5 K y k es la constante de adsorción de Langmuir. Los resultados de las energías de Gibbs se presentan en la Tabla 4.3, los valores negativos indican que el proceso de adsorción es espontáneo y además que los materiales compuestos presentan cambios mayores en la energía libre de Gibbs.

Tabla 4.3. Valores de ΔG^0_{ads} de los materiales en estudio.

Material	ΔG^0_{ads} (kJ mol ⁻¹)
Clinoptilolita	-16.19
TiO ₂ /Clinoptilolita 100°C	-17.97
TiO ₂ /Clinoptilolita 400°C	-19.54

4.3 Degradación fotocatalítica de metilvioleta 2B.

En la Figura 4.26 se muestran los resultados experimentales de la degradación fotocatalítica realizada con TiO₂ puro en suspensión y en película. Se observa que en media hora se logra un 40% de remoción de tinte con la película y en 2 horas en suspensión. Con esto podemos confirmar que la película mostró mejor desempeño removiendo el 80% del tinte en 3 horas mientras que en suspensión se obtuvo en 16 horas. Lo anterior a pesar de que el área expuesta en película se reduce en comparación con un sistema en suspensión. El inconveniente de la película fue que no se logro tener mediciones después de tres horas ya que el material comenzó a desprenderse pasando a un sistema en suspensión. Conviene mencionar que ha sido más común en los estudios de degradación de contaminantes con fotocatalisis heterogénea que el catalizador se encuentre en suspensión, sin embargo recientemente se ha buscado mantener inmovilizado el fotocatalizador para evitar su posterior etapa de recuperación por filtrado.

En la Figura 4.27, se presenta la cinética de remoción del tinte MV-2B, utilizando el composito TiO₂/clinoptilolita con tratamiento térmico a 100°C en suspensión y película. Se puede observar que el composito en suspensión logró una remoción de aproximadamente 82% de tinte en 20 horas, mientras que la película en 17 horas remueve el 75% del tinte. La diferencia entre los resultados observados en suspensión y película, se puede deber a la formación de aglomerados del material en suspensión.

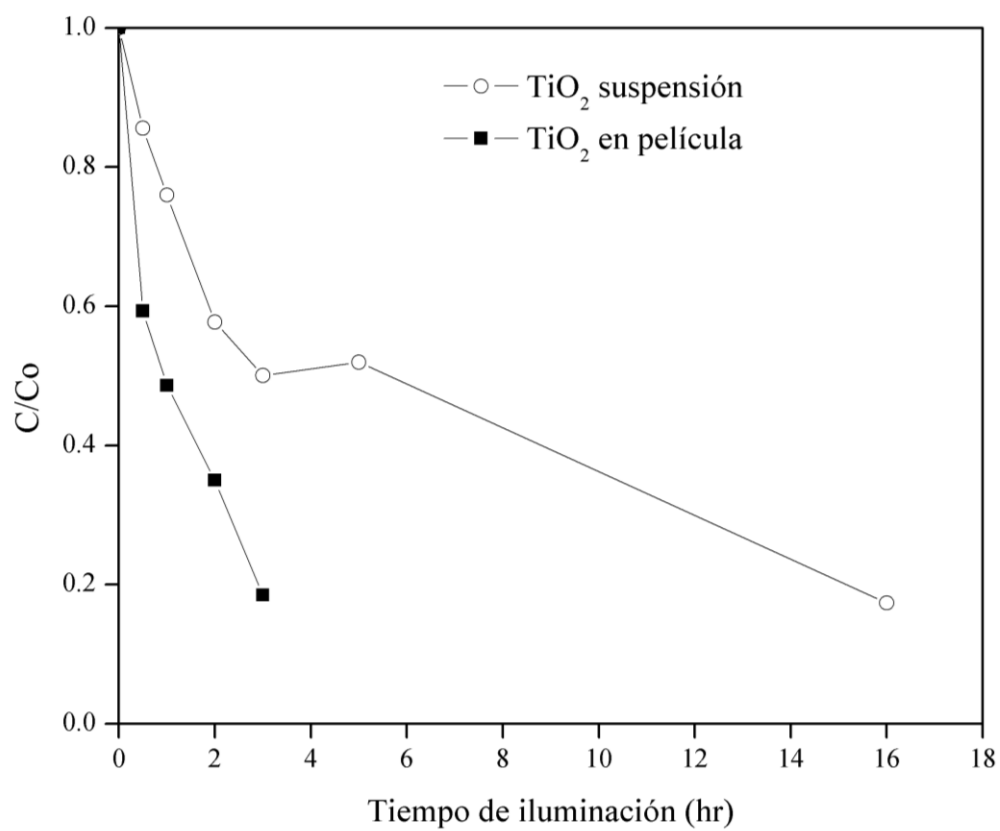


Figura 4.26. Cinética de fotodegradación del tinte MV-2B en suspensión y película con TiO_2 puro.

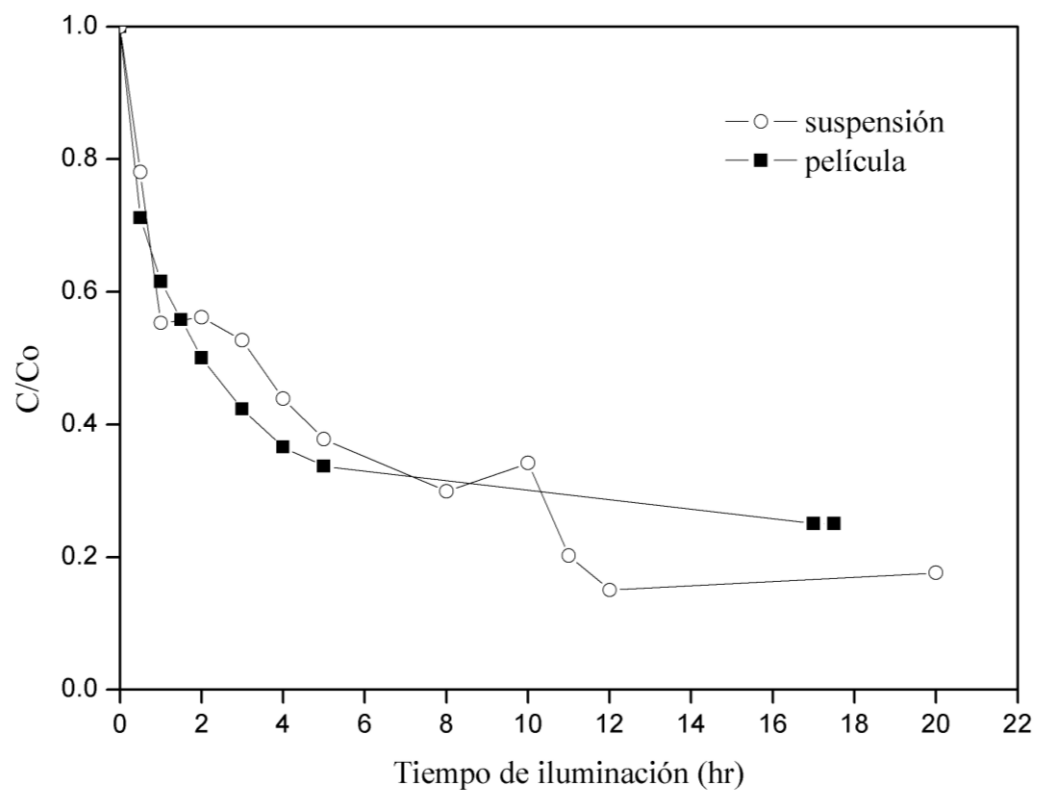


Figura 4.27. Cinética de fotodegradación del tinte MV 2B con $\text{TiO}_2/\text{clinoptilolita}$ 100°C en suspensión y película.

La cinética de degradación del tinte MV-2B con el material TiO_2 /clinoptilolita 400°C se muestra en la Figura 4.28, podemos observar claramente que en este caso el material en suspensión tuvo un mejor comportamiento, logrando remover en 2 horas alrededor del 80 % del tinte, mientras que la película en el mismo tiempo alcanzaba una remoción de alrededor de 27 %. Esto puede ser atribuido a que el material en suspensión se desarrolla mejor con el tratamiento térmico que en película sucediendo el caso contrario en el material que solo recibió 100°C de tratamiento. Debido a que la cantidad de material en suspensión y película no es igual, se muestra la cinética de degradación del tinte por cada gramo de composito TiO_2 /clinoptilolita en la Figura 4.29. Como se observa, el comportamiento en los dos casos es similar en media hora de exposición a la luz UV, a partir de ese tiempo la cantidad de tinte removido por gramo de material utilizado es considerablemente mayor con el fotocatalizador en suspensión. Al final del tiempo considerado en cada caso, las cantidades de MV-2B removido por cada gramo de catalizador fueron de alrededor de 275 mg/L para el material en suspensión y de 200 mg/L para el material en película, lo que corresponde a una diferencia de 33%.

La comparación de las cinéticas de degradación del tinte modelo utilizando los compositos y el TiO_2 puro en suspensión se muestra en la Figura 4.30. Podemos observar que al transcurrir una hora el composito con tratamiento térmico a 100°C ha removido alrededor del 45 % del tinte, mientras que el composito con tratamiento térmico a 400°C alrededor del 35 % y el TiO_2 puro alrededor del 22 %. Sin embargo para un tiempo de 2 horas, el composito con tratamiento térmico a 100°C presenta un aumento de concentración, que puede deberse a la desorción del tinte. A partir de 2 horas se aprecia claramente que el material a 400°C es el que remueve una mayor proporción del tinte, seguido por el material de 100°C y por último el TiO_2 , aunque a las 16 horas el composito 100°C llegan al mismo punto que TiO_2 puro, con alrededor de 80 % de remoción, mientras que el de 400°C no fue posible presentar debido a interferencias en la medición.

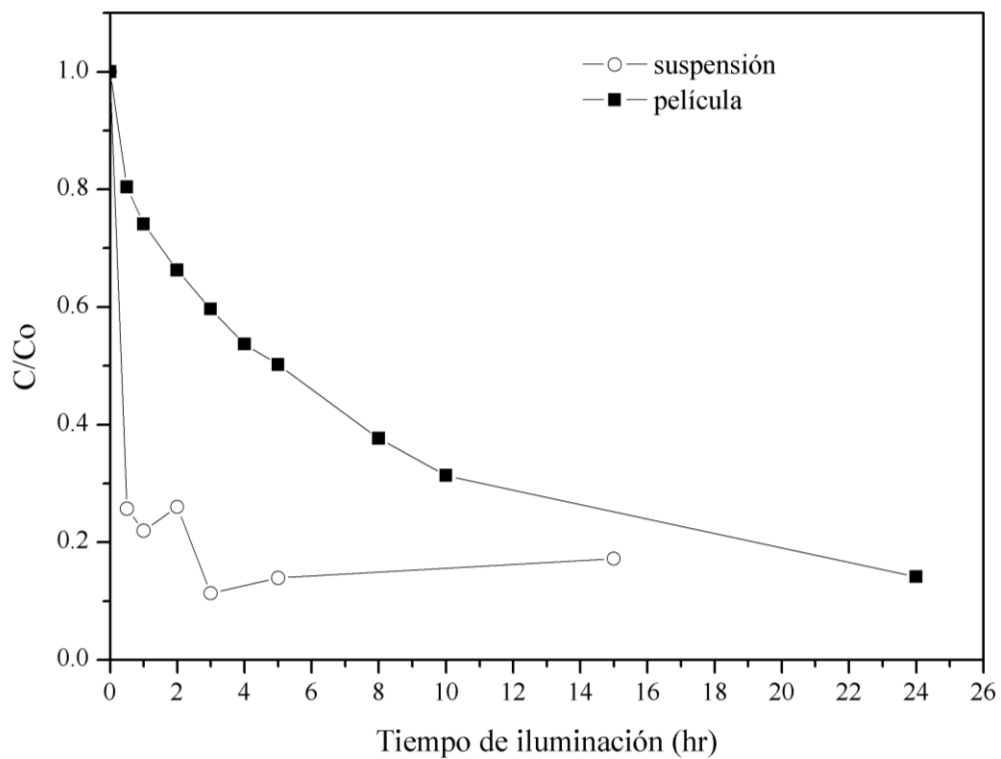


Figura 4.28. Cinética de fotodegradación del tinte MV-2B con $\text{TiO}_2/\text{clinoptilolita}$ 400°C en suspensión y película.

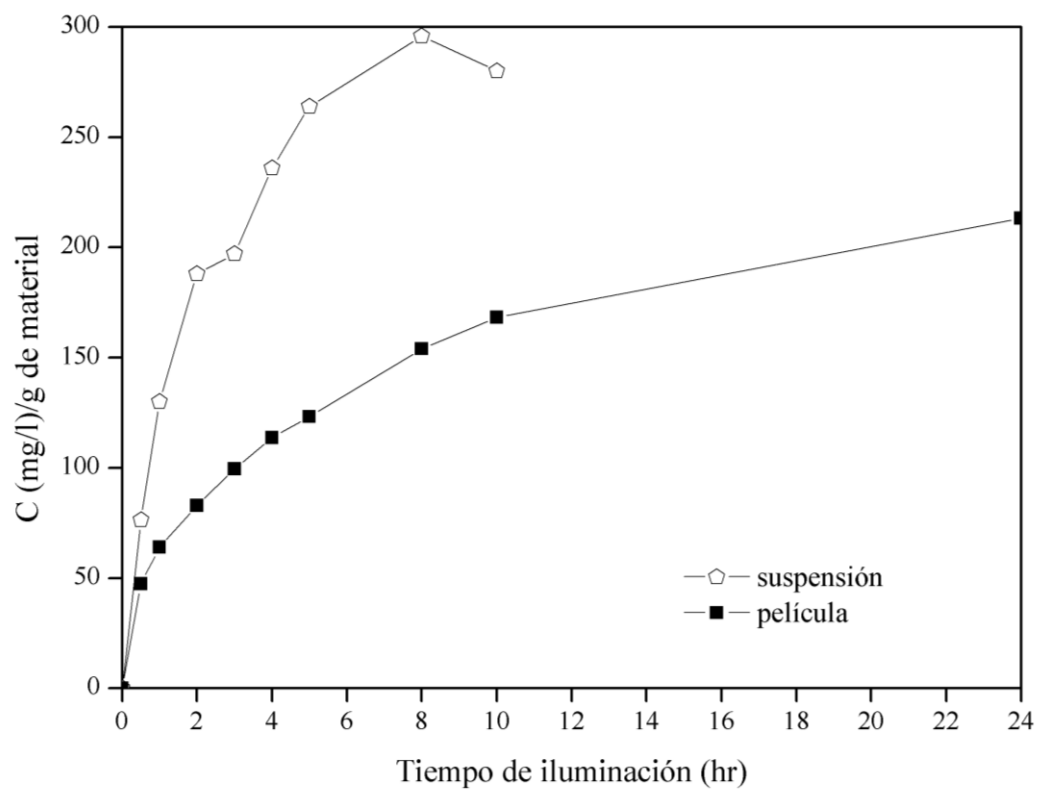


Figura 4.29. Cinética de fotodegradación del tinte MV-2B por cada gramo de TiO_2 /clinoptilolita 400°C en suspensión y película.

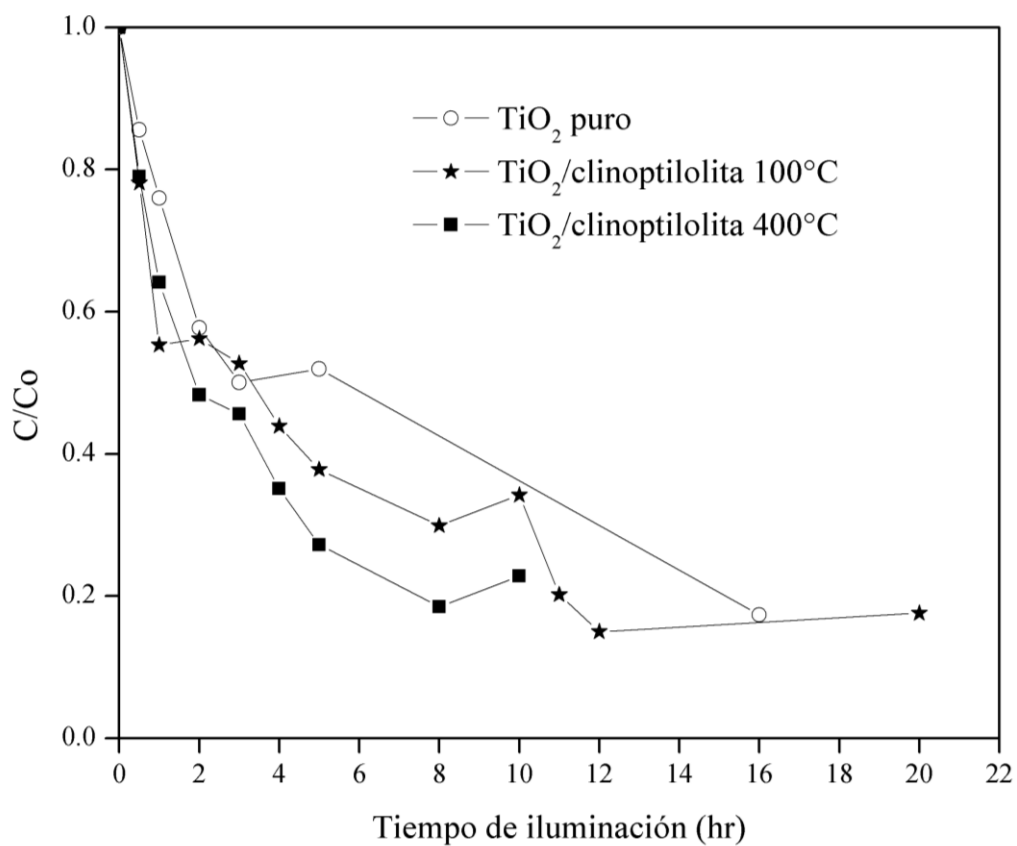


Figura 4.30. Comparación de las cinéticas de degradación del tinte MV-2B de los materiales en suspensión: TiO_2 puro, TiO_2 /clinoptilolita $100^\circ C$ y TiO_2 /clinoptilolita $400^\circ C$.

En la Figura 4.31 se presentan las cinéticas de degradación del MV-2B, con los materiales en película. La película de TiO₂ mostró el mejor desempeño ya que en 3 horas removió el 80% del tinte en la solución, sin embargo los compositos mantuvieron su adherencia al sustrato de vidrio durante todo el tiempo considerado, algo que no fue posible con el TiO₂. Además el composito con tratamiento de 400°C logró el mismo nivel de remoción pero en 24 horas.

Finalmente se obtuvieron las constantes de velocidad de reacción a partir de los datos de las Figuras 4.29-4.30, asumiendo que el proceso de fotodegradación corresponde a una reacción homogénea (o pseudohomogénea). Bajo esta simplificación y utilizando el método gráfico, se encontró que todos los casos se ajustaron a una cinética de primer orden dada por:

$$r_a = -\frac{dC_a}{dt} = k_v C_a \quad (4.3)$$

en donde r_a es la velocidad de degradación, k_v es la constante de velocidad y C_a es la concentración del tinte en la solución. Los valores de las constantes calculadas se presentan en Tabla 4.4 para los diferentes materiales, de estos datos podemos observar que sobresale el valor de la constante para el TiO₂ puro en película, al ser prácticamente 3 veces mayor al presentado por todos los materiales, incluyendo el TiO₂ puro en suspensión, sin embargo la película presenta muy poca adherencia al sustrato de vidrio, lo que hace necesario centrifugar la muestra antes de la medición colorimétrica.

En el caso de los valores de la constante de velocidad al utilizar los compositos TiO₂/clinoptilolita, observamos que se encuentran cerca al correspondiente al TiO₂ puro en suspensión, con diferencias entre 24.4 % (TiO₂/clinoptilolita 400°C en suspensión) y 21.2 % (TiO₂/clinoptilolita 400°C en película). Haciendo una comparación entre las constantes de velocidad de los compositos tenemos que las diferencias porcentuales con respecto el valor más alto que corresponde al composito TiO₂/clinoptilolita a 400°C, se

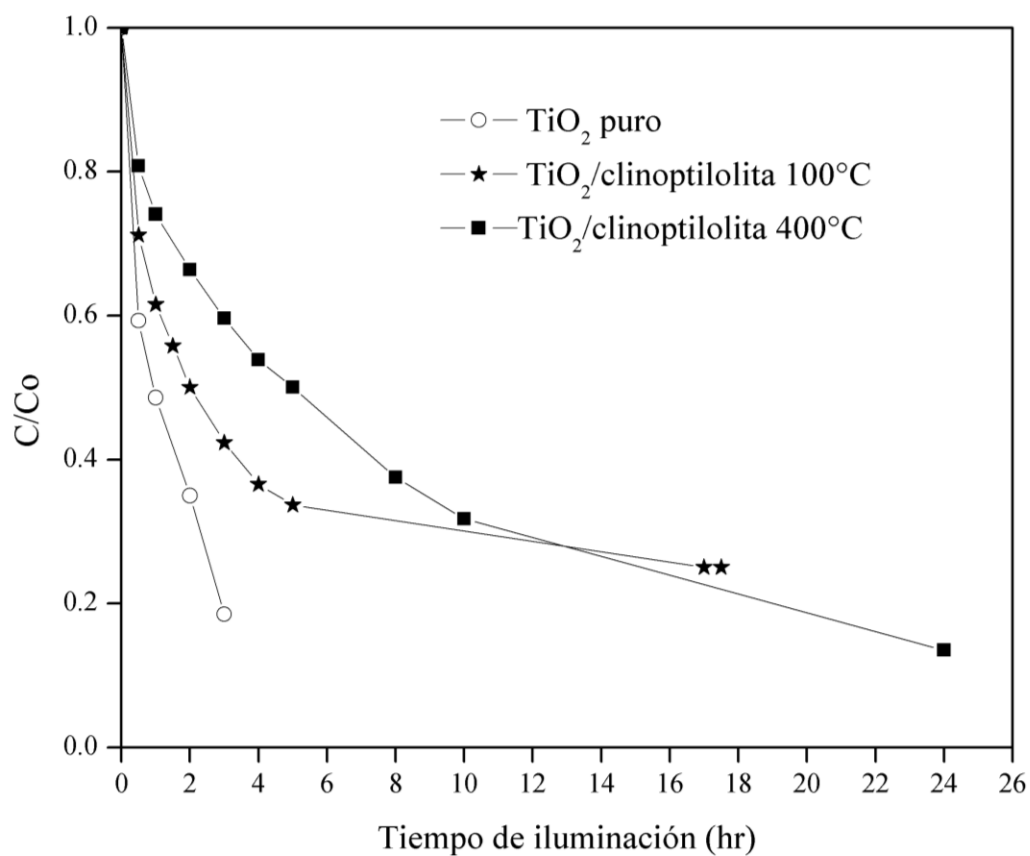


Figura 4.31. Comparación de las cinéticas de degradación del tinte MV 2B de los materiales en película: TiO₂ puro, TiO₂/clinoptilolita 100°C y TiO₂/clinoptilolita 400°C.

Tabla 4.4. Constantes de velocidad de las cinéticas de degradación calculadas por el método gráfico.

Material	k_v (h^{-1})	r
TiO ₂ puro en suspensión	0.036	0.97
TiO ₂ puro en película	0.113	0.98
TiO ₂ /clinoptilolita 100°C en suspensión	0.053	0.92
TiO ₂ /clinoptilolita 100°C en película	0.053	0.96
TiO ₂ /clinoptilolita 400°C en suspensión	0.056	0.98
TiO ₂ /clinoptilolita 400°C en película	0.035	0.96

encuentran entre 2.38 % (TiO₂/clinoptilolita 100°C en suspensión) y 38.09 % (TiO₂/clinoptilolita 400°C en película).

Para ampliar el análisis del estudio cinético se aplicó el modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H), el cual supone un mecanismo de reacción en el que participan un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta [46]. La velocidad de reacción se define como:

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (4.4)$$

donde C es la concentración del contaminante, k es la constante cinética de reacción, K es la constante de adsorción en el equilibrio ($K=k_{ads}/k_{des}$) y t el tiempo de irradiación. El modelo L-H se linealiza para poder ajustar los datos experimentales y hallar las respectivas constantes de la siguiente manera:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{kK} * \frac{1}{C} + \frac{1}{k} \quad (4.5)$$

Las constantes obtenidas (con el coeficiente de correlación correspondiente) se pueden observar en la Tabla 4.5 donde el ajuste resultó mejor para el material puro y el composito que recibió tratamiento de 400°C. Al igual que en el método gráfico que considera un sistema pseudo-homogéneo, el modelo de Langmuir-Hinshelwood tiene valores más elevados de la constante cinética de reacción superficial para el TiO₂ puro en película y el composito TiO₂/clinoptilolita 400°C en suspensión; por otro lado se observa que las constantes de adsorción tienen valores similares para todos los materiales (entre 0.1338 L/mg para TiO₂ puro en suspensión y 0.1811 L/mg para el composito TiO₂/clinoptilolita 100°C en película); al ser la razón de las constantes de adsorción y desorción la definición matemática de la constante de adsorción ($K=k_{ads}/k_{des}$), podemos inferir que la adsorción es el paso dominante o limitante (en el caso de la adsorción-desorción). Por otro lado, las constantes cinéticas de adsorción son considerablemente más pequeñas que las constantes cinéticas de fotodegradación, por lo que podemos sugerir que la etapa de adsorción es en todos los casos, la etapa limitante del proceso de eliminación del tinte.

Tabla 4.5. Constantes del modelo Langmuir-Hinshelwood.

Material	K (L/mg)	k (L/mg h)	r
TiO ₂ puro en suspensión.	0.1338	0.369	0.98
TiO ₂ puro en película.	0.1341	1.92	0.99
TiO ₂ /clinoptilolita 100°C en suspensión.	0.148	0.347	0.93
TiO ₂ /clinoptilolita 100°C en película.	0.1811	0.205	0.92
TiO ₂ /clinoptilolita 400°C en suspensión.	0.1413	0.604	0.95
TiO ₂ /clinoptilolita 400°C en película.	0.1486	0.236	0.98

CAPITULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este trabajo se presentó la caracterización y los resultados del desempeño fotocatalítico del composito TiO_2 /clinoptilolita (con tratamiento térmico de 100°C y 400°C) en suspensión y película, usando como contaminante modelo metilvioleta 2B. A partir de los resultados obtenidos a continuación se describen las conclusiones obtenidas.

Se obtuvieron compositos TiO_2 /clinoptilolita utilizando la técnica de sol-gel con TiCl_4 como precursor, con tamaños de partícula de 11.34 nm para el material compuesto tratado térmicamente a 400°C y de 5.8 nm para el que recibió el tratamiento térmico a 100°C .

La incorporación de la clinoptilolita no modifica la estructura cristalina del TiO_2 pero si aumenta sustancialmente el área superficial específica. De acuerdo al diámetro de poro obtenido, se concluye que las partículas de TiO_2 no son capaces de entrar en los poros de clinoptilolita, por lo que las partículas de TiO_2 se han cargado en la superficie, por lo que la mayoría de la degradación fotocatalítica de metilvioleta se llevará a cabo en la superficie de la zeolita. Por otro lado, otro aspecto relevante es el hecho de que el ancho de banda prohibida de los compositos prácticamente es el mismo al del TiO_2 puro ($E_g=3.2$ eV).

La degradación de tinte metilvioleta con TiO_2 puro tuvo mejor desempeño en película que en suspensión a pesar de que el área expuesta en película se reduce, sin embargo la película de TiO_2 se desprendió a las 3 horas del vidrio. Sin embargo en el caso de los compositos TiO_2 /clinoptilolita el material en suspensión logra una mejor remoción del tinte. En relación al tratamiento térmico el composito en suspensión se desarrolló mejor con el tratamiento térmico de 400°C que en película sucediendo el caso contrario en el material que solo recibió 100°C de tratamiento.

Finalmente se puede concluir que aunque en el sistema en película el TiO₂ puro mostro un mejor desempeño, las películas sólo se conservan en los materiales TiO₂/clinoptilolita 100°C y TiO₂/clinoptilolita 400°C, presentando muy buena adherencia, lo que no ocurre con el TiO₂ solo.

Algunas de las recomendaciones planteadas son las siguientes:

1. Las posibles ventajas económicas motivan a seguir los estudios de análisis de estos compositos y aplicación en otros contaminantes.
2. Un estudio de caracterización de SEM en las películas al finalizar el proceso de degradación nos mostraría el tinte que pudo quedar en las películas y la forma en que se encuentra.
3. Estudios de caracterización de SEM y TEM en el polvo en suspensión después de deshidratarlo para observar el tinte adsorbido en las partículas después del proceso de adsorción y de degradación fotocatalítica.
4. Reutilizar las películas que se lograron con buena adherencia después de usarlas para ver su desempeño con un uso posterior.
5. Estudiar diferentes maneras de incorporar la clinoptilolita en la síntesis, así como un estudio con la mezcla física del TiO₂ y la clinoptilolita.
6. Un estudio del posible mecanismo de la reacción de degradación fotocatalítica con estos compositos y el tinte metilvioleta 2B.

BIBLIOGRAFIA

1. SEMARNAT. CNA. Estadísticas del Agua en México, 2004. México, D.F.
2. Takahashi M., Tsukigi K., Uchino T., Yoko T. "Enhanced photocurrent in thin film TiO₂ electrodes prepared by sol-gel method". *Thin Solid Films*, 2001, vol. 388, pp. 231-236.
3. Kumara G., Sultanbawa F., Perera V., Kottegoda I., Tennakone K. "Continuous flows photochemical reactor for solar decontamination of water using immobilized TiO₂". *Solar energy Materials & Solar Cells*, 1999, vol. 58, pp. 167-171.
4. Dagan G., Sampath S., Lev O. "Preparation and utilization of organically modified silica-titania photocatalysts for decontamination of aquatic environments". *Chemistry Mater*, 1995, vol. 7, pp. 446-453.
5. Zhao Y. J., Zhao Q. "Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method". *Thin Solid Films*, 2000, vol. 379, pp. 7-14.
6. Shimizu K., Imai H., Hirashima H., Tsukuma K. "Low- temperature synthesis of anatase thin films on glass and organic substrates by direct deposition from aqueous solutions". *Thin Solid Films*, 1999, vol. 351, pp. 220-224.
7. Cosa G., Chretien M. N., Galletero M. S., Fornes V., García H., Scaiano J. C. "Photocatalytic activity of a multicomponent system assembled within zeolites: case of 2,4,6-Triphenylpyrylium or ruthenium tris (bipyridyl) photosensitizers and titanium dioxide relays within zeolite Y". *J. Physical Chemistry B*, 2002, vol. 106, pp. 2460-2467.
8. Tayade R. J., Kulkarni R. G., Jasra R. V. "Enhanced photocatalytic activity of TiO₂-coated NaY and HY zeolites for the degradation of methylene blue in water". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2007, vol. 46, pp. 369-376.
9. Rincón M. E., Trujillo M. E., Cuentas A. K. "Sol-gel titanium oxides sensitized by nanometric carbon blacks: comparison with the optoelectronic and photocatalytic properties of physical mixtures". *Catalysis Today*, 2005, vol. 107-108, pp. 606-611.

10. García R., Ramos C.E., Sandoval G., Melo J.A., García L.A., “Isomerización del n-pentano sobre Pt/H-mordenita y PtRe/H mordenita Al_2O_3 ”; *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 2005, vol. 4, pp. 253-260.
11. Blake D. “Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air” National Renewable Energy Laboratory 2001, vol 4.
12. Zhang Q., Lian G., Guo J. “Effect of hydrolysis conditions on morphology and crystallization of nanosized TiO_2 powder”. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, vol. 20, pp. 2153-2158.
13. Zhang Y., Xiong G., Yao N., Yang W., Fu X. “Preparation of titania-based catalysts for formaldehyde photocatalytic oxidation from TiCl_4 by the sol-gel method”. *Catalysis Today*, 2001, vol. 68, pp. 89-95.
14. Zhang Q., Gao L., Xie H. “Analysis of the structure of titanium tetrachloride derived precipitates”. *Materials Science and Engineering*, 2002, vol. A00, pp. 1- 6.
15. Saragiotto L. M., Alves H. J., Andreo dos Santos O. A., Macedo C. M. “Discoloration and degradation of textile dye aqueous solutions with titanium oxide catalysts obtained by the sol-gel method”. *Dyes and Pigments*, 2008, vol. 76, pp. 525-529.
16. Oprea C., Ciupina V., Prodan G. “Investigation of nanocrystals using TEM micrographs and electron diffraction technique”. *Romanian Journal of Physics*, 2008, vol. 53, pp 223-230.
17. Torimoto T., Ito S., Kuwabata S., Yoneyama H. “Effects of adsorbents used as supports for titanium dioxide loading on photocatalytic degradation of propyzamide”. *Environmental Science and Technology*, 1996, vol. 30, pp. 1275-1281.
18. Xu Y., Langford C. H. “Photoactivity of titanium dioxide supported on MCM41, Zeolite X, and Zeolite Y”. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, vol. 101, pp. 3115-3121.
19. Yamashita H., Fuji Y., Yuichi I., Zhang S. G., Ikeue K. “Selective formation of CH_3OH in the photocatalytic reduction of CO_2 with H_2O on titanium oxides highly

- dispersed within zeolites and mesoporous molecular sieves". *Catalysis Today*, 1998, vol. 45, pp. 221-227.
20. Kiriakidou F., Kondarides D. I., Verykios X. E. "The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes". *Catalysis Today*, 1999, vol.54, pp. 119–130.
 21. Dai Q., He N., Weng K., Lin B., Lu Z., Yuan C. "Enhanced photocatalytic activity of titanium dioxide supported on hexagonal mesoporous silica at lower coverage". *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 1999, vol. 35, pp. 11–21.
 22. Ban T., Kondoh S., Ohy Y., Takahashi Y. "Degradation reaction of monoethanolamine using TS-1 zeolite as a photocatalyst". *Physical Chemistry*, 1999, vol. 1, pp. 5745-5752.
 23. Zhang J., Minagawa M., Matsuoka M., Yamashita H., Anpo M. "Photocatalytic decomposition of NO on Ti-HMS mesoporous zeolite catalysts". *Catalysis Letters*, 2000, vol. 66, pp. 241–243.
 24. Vaisman E., Cook R. L., Cooper H. L. "Characterization of a composite photocatalyst" *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, vol. 104, pp. 8679-8684.
 25. Fukahori S., Kitaoka H. T., Anaka A., "Photocatalytic decomposition of bisphenol A in water using composite TiO₂-Zeolite sheets prepared by a papermaking technique". *Environmental Science and Technology*, 2003, vol. 37, pp. 1048-1051.
 26. Yan G., Wang X., Fu X., Li D. "A primary study on the photocatalytic properties of HZSM-5 zeolite". *Catalysis Today* 2004, vol. 93–95, pp. 851–856.
 27. Bhattacharyya S., Ray M. "Photocatalytic degradation of orange II by TiO₂ catalysts supported on adsorbents", *Catalysis Today*, 2004, vol. 98, pp. 431–439.
 28. Maekawa K., Chiyoda O., Ohshiro S., Okada S., Anpo M., Yamashita H., "Photocatalytic degradation of organic pollutants diluted in water using TiO₂ loaded on fluoride-modified hydrophobic mesoporous silica". *Comptes Rendus Chimie*, 2005, vol. 9, pp. 817-821.

29. Do Y., Kim J., Park J., Park S., Hong S., Suh Ch., Lee G. "Photocatalytic decomposition of 4-nitrophenol on Ti-containing MCM-41". *Catalysis Today*, 2005, vol. 101, pp. 299-305.
30. Li F., Jiang Y., Yu L., Yang Z., Hou T., Sun S. "Surface effect of natural zeolite (clinoptilolite) on the photocatalytic activity of TiO₂". *Applied Surface Science*, 2005, vol. 252, pp. 1410–1416.
31. Rincón M.E, Trujillo M.E., Cuentas A.K., Casillas N. "Surface characterization of nanostructured TiO₂ and carbon blacks composites by dye adsorption and photoelectrochemical studies". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, vol. 69, pp. 66–75.
32. Yuan R., Guan R., Liu P., Zheng J. "Photocatalytic treatment of wastewater from paper mill by TiO₂ loaded on activated carbon fibers". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, vol. 293, pp. 80-86.
33. Nikazar M., Gholivand K., Mahanpoor K. "Using TiO₂ Supported on Clinoptilolite as a Catalyst for Photocatalytic Degradation of Azo Dye Disperse Yellow 23 in Water". *Kinetics and Catalysis*, 2007, vol. 48, No. 2, pp. 214–220.
34. Tayade R., Kulkarni R., Jasra R. "Enhanced photocatalytic activity of TiO₂-Coated NaY and HY zeolites for the degradation of methylene blue in water". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, vol. 46, pp. 369-376.
35. Trujillo M., Leyva L., Hinojosa F., Yeomans H. "Procesos de adsorción y degradación fotocatalítica de metil violeta utilizando TiO₂/clinoptilolita", *Memorias de la XXI SNES, Zacatecas, Zacatecas*, 2007, pp. 377-381.
36. Hernández M., González A. "Adsorption of chlorinated compounds (chlorobenzene, chloroform and carbon tetrachloride) on microporous SiO₂, Ag-Doped SiO₂ and natural and dealuminated clinoptilolites". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2007, vol. 46, pp. 3373-3381.
37. Wang Ch., Lee Ch., Lyu M., Juang L. "Photocatalytic degradation of C.I. Basic Violet 10 using TiO₂ catalysts supported by Y zeolite: An investigation of the effects of operational parameters". *Dyes and Pigments*, 2008, vol. 76, pp. 817-824.

38. Su L., Lu Z. "Spectroelectrochemical study of TiO₂ particulate films". *Spectrochimica Acta Part A*, 1997, vol. 53, pp. 1719- 1722.
39. Robert D., Piscopo A., Heintz O., Weber J. "Photocatalytic detoxification with TiO₂ supported on glass-fibre by using artificial and natural light". *Catalysis Today*, 1999, vol. 54, pp. 291–296.
40. Herrmann J., Tahiri H., Guillard Ch., Pichat P. "Photocatalytic degradation of aqueous hydroxy-butandioic acid (malic acid) in contact with powdered and supported titania in water". *Catalysis Today*, 1999, vol. 54 pp.131–141.
41. Sirisuk A., Hill Ch., Anderson M. "Photocatalytic degradation of ethylene over thin films of titania supported on glass rings". *Catalysis Today*, 1999, vol.54, pp.159–164.
42. Hilmi A., Luong J., Nguyen A. "Utilization of TiO₂ deposited on glass plates for removal of metals from aqueous wastes". *Chemosphere*, 1999, vol. 38, No. 4, pp. 865-874.
43. Yu J., Zhao X. "Effect of substrates on the photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films". *Materials Research Bulletin*, 2000, vol.35, pp.1293–1301.
44. Leyva Ramos, Berber Mendoza, J. Mendoza barrón, R.M. Guerrero Coronado y L. Fuentes Rubio. "Intercambio Competitivo de Pb(II) y Cd(II) sobre Clinoptilolita", *Memoria 2º Congreso Mexicano de Zeolitas Naturales*, 2001, pp. 88-93
45. Minguang, D. "The effect of Zeta potential of activated carbon on the adsorption of dyes from aqueous solution". *Journal of colloid and Interface Science*, 1994, vol. 164, pp. 223-228.
46. Herrmann J."Fundamentals and applications to removal of various types of aqueous pollutants Heterogeneous photocatalysis". *Catalysis Today*, 1999, vol. 53, pp. 115-129.
47. Liu Y. "Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated?". *Journal of Chemical Engineering Data*, 2009, vol. 54, pp. 1981–1985.