

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



TESIS:

**"EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE BORO-GADOLINIO SOBRE LA FOTOACTIVIDAD DEL
DIÓXIDO DE TITANIO"**

Que para obtener el Grado de

Maestra en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta

Ing. Briseyda Del Ángel Hernández
G09070680

Director de tesis
Dr. Ricardo García Alamilla

Codirector de tesis
Dra. María Isabel Arregoitia Quezada



EDUCACIÓN

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero
División de estudios de Posgrado e Investigación

"2021, Año de la Independencia"

Cd. Madero, Tam. 08 de enero de 2021

OFICIO No. : U.02/21

ÁREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

ING. BRISEYDA DEL ÁNGEL HERNÁNDEZ
No. DE CONTROL G09070680
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestra en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE BORO-GADOLINIO SOBRE LA FOTOACTIVIDAD DEL DIÓXIDO DE TITANIO"

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DR. RICARDO GARCÍA ALAMILLA
SECRETARIO:	DRA. MARÍA ISABEL ARREGOITIA QUEZADA
VOCAL:	DRA. CLAUDIA ESMERALDA RAMOS GALVÁN
SUPLENTE:	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
DIRECTOR DE TESIS:	DR. RICARDO GARCÍA ALAMILLA*
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DRA. MARÍA ISABEL ARREGOITIA QUEZADA

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

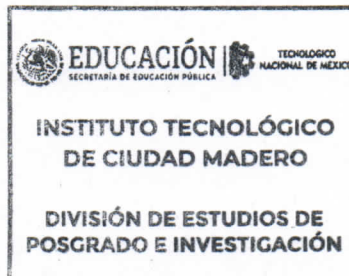
ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®
"Por mi patria y por mi bien"®

JOSÉ AARÓN MELO BANDA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo

JAMB 'MCIQ' 'MACG'*



Av. 1º de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440, Cd. Madero, Tam.

Tel. 01 (833) 357 48 20 ext. 3110, e-mail: direccion@tecnm.mx
www.tecnm.mx | www.cdmadero.tecnm.mx



AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado a través de la beca No. 929249.

Al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero por la oportunidad de permitirme integrar al programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química.

A las siguientes instituciones por el apoyo en la caracterización de los catalizadores preparados en el proyecto:

- ❖ A la Universidad Autónoma de Tamaulipas, Facultad de Ciencias Químicas por el apoyo en la realización de las pruebas de reflectancia difusa.
- ❖ Al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero por las facilidades para realizar Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) Análisis térmico y el espectrofotómetro Uv-Vis. Mi especial agradecimiento al Dr. José Luis Rivera Armenta y M.C Hugo Alberto Velazco Acejo por sus atenciones y apoyo en la realización de Análisis Térmicos y FT-IR respectivamente.

A mis padres Tito Del Angel Pérez y Juana Hernández Del Angel por su apoyo incondicional en todo momento. Dejaron su hogar y tuvieron que empezar desde cero, en un lugar nuevo e idioma diferente para tener una vida mejor y mayor oportunidad para nosotros sus hijos, son ejemplo de luchar con tenacidad, decisión y honradez en el camino de la vida para lograr sus objetivos y sueños. Me han enseñado a no rendirme cuando las cosas se ponen difíciles, ustedes me inspiran, me empoderan y se que puedo llegar lejos gracias a sus enseñanzas. Gracias por su confianza, apoyo y amor, sin su apoyo sin duda alguna, mi escenario sería completamente diferente.

A mis hermanos Luz María del Angel Hernández, Jesús del Angel Hernández y Alfredo del Ángel Hernández por estar presentes en todo momento, en las buenas y no tan buenas. Mi agradecimiento por hacerme sentir parte de sus vidas y celebrar mis alegrías y triunfos conmigo.

Un agradecimiento con mucho cariño a mi compañero de vida Oscar Jair Marqués Calles, por darme soporte desde el día uno en que decidí iniciar el proyecto de maestría, su apoyo y compañía ha hecho este camino más sencillo. Por motivarme a seguir creciendo profesionalmente, por contagiarme de entusiasmo y alegría en seguir luchando por mis metas. El éxito en la culminación de este proyecto no es mío solamente, es de los dos.

A Olivia Margarita Reyes Padilla y Jessica Montserrat Cano Martínez por toda su ayuda en el laboratorio de Efluentes en el Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.

Al director de tesis el Dr. Ricardo García Alamilla, por la oportunidad de trabajar en el proyecto Efecto de la incorporación de boro-gadolinio sobre la fotoactividad del dióxido de titanio", gracias por su paciencia y confianza.

Al codirector la dra. María Isabel Arregoitia Quezada por compartir sus conocimientos.

INDICE

Índice de figuras	iii
RESUMEN	v
INTRODUCCIÓN.....	vii
JUSTIFICACIÓN.....	viii
OBJETIVO GENERAL.....	ix
1. ANTECEDENTES	1
1.1 Aspectos generales del dióxido de titanio.....	1
1.2 Método Sol-gel.....	2
1.3 Etapas del método sol-gel de precursores de alcóxido.....	2
1.4 Fotocatálisis.....	7
1.4.1 Proceso fotocatalítico del TiO ₂	7
1.4.2 Modificación del TiO ₂	9
1.5 Degradación naranja de metilo (molécula modelo).....	14
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	15
2.1 Reactivos utilizados.....	15
2.2 Metodología de síntesis por sol-gel	15
2.2.1 Síntesis de dióxido de titanio puro	15
2.2.2 Síntesis de dióxido de titanio modificado	18
2.3 Técnicas de caracterización	19
2.3.1 Análisis térmico.....	19
2.3.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.	19
2.3.3 Difracción de rayos X (DRX)	20
2.3.4 Espectroscopia de reflectancia difusa (ERD)	21
2.3.5 Actividad foto-catalítica	21
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
3.1 Análisis térmicos.....	23
3.1.1 Material modificado con 0.35% peso de boro	27
3.1.2 Material modificado con 0.35% boro y 0.25% gadolinio.	30
3.1.3 Material modificado con 0.35% boro y 0.35% gadolinio.....	33

3.1.4 Comparativos de DTA y DSC de las muestras de los hidróxidos sintetizados	37
3.2 <i>Actividad fotocatalítica</i>	39
3.2.1 Curva de calibrado.....	39
3.2.2 Fotólisis.	42
3.2.3 Estudios preliminares de actividad fotocatalítica.	44
3.2.4 Estudio del efecto de la cantidad de catalizador en la eficiencia fotocatalítica.	45
3.2.5 Estudio del efecto de la modificación de TiO ₂ sobre la eficiencia fotocatalítica.	46
3.2.6 Estudio del efecto de la temperatura de calcinado sobre la eficiencia fotocatalítica.	52
3.2.7 Efecto del incremento a 2 % peso de la concentración de boro en la preparación de TiO ₂	60
3.3 <i>Reflectancia difusa</i>	62
3.4 <i>FTIR</i>	66
3.4.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) de catalizadores calcinados a 500°C.	66
3.4.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) de catalizadores calcinados a 600°C.	69
4. CONCLUSIONES.....	72
5. BIBLIOGRAFÍA.....	73

Índice de figuras

Figura 1.1 Estructuras cristalinas del TiO_2	1
Figura 1.2 Moléculas del butóxido de titanio en 3D dibujado en el software Chemdraw	3
Figura 1.3 Enlace Ti-O-Ti en 3D dibujo en el software Chemdraw	5
Figura 1.4 Proceso fotocatalítico de TiO_2	8
Figura 1.5 . Molécula de naranja de metilo	14
Figura 2.1 Sistema de preparación de catalizadores.	16
Figura 2.2 Metodología de síntesis TiO_2 puro el método sol-gel.	17
Figura 2.3 Metodología de síntesis del TiO_2 modificado con boro y/o gadolinio.	18
Figura 3.1 Resultados TGA-DTGA del hidróxido de titanio puro.	23
Figura 3.2 TGA-DTGA butóxido de titanio (IV) Sigma Aldrich Grado reactivo 97%.	24
Figura 3.3 Resultados TGA-DTA del hidróxido de titanio puro.	26
Figura 3.4 Resultados de TGA-DSC de la muestra de hidróxido de titanio puro.	27
Figura 3.5 Resultados de TGA-DTGA del hidróxido de titanio modificado con 0.35% peso de boro.	28
Figura 3.6 Resultados de DTA-TGA del hidróxido de titanio modificado con 0.35% peso de boro.	29
Figura 3.7 Resultados de DSC-TGA del hidróxido de titanio modificado con 0.35% peso de boro	30
Figura 3.8 Resultados de TGA-DTGA del hidróxido de titanio modificado con 0.35% peso de boro y 0.25% peso de gadolinio.	31
Figura 3.9 Resultados de DTA-TGA del hidróxido de titanio modificado con 0.35% peso de boro y 0.25% peso de gadolinio.	32
Figura 3.10 Resultados de DSC-TGA del hidróxido de titanio modificado con 0.35% peso de boro y 0.25 % peso de gadolinio.	33
Figura 3.11 Resultados de TGA-DTGA del hidróxido de titanio modificado con 0.35% peso de boro y 0.35% peso de gadolinio.	34
Figura 3.12 Resultados de TGA-DTA del hidróxido de titanio modificado con 0.35% peso de boro y 0.35% peso de gadolinio.	35
Figura 3.13 Resultados de TGA-DTGA del hidróxido de titanio modificado con 0.35% peso de boro y 0.35% peso de gadolinio.	36
Figura 3.14 Comparativa de DTA de los hidróxidos sin tetizados.	37
Figura 3.15 Resultados de DSC de los hidróxidos sintetizados.	38

Figura 3.16 Espectro de absorbancia UV-vis de la molécula de naranja de metilo.	40
Figura 3.17 Soluciones a diferentes concentraciones de NM.	40
Figura 3.18 Espectros UV-vis de las muestras a diferentes concentraciones de NM.	41
Figura 3.19 Curva de calibración.	41
Figura 3.20 Degradación por fotólisis de la solución de 10 ppm de naranja de metilo.	42
Figura 3.21 Espectro de absorbancia UV-vis de la prueba de fotólisis.	43
Figura 3.22 Eficiencia de degradación de los catalizadores en una concentración de 0.5g/L: M01-5, M02-5 y M03-5.	44
Figura 3.23 Efecto de la cantidad de catalizador M03-5 en la degradación de una solución 10 ppm de naranja de metilo.	45
Figura 3.24 Espectros de absorbancia Uv-Vis de M01-2 y M02-5.	47
Figura 3.25 Espectros de absorbancia UV-Vis de M03-5 y M04-5.	48
Figura 3.26 Eficiencia de degradación de los catalizadores: M01-5, M02-5, M03-5 y M04-5.	49
Figura 3.27 Velocidad de degradación del naranja de metilo en presencia de: M01-5, M02-5 M03-5 y M04-5. ...	50
Figura 3.28 Gráficas de Ln (C/C ₀) contra tiempo de los catalizadores: M01-5, M02-5, M03-5 y M04-5.	51
Figura 3.29 Espectros de absorbancia UV-Vis de M01-6 y M02-6.	53
Figura 3.30 Espectros de absorbancia UV-Vis de M03-6 y M04-6.	54
Figura 3.31 Eficiencia de degradación de los materiales M01-6, M02-6, M03-6 y M04-6.	55
Figura 3.32 Velocidad de degradación del naranja de metilo en presencia de M01-6, M02-6, M03-6 y M04-6. ...	56
Figura 3.33 Comparativa de las eficiencias fotocatalíticas del TiO ₂ puro al incrementar la temperatura de calcinado de 500°C a 600°C.	57
Figura 3.34 Comparativa de las eficiencias fotocatalíticas del TiO ₂ modificado con 0.35% de boro y 0.35% de gadolinio al incrementar la temperatura de 500°C a 600°C.	58
Figura 3.35 Eficiencia fotocatalítica de catalizador modificado con 2% peso de boro.	61
Figura 3.36 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores: M01-5, M02-5 y M03-5.	63
Figura 3.37 Representación gráfica de F(r) versus energía del catalizador M01-5.	64
Figura 3.38 Representación gráfica de F(r) versus energía del catalizador M02-5 y M03-5.	65
Figura 3.39 Espectro IR de la muestra M01-5.	66
Figura 3.40 Espectro IR de la muestra M02-5.	67
Figura 3.41 Espectro IR de la muestra M03-5 y M04-5.	68
Figura 3.42 Espectro IR de la muestra M01-6 y M02-6.	69
Figura 3.43 Espectro IR de la muestra M03-6 y M04-6.	70
Figura 3.44 Espectro IR de la muestra M05-6.	71

RESUMEN

En este trabajo se sintetizó dióxido de titanio puro, dióxido de titanio dopado con boro y dióxido de titanio co-dopado con boro y gadolinio mediante el método sol-gel usando butóxido de titanio (IV), ácido bórico y acetato de gadolinio como precursores. Se estudió el efecto de la incorporación de boro, boro-gadolinio y temperatura de calcinado (500°C y 600°C) sobre las propiedades del catalizador.

Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante análisis termogravimétrico (TGA), análisis térmico diferencial (DTA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopía de reflectancia difusa Uv-vis (DRS).

La actividad foto-catalítica fue evaluada en la degradación de naranja de metilo bajo radiación ultravioleta. Los resultados mostraron que el TiO₂ co-dopado con 0.35% peso de gadolinio y 0.35% peso de boro fue el mejor catalizador con un 98% de degradación contra el 95% de degradación del TiO₂ puro cuando este es calcinado a 600°C en una reacción de 4.5 horas. El incremento de la concentración de boro al 2% peso respecto al TiO₂ promovió la fotoactividad de la solución acuosa con naranja de metilo obteniendo un 99.5% de decoloración en 2.5 horas.

ABSTRACT

In this work titanium dioxide, boron doped titanium dioxide and boron-gadolinium co-doped titanium dioxide using sol-gel method were prepared. The reactive used for preparation of the materials were titanium (IV) butoxide, boric acid and gadolinium acetate as supplied commercially. The effect of boron and boron-gadolinium incorporation as well as the calcination temperature (500 and 600°C) over the catalytic discoloration of a methyl orange aqueous solution were studied.

All the photocatalysts prepared were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), thermogravimetric analysis (DTA), infrared spectroscopy (FTIR), and reflectance diffuse spectroscopy (DRS). The photoactivity was evaluated in the discoloration of methyl orange aqueous solution using UV light.

The most active photocatalyst was titanium dioxide codoped with 0.35 wt % boron and 0.35 wt % gadolinium calcined at 600 °C, obtaining 98% discoloration of the methyl orange solution in 240 minutes of reaction. It was observed that by increasing the boron content in TiO₂ to 2 wt % the photoactivity is promoted up to 95% in only 150 minutes of reaction.

INTRODUCCIÓN

Los efluentes de la industria textil, representan un gran impacto al medio ambiente debido a su alto contenido de colorantes de gran estabilidad química y fuerte coloración, afectando la flora y fauna marina. Debido a la estabilidad de los colorantes sintéticos los métodos convencionales empleados en tratamientos de agua como son laguna de oxidación y lodos activados no son eficientes en la remoción de estos compuestos.

En años recientes, la fotocatalisis heterogénea ha llamado mucho la atención de los investigadores en el campo del tratamiento de agua ya que se ha demostrado en diversos trabajos la capacidad de la fotocatalisis heterogénea para degradar colorantes sintéticos y otros compuestos orgánicos como el azul de metileno, naranja de metilo, rojo Congo, fenol, pesticidas, herbicidas, medicamentos entre otros. La fotocatalisis heterogénea requiere del uso de un semiconductor, fuente de radiación como luz solar o radiación ultravioleta para llevar a cabo el proceso de degradación.

El semiconductor más empleado en la aplicación de esta técnica es el dióxido de titanio (TiO_2), por ser un material inocuo, por su gran estabilidad química y térmica, bajo costo además de contar con propiedades texturales y estructurales favorables para el proceso como son elevada área superficial y fases cristalinas estables. Sin embargo, el uso del dióxido de titanio a nivel industrial representa un reto para su implementación debido al umbral de absorción que presenta. La activación de TiO_2 está limitada a la región ultravioleta del espectro electromagnético debido a la energía de banda que presenta en sus diversas fases cristalinas. El TiO_2 presenta tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita. La fase anatasa presenta una energía de banda prohibida de 3.2 eV y la fase rutilo presenta una energía de banda prohibida de 3.02 eV. Los esfuerzos de los investigadores en este campo están enfocados en la optimización de las condiciones de preparación del TiO_2 para desplazar el umbral de absorción a la zona visible del espectro electromagnético y poder activar el dióxido de titanio con luz solar.

La fotocatalisis heterogénea usando dióxido de titanio como semiconductor parece ser una alternativa prometedora para la remediación de aguas residuales debido a que ofrece la posibilidad de usar como fuente de energía la luz solar.

JUSTIFICACIÓN

A pesar de que el dióxido de titanio es un semiconductor capaz de degradar colorantes orgánicos sintéticos, posee la desventaja de tener una banda prohibida alta de 3.2 eV, con dicho valor la activación del fotocatalizador requiere de la energía que se encuentra en la región ultravioleta del espectro electromagnético, por ello, actualmente la fotocatalisis usando TiO_2 requiere del uso de lámparas de UV para generar las reacciones de oxidación-reducción que conduzcan a la degradación de moléculas orgánicas, esta situación hace al proceso poco atractivo para emplear a nivel comercial por el costo elevado que implicaría su implementación.

La gravedad del deterioro en la calidad del agua hace a la fotocatalisis heterogénea un proceso novedoso, su capacidad de descomposición de moléculas orgánicas tóxicas a concentraciones sumamente bajas y difíciles de tratar es motivo de seguir estudiando la posibilidad de aplicarla empleando luz solar.

OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto del co-dopaje boro-gadolinio sobre la actividad catalítica y el ancho de banda del Dióxido de Titanio preparado por el método sol-gel.

Objetivos Particulares

- Preparar vía sol-gel dióxido de titanio puro y tratarlo térmicamente, particularmente a 500 y 600°C.
- Caracterizar los materiales preparados mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y UV-reflectancia difusa.
- Modificar el precursor del dióxido de titanio con 0.35 % peso de boro y co-doparlo con 0.25 y 0.35 % peso de gadolinio.
- Caracterizar los materiales modificados mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y UV-reflectancia difusa.
- Evaluar la foto-actividad de los materiales modificados con boro-gadolinio en la decoloración de naranja de metilo a 10 ppm.

1. ANTECEDENTES

1.1 Aspectos generales del dióxido de titanio

El dióxido de titanio TiO_2 , es un material cerámico que presenta alta estabilidad química, baja toxicidad, buena actividad fotocatalítica, alta estabilidad térmica. El TiO_2 está presente en la naturaleza en tres formas cristalinas: anatasa, rutilo y brookita (V. Gombac, 2007). Las fases anatasa y brookita son metaestables, la fase más estable del TiO_2 es rutilo, además, es la forma cristalina más común presente en la naturaleza (Claudia Patricia Betancur Henao, 2016). Todas las fases poseen la misma composición química, sin embargo, las diferencias en las propiedades físicas le proveen al material propiedades muy particulares que abren puerta a diferentes campos de aplicación (D. Mendoza Anaya, 2004).

La fase rutilo tiene forma tetragonal, es usado principalmente en la pintura, por otro lado, la fase anatasa también posee forma tetragonal, es ampliamente usado en el campo de la fotocatalisis, esta fase del dióxido de titanio es metaestable, es decir, se transforma a rutilo irreversiblemente por calentamiento (D. Mendoza Anaya, 2004) La fase brookita es metaestable al igual que la fase anatasa y posee forma ortorrómbica, sin embargo, es la fase menos estudiada del TiO_2 .

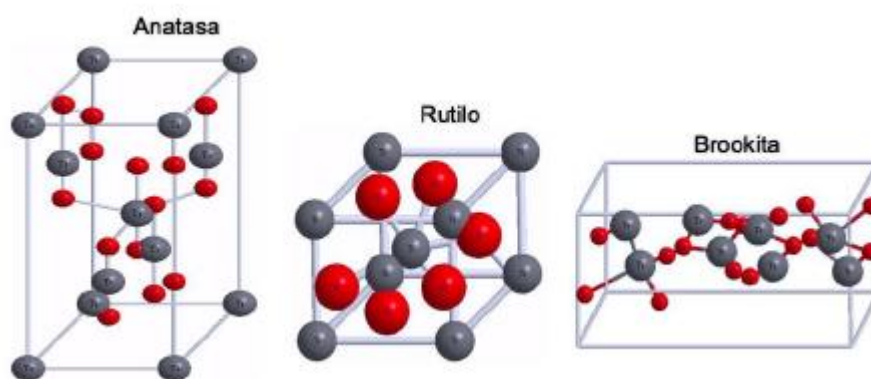


Figura 1.1 Estructuras cristalinas del TiO_2

Fuente: (Y. Zarazua-Aguilar, 2017) (Morgade, estudio de las propiedades del TiO_2 modificado con soporte de reacciones catalíticas (Tesis doctoral), 2015) (Ullattil, 2017)

1.2 Método Sol-gel

Existen diversos métodos para preparar el dióxido de titanio, ejemplo de éstos son: síntesis química en fase vapor, síntesis hidrotermal (Claudia Patricia Betancur Henao, 2016), el método sol-gel (D.H Quiñones, 2014) (Anu K John, 2018)

El método más empleado es el método sol- gel, puesto que no requiere de condiciones severas de síntesis, no requiere de equipo especial y permite realizar las modificaciones que se deseen en cualquier etapa de la síntesis (Sajjadi Seyed Pooyan, 2005). Es un método versátil para preparar materiales cerámicos. Mediante el método sol-gel es posible preparar una gran variedad de compuestos cerámicos en diversidad de formas físicas como son los polvos, las películas delgadas, fibras, membranas inorgánicas microporosas (Ting Ke Tseng, 2010) (Amir Dehghanhadikolaei, 2018).

Los precursores típicos en el método sol-gel son alcóxidos y cloruros metálicos, los cuales son sometidos a reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una solución coloidal o “sol” (suspensión estable de partículas sólidas coloidales dentro de un líquido), el procesamiento adicional del “sol” permite preparar materiales cerámicos de diversas formas y propiedades. Cuando el sol es colocado en un molde se convierte en “gel” húmedo, posteriormente, el gel es sometido a secado y a tratamiento térmico hasta convertirlo en un material cerámico denso (Sajjadi Seyed Pooyan, 2005).

1.3 Etapas del método sol-gel de precursores de alcóxido.

A. Mezcla entre precursor y solvente (coloide):

La síntesis de material cerámico mediante sol-gel comienza con la preparación de una solución entre el precursor de alcóxido $M(OR)_z$ y el solvente.

Los alcóxidos son precursores ideales para el método sol-gel porque reaccionan rápidamente con el agua. Esta reacción es llamada hidrólisis (Ting Ke Tseng, 2010).

El butóxido de titanio $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, es reportado como un precursor de alcóxido adecuado que permite sintetizar dióxido de titanio con alta fotoactividad, capaz de decolorar y mineralizar colorantes textiles como el reactivo naranja -122 (Leda Maria Saragiotto Colpini, 2008), azul de metileno (R. E. Contreras-Bermúdez, 2009) y naranja de metilo (Y. Zarazua-Aguilar, 2017).

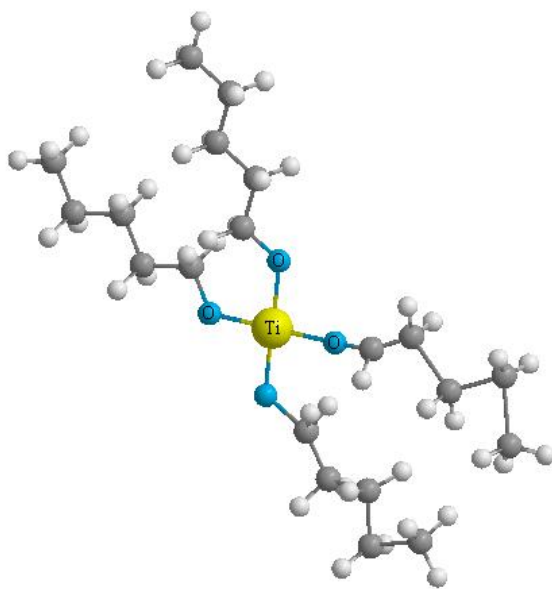


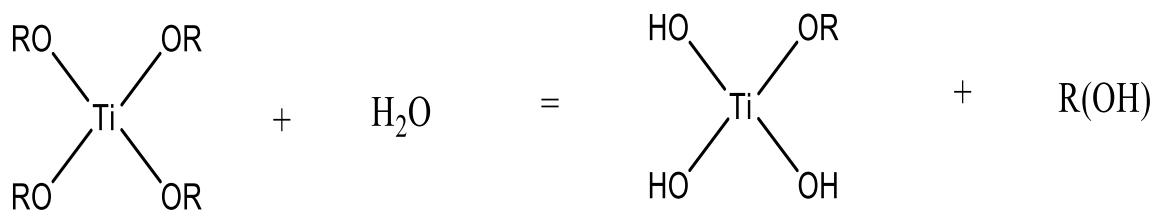
Figura 1.2 Moléculas del butóxido de titanio en 3D dibujado en el software Chemdraw

Fuente: Imagen propia

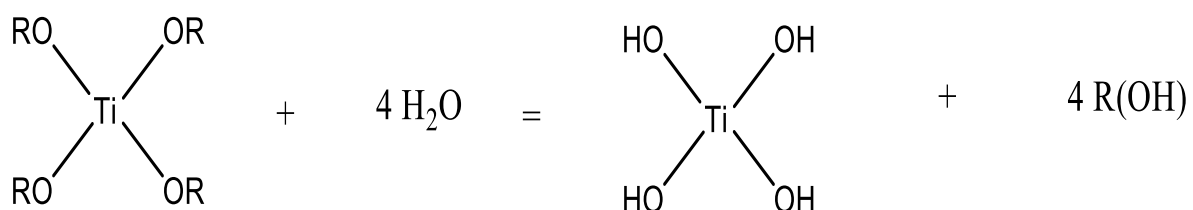
B. Reacciones de hidrólisis y condensación:

En la hidrólisis de alcóxido metálico ocurre un mecanismo de sustitución nucleofílica, en donde los grupos (OH) de la molécula atacante se une al átomo metálico (M) reemplazando total o parcialmente los ligandos alcóxidos (Esposito, 2019) (Luis M. Carballo S, 2001).

En la etapa de hidrólisis ocurren las siguientes reacciones cuando ésta es efectuada con agua y butóxido de titanio. Los iones hidroxilo atacan al átomo de titanio. De acuerdo a la cantidad de agua y catalizador, la hidrólisis puede ser completa o parcial.

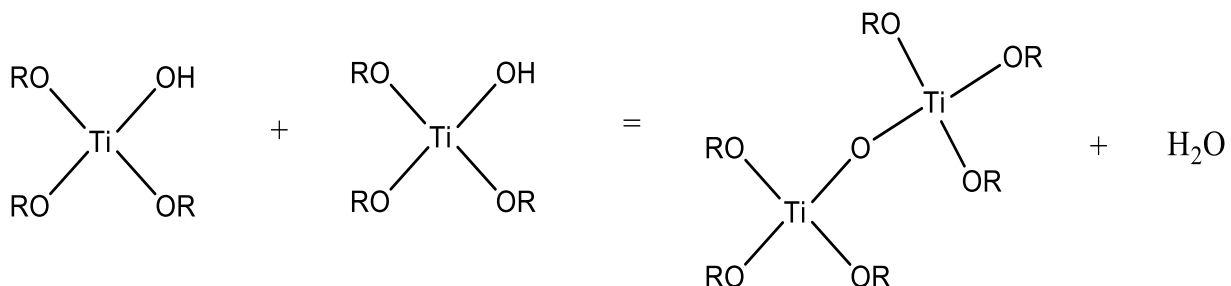


Reacción 1: Hidrolisis parcial del butóxido de titanio con una molécula de agua (Marchi, 2001)

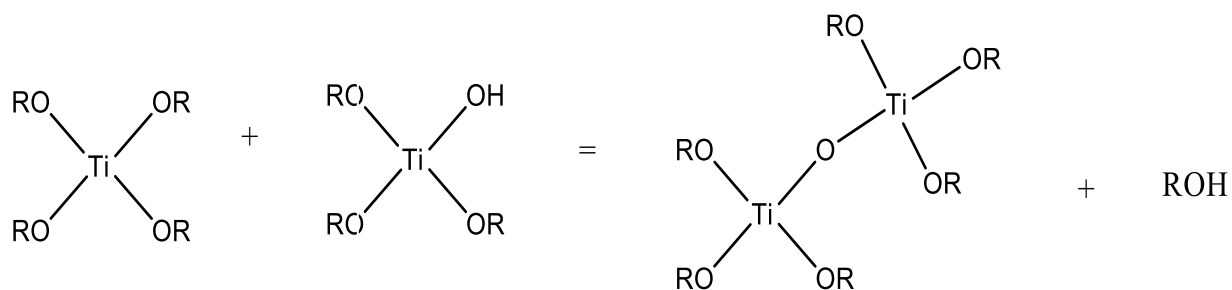


Reacción 2: Hidrólisis completa del butóxido de titanio (Amit Kumar, 2015).

Posteriormente dos o más moléculas hidrolizadas, especies semihidrolizadas y precursores se unen entre sí en una *reacción de condensación*, formando enlaces de tipo oxo (Ti-O-Ti) o hidroxilo (Ti-OH-M) liberando pequeñas moléculas de agua o alcohol (Amit Kumar, 2015).



Reacción 3. Reacción de policondensación generando como producto una molécula de agua (Marchi, 2001).



Reacción 3. Reacción de policondensación generando como producto una molécula de alcohol (Marchi, 2001).

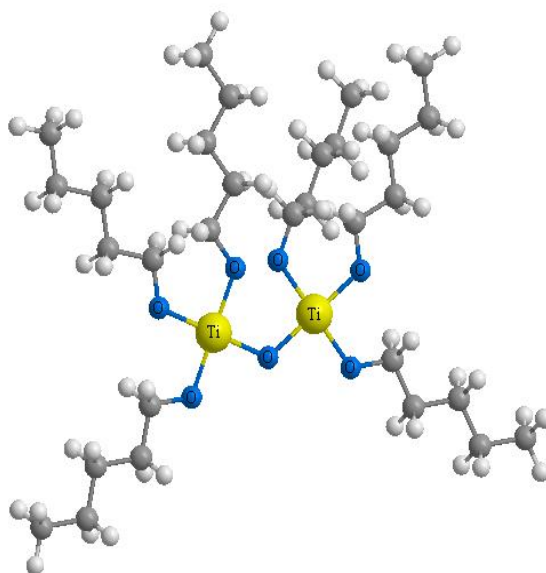


Figura 1.3 Enlace Ti-O-Ti en 3D dibujo en el software Chemdraw

Fuente: Imagen propia

C. Gelificación:

Las reacciones de hidrólisis y policondensación conducen a la formación de pequeñas aglomeraciones los cuales se unen entre sí para formar una sola red polimérica tridimensional llamado *gel* cuya viscosidad aumenta abruptamente (Esposito, 2019). El gel formado toma la forma del recipiente que lo contiene, cuando el recipiente es inclinado el gel no se vierte. En el momento en que el gel se forma, quedan pequeñas aglomeraciones sueltas que no se han unido

a la cadena principal, paulatinamente estas pequeñas aglomeraciones se conectaran a la red principal incrementando la rigidez. De acuerdo a lo anterior, el gel aparece cuando se forma el ultimo enlace entre dos grandes cadenas llamado *punto de gel*. En este punto la viscosidad aumenta abruptamente y aparece su capacidad elástica al estrés (C. Jeffrey Brinker, 1990).

El tamaño de las partículas y el proceso de gelificación definen las propiedades del gel, el incremento de la viscosidad permite el moldeado del material.

D. Añejamiento del gel:

Esta etapa del proceso Sol-gel consiste en dejar reposar el gel por días u horas.

En el proceso de añejamiento las reacciones de condensación continúan por mucho tiempo después del punto gel, produciendo fortalecimiento y encogimiento al gel (C. Jeffrey Brinker, 1990).

La polimerización es el incremento del tamaño de la cadena producido por las reacciones de condensación. La polimerización de un alcóxido de titania completamente hidrolizado $Ti(OH)_4$ puede conducir a la formación de un complejo polímero ramificado porque es capaz de formar cuatro enlaces o ramificaciones en diferentes direcciones, debido a que el $Ti(OH)_4$ es tetrafuncional (Amit Kumar, 2015):

El encogimiento del gel produce una expulsión del líquido, generando una separación de fases

E. Secado:

El gel húmedo obtenido, es sometido a un proceso de secado con la finalidad de remover el solvente como agua y alcohol físicamente unidos a la superficie del gel (Esposito, 2019). En esta etapa los poros del gel son vaciados por proceso de difusión y evaporación provocando el encogimiento de la red.

F. Calcinación:

La calcinación es la última etapa del proceso sol-gel. La calcinación se trata de un tratamiento térmico a elevadas temperaturas en el cual se logra la densificación del gel. El gel experimenta un proceso de sinterizado en donde crece el tamaño de las partículas y se reduce el área superficial específica.

1.4 Fotocatálisis

Varios investigadores han demostrado que la fotocatálisis usando dióxido de titanio es un proceso capaz de degradar colorantes (V. Gombac, 2007) (Osorio Velázquez Rosa Selene, 2017), por ello, la fotocatálisis usando dióxido de titanio se ha posicionado como el proceso más prometedor en este campo.

El proceso de fotocatálisis involucra el uso de luz solar o luz ultravioleta, un material semiconductor el cual será activado con la luz para promover las reacciones de oxidación-reducción.

1.4.1 Proceso fotocatalítico del TiO₂

El proceso fotocatalítico involucra la absorción inicial de un fotón cuyo valor energético debe ser mayor o igual a la banda prohibida del TiO₂, dicha energía absorbida por la molécula de TiO₂ provocara la promoción de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando un hueco con carga positiva h^+ en la banda de valencia y un e^- en la banda de conducción.

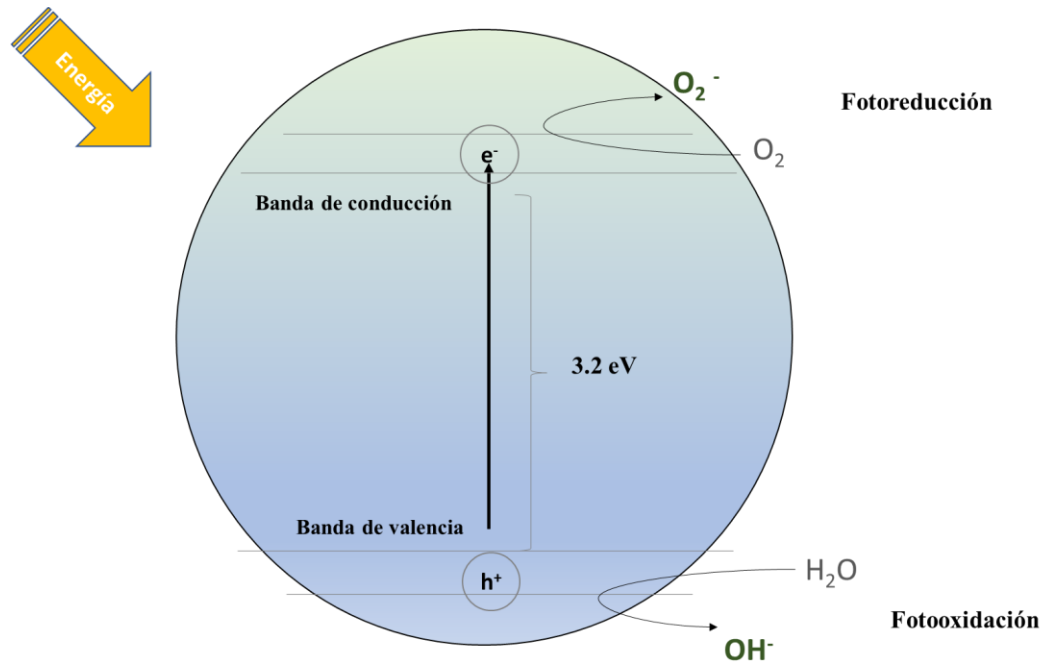


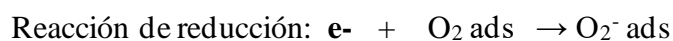
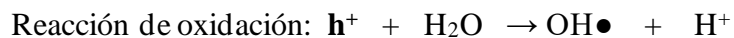
Figura 1.4 Proceso fotocatalítico de TiO₂.

Fuente: Imagen propia

El h^+ fotogenerado es un potente agente oxidante, el cual reacciona con agua para producir radicales hidroxilos altamente reactivos (OH^\bullet). Tanto los h^+ como radicales hidroxilos son fuertes agentes oxidantes, capaces de oxidar contaminantes orgánicos.

Respecto a e^- fotogenerado, reacciona con el oxígeno del aire permitiendo la formación ión superóxido O_2^- . El ión superóxido también es altamente reactivo capaz de reducir contaminantes orgánicos (Ullattil, 2017).

Las reacciones de oxidación y reducción se pueden expresar de la siguiente manera:



El par electrón-hueco son las especies encargadas de desencadenar las reacciones de oxidación-reducción para llevar a cabo la degradación de los colorantes u otra molécula orgánica.

Los compuestos orgánicos son químicamente transformados mediante el proceso de oxidación avanzada, donde el radical $\text{OH}\bullet$ derivado de la oxidación de agua adsorbida es el oxidante dominante.

1.4.2 Modificación del TiO_2

Debido que el TiO_2 posee una energía de banda prohibida de 3.2 eV, ocupa luz ultravioleta para su activación, esto representa una desventaja debido a que las fuentes de luz ultravioleta tienen un precio elevado y hace al método poco viable para su uso a nivel industrial. Se buscan alternativas para reducir los requerimientos energéticos impuestos por la energía de banda prohibida del dióxido de titanio y extender su respuesta de absorción espectral a la región visible.

Diversos estudios de investigación han demostrado que la modificación de la estructura del dióxido de titanio con boro ofrece la posibilidad de mejorar la actividad fotocatalítica (V. Gombac, 2007) (Adriana Zaleska, 2008) (Rodrigo Pereira Cavalcantea, 2014) (D.H Quiñones, 2014) (E. Grabowska, 2009).

D.H Quiñones y colaboradores (2014) sintetizaron TiO_2 y B- TiO_2 mediante el método sol-gel usando ácido bórico como fuente de boro. Estudiaron el efecto de la concentración de boro sobre las propiedades estructurales del TiO_2 e investigaron la actividad catalítica de los catalizadores en la degradación de pesticidas. En la caracterización por DRX identificaron solamente a la fase anatasa en todos los catalizadores e identificaron la estructura sassolita (H_3BO_3) a $2\theta=28^\circ$ del boro para los catalizadores con un contenido igual o mayor a 6% peso de boro. También observaron que la intensidad del pico de difracción característica de la fase anatasa y el tamaño de los cristales disminuye con el incremento del contenido de boro y lo atribuyen al crecimiento restringido del cristal de TiO_2 debido a la presencia de una gran cantidad de boro.

Las energías de banda prohibida calculados para TiO_2 puro y TiO_2 modificados fueron similares sin ninguna tendencia respecto al contenido de boro. No obstante, reportaron que la incorporación de boro a la estructura del dióxido de titanio le confiere un efecto importante en la actividad catalítica. Observaron que el catalizador con 12% peso de boro mejoró la degradación del O-fenil-fenol de 30% (TiO_2) a 80% (12B- TiO_2) después de 120 minutos de reacción. Sin embargo, ellos notaron que un contenido de 0.5% peso de boro real es suficiente para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 .

Rodrigo Pereira Cavalcante y colaboradores (2014) sintetizaron TiO_2 y B- TiO_2 con diferentes concentraciones de boro mediante la técnica sol-gel para verificar el efecto de la introducción de no metal en las propiedades físicas y químicas del catalizador. Usaron ácido bórico como precursor de boro. Midieron la actividad fotocatalítica de los catalizadores en la degradación de metoprolol (MET). En la caracterización por DRX observaron al igual que D.H Quiñones y colaboradores únicamente a la fase anatasa para el TiO_2 puro, a diferencia de los catalizadores modificados con boro que presentaron tanto fase anatasa como rutilo, en donde la fase rutilo incrementa con el contenido de boro. Sus resultados demuestran que el dopaje con boro modifica la estructura cristalina del TiO_2 . Adicionalmente observaron que el tamaño de cristal disminuyen con el incremento en el contenido de boro.

En su trabajo tampoco se observó un desplazamiento en el valor de la energía de banda prohibida con la incorporación del boro a la estructura del TiO_2 . Sin embargo, si observaron una mejora en el porcentaje de la degradación de MET, en donde el catalizador con un 5% peso de boro logró una degradación de 70% después de 180 minutos de reacción contra 48% del TiO_2 puro. Cabe resaltar que en el material con un contenido de 9% peso de boro observaron una disminución en la conversión del MET, lo cual adjudican a que posiblemente a que a este porcentaje de boro se logra un nivel de saturación máximo en la superficie de las partículas del semiconductor.

Wenjie Zhang y colaboradores (2012) estudiaron el dióxido de titanio modificado con 3% peso de boro preparado por el método sol-gel y tributil borato como fuente de boro. Su trabajo se enfocó a la investigación del efecto de la temperatura sobre la estructura, área superficial, cristalinidad y actividad fotocatalítica de los catalizadores. En los estudios de DRX, los materiales calcinados a 300, 400, 500 y 600°C se obtuvo solamente fase anatasa, observaron

que la intensidad de los picos de fase anatasa es mayor con el incremento de la temperatura de calcinación. En los difractogramas de DRX no se observaron la presencia de impurezas o especies relacionadas con el boro como B_2O_3 u otras fases de TiO_2 .

Los resultados de la actividad fotoactividad del dióxido de titanio modificado con el 3 % de boro y calcinado a $400^\circ C$ se obtuvo la degradación de la molécula del colorante sintético naranja de metilo de alrededor de 96.7% después de 90 minutos de reacción, aunque en este trabajo no se incluye la actividad del TiO_2 puro.

Como parte de los avances y esfuerzos en la investigación en cuanto a modificación de la estructura de dióxido de titanio, también se han desarrollado investigaciones modificando el TiO_2 con dos dopantes simultáneamente.

En el trabajo “ TiO_2 nanopowder doped with boron and nitrogen for photocatalytic applications” de V. Gombac y colaboradores (2007) sintetizaron TiO_2 dopado con boro, nitrógeno y TiO_2 co-dopado con boro y nitrógeno por el método sol-gel usando ácido bórico como precursor de boro y carbonato de guanidina como fuente de nitrógeno. En análisis por DRX observaron que la fase anatasa fué predominante sobre la fase rutilo en todas las muestras. En los difractogramas de DRX y espectros Raman no se obtuvieron evidencias de la formación de cristales de B_2O_3 . Los resultados de las técnicas descritas indican que el dopaje con boro promueve la formación de fase rutilo.

En general los resultados de actividad de los catalizadores en la degradación de naranja de metilo confirmaron que la presencia de multifase contribuye a la mejora del desempeño de los fotocatalizadores. Determinaron que la presencia de dos dopantes; de boro y nitrógeno, permite obtener una mejor eficiencia fotocatalítica. Obtuvieron 99.6% de eficiencia en la decoloración de la solución de naranja de metilo en presencia del catalizador co-dopado con boro y nitrógeno después de 4 horas de reacción.

En la búsqueda de mejorar la eficiencia de los fotocatalizadores se han publicado diversos trabajos de investigación empleando tierras raras como dopantes (W. Y. Zhou, 2007) (Wenjie Zhang Y. L., 2017).

Ningning Yan y colaboradores (2012) sintetizaron Ce-TiO₂ con diferentes concentraciones de cerio por método sol-gel y estudiaron su efecto en la degradación de azul de metileno. En análisis de DRX observaron una mezcla de fase anatasa y rutilo, no detectaron ningún pico de difracción relacionado con el óxido de cerio, con lo cual asumen que el ion de Ce se incorporó dentro de la red de TiO₂. En catalizadores calcinados a 700°C identificaron la presencia de fase anatasa con ello confirmaron que el ion Ce inhibe la transición de fase del TiO₂ de fase anatasa a rutilo.

En las pruebas de actividad bajo luz visible el Ce-TiO₂ con 0.33 % peso de cerio alcanzó una degradación de 90.03% el cual fue más eficiente que el dióxido de titanio de la marca Degussa P25 que logró únicamente 68.19% después de 8 horas de reacción.

W.Y. Zhou y colaboradores (2007) sintetizaron por el método sol-gel TiO₂ modificado con gadolinio a diferentes concentraciones, usando nitrato de gadolinio como precursor de gadolinio. En los patrones de DRX modificados con gadolinio y calcinados a diferentes temperaturas, no observaron presencia de la fase rutilo hasta temperaturas superiores a 700°C, lo cual indica que la presencia de gadolinio puede inhibir la transformación de fase anatasa a rutilo. La eficiencia de degradación de naranja de metilo incrementa con el contenido de gadolinio hasta un punto óptimo, después tiende a disminuir gradualmente con el incremento del metal. La eficiencia fotocatalítica que determinaron con 2.5% peso de Gd-TiO₂ fue de 90% contra 45% del TiO₂ puro bajo radiación ultravioleta.

M. Mahalakshmi y colaboradores (2007) sintetizaron por el método sol-gel TiO₂ modificado con gadolinio usando como fuente de gadolinio al nitrato de gadolinio. En los resultados de DRX observaron solamente fase anatasa para materiales modificados y el puro, donde la intensidad de los picos disminuye con el incremento de concentración de gadolinio acompañado de la disminución de tamaño de partículas. M. Mahalakshmi y colaboradores midieron una energía de banda prohibida de 3.2 eV para el material modificado con 0.3 % peso de Gd y 3.11eV para el TiO₂ puro, lo cual significa un desplazamiento en la absorbancia hacia longitudes de onda más cortas, sin embargo, en la evaluación de la degradación fotocatalítica de propoxur, el catalizador modificado con 0.3 % peso de Gd mostró mayor eficiencia respecto al TiO₂ empleando luz ultravioleta con 254 nm de longitud de onda.

Jingjing Xu y colaboradores (2009) sintetizaron TiO_2 modificado con gadolinio mediante el método de sol-gel modificado, en este caso se usó Tetrabutóxido de titanio y Gd_2O_3 como precursores de titanio y gadolinio respectivamente. Analizaron por DRX muestras de TiO_2 y TiO_2 modificado con 0.5% atómico de Gd, encontraron como fase cristalina predominante a la fase anatasa y en menor proporción la fase brookita. Notaron que la intensidad de los picos de difracción de la muestra con 0.5 % atómico Gd- TiO_2 , es mayor respecto a la muestra pura, lo cual atribuyeron a mayor cristalinidad sin embargo el ligero ensanchamiento de los picos que observaron indican una ligera disminución en el tamaño de los cristales. Mediante espectroscopia de reflectancia difusa observaron un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores en las muestras modificadas con gadolinio respecto a la absorbancia de TiO_2 de 380nm.

Jingjing Xu y colaboradores probaron los materiales preparados en la degradación de reactivo rojo brillante X-3B y rodamina B bajo radiación ultravioleta y luz visible. Bajo iluminación ultravioleta de la solución X-3B encontraron ligeramente mayor la eficiencia de las muestras modificadas con 0.3 % at de Gd, y 0.5% at de Gd (57.8% y 65.6% respectivamente) contra la Degussa P25 (55.2%), a diferencia de la muestra modificada con 0.7 % at de Gd que mostró una eficiencia menor (42.2%). Idéntica tendencia se observó en la degradación de la solución con rodamina B a las mismas condiciones de experimentación. Mientras que bajo radiación de luz visible todos los materiales modificados con gadolinio (0.3%, 0.5% y 0.7 % Gd) presentaron mejor eficiencia fotocatalítica que la Degussa P25 (6.3%) en la degradación de X-3B, 40.3%, 53.3% y 34.4% para 0.3at%Gd, 0.5at% Gd, 0.7at% Gd respectivamente.

Wenjie Zhang y colaboradores (2017) sintetizaron dióxido de titanio modificado con indio y gadolinio mediante el método sol-gel. Los picos de difracción de DRX de los catalizadores que prepararon todos pertenecían a la fase anatasa. No observaron ningún pico de difracción del óxido de indio u óxido de gadolinio. Evaluaron los fotocatalizadores preparados en la fotodegradación de una solución de naranja de metilo, observaron una degradación superior al 90% con catalizador material modificado con 3% en peso de indio y 0.1% peso de gadolinio contra 40% del TiO_2 puro.

1.5 Degradación naranja de metilo (molécula modelo)

El dióxido de titanio es ampliamente utilizado en la degradación de compuestos orgánicos complejos como azul de metileno, rojo Congo y naranja de metilo entre otras moléculas de colorantes sintéticos.

En el presente trabajo de investigación se consideró como molécula modelo a degradar a el naranja de metilo, puesto que es un colorante estable que representa al tipo de colorantes empleados en la industria textil.

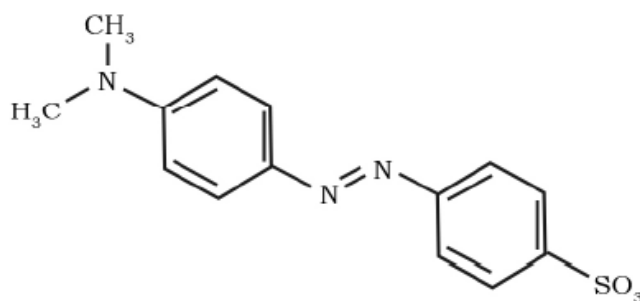


Figura 1.5 . Molécula de naranja de metilo

Fuente: (Ramírez Llamas, 2015)

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la preparación de dióxido de titanio puro y modificado empleando el método sol gel. A continuación, se describe la metodología empleada para tal fin.

2.1 Reactivos utilizados

Butóxido de titanio (IV) Sigma Aldrich Grado reactivo 97%, 1-Butanol Sigma Aldrich Anhydrous 99.8%, Acetona grado reactivo Analytyka, Ácido bórico Técnica Química, Acetato de gadolinio hidratado 99.9%.

2.2 Metodología de síntesis por sol-gel

2.2.1 Síntesis de dióxido de titanio puro

El dióxido de titanio se preparó por el método sol-gel, de acuerdo a la siguiente metodología: inicialmente se pesó el precursor de titanio en una cámara de atmosfera inerte, la cantidad requerida de precursor se calcula tomando como base las siguientes relaciones molares:

Relaciones molares	
Butóxido de titanio IV: dióxido de titanio	1:1
Alcohol: Alcóxido	9:1
Agua: Alcóxido	6:1

Se mezcló el alcóxido pesado con $\frac{3}{4}$ partes del peso total de alcohol dentro de un reactor de 4 bocas mostrada en la **figura 2.1**, se mantuvo en agitación 1 hora a 70°C (solución A). Una vez

completada la etapa de homogenización se hidrolizó gota a gota con una mezcla de agua bidestilada - $\frac{1}{4}$ parte de alcohol (solución B) a una velocidad de goteo de 2 mL/min, después de la etapa de hidrólisis, la mezcla resultante se mantuvo en agitación 1 hora 40 minutos a 70°C. Se dejó reposar la solución a temperatura ambiente por 65 horas. Posterior al añejamiento, se procedió a remover el solvente y se lavó dos veces con acetona. El polvo resultante fue secado en una estufa a 90°C durante 24 horas. Finalmente es calcinado a 500°C en dos etapas: 3 horas a 380°C usando una rampa de 3 °C/min y finalmente 7 horas a 500°C usando una rampa de 10°C/ min.

Parte de hidróxido puro es calcinado a 600°C en dos etapas: 3 horas a 380°C usando una rampa de 3 °C/ min y finalmente es calcinado a 600°C con una rampa de calentamiento de 10°C/ min.



Figura 2.1 Sistema de preparación de catalizadores.

En la **figura 2.2** se presenta la de forma esquemática la forma de preparación del dióxido de titanio puro efectuada en este trabajo.

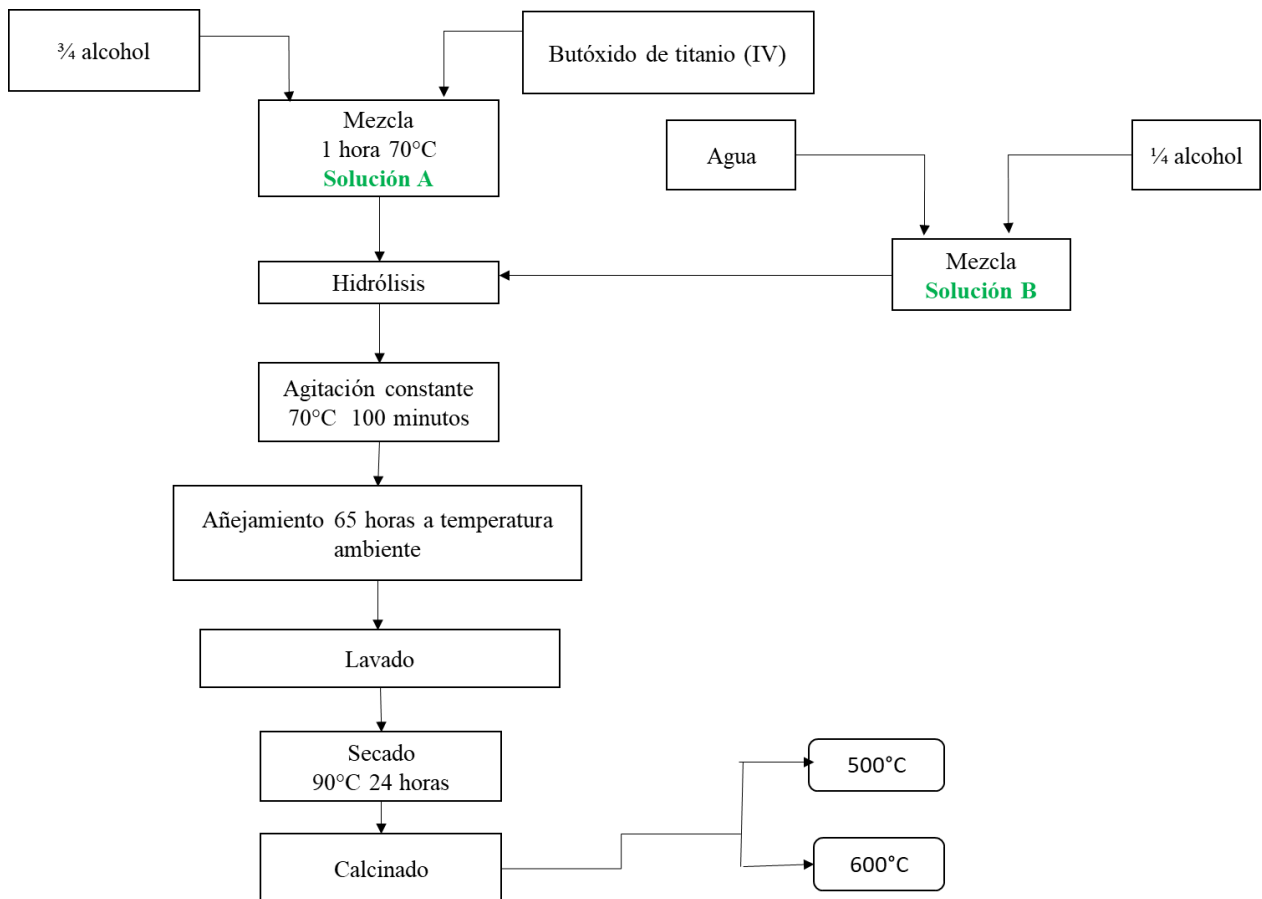


Figura 2.2 Metodología de síntesis TiO₂ puro el método sol-gel.

2.2.2 Síntesis de dióxido de titanio modificado

Para la preparación de TiO₂ modificado se siguió el mismo procedimiento del TiO₂ puro, los modificantes se adicionan en la solución B, siendo los dopantes en cuestión; ácido bórico y las cantidades requeridas de acetato de gadolinio. La solución B se agregó gota a gota a la solución A, el cual se mantuvo a 70°C.

La **figura 2.3** muestra esquemáticamente la forma de preparación de los materiales modificados.

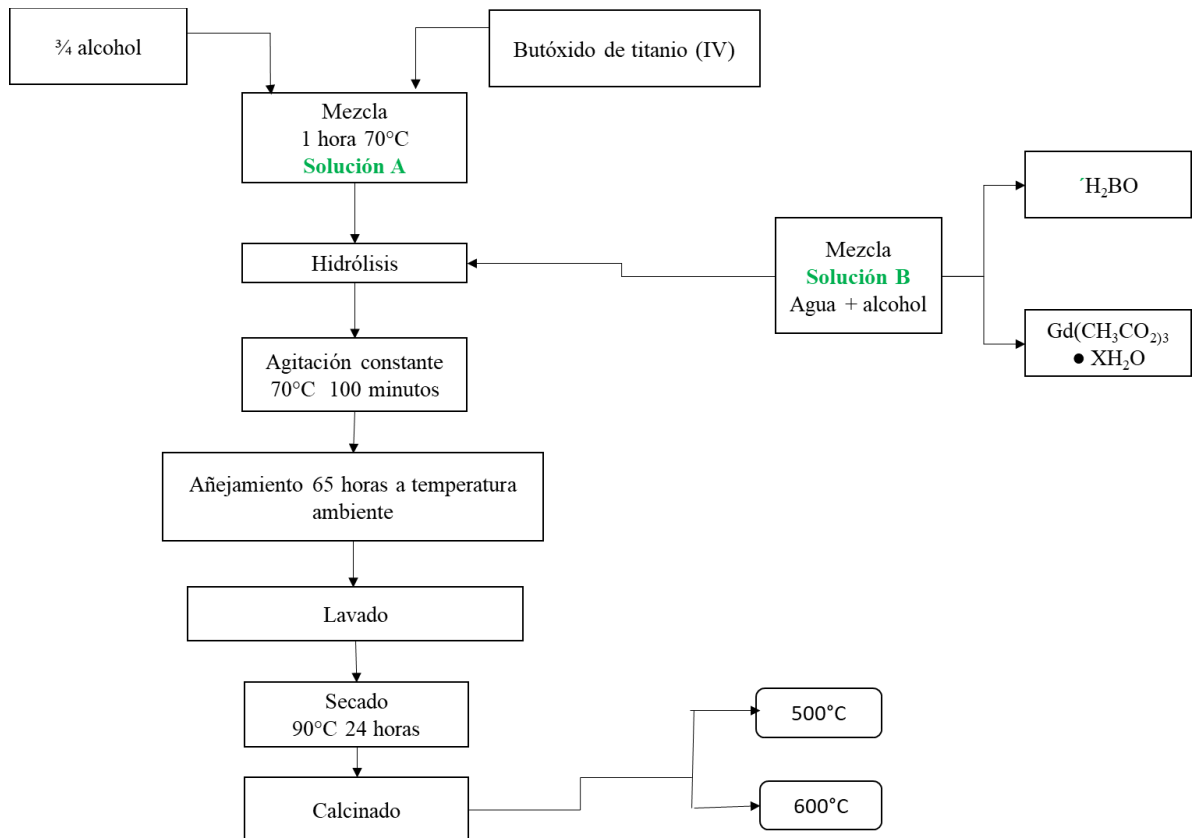


Figura 2.3 Metodología de síntesis del TiO₂ modificado con boro y/o gadolinio.

Los catalizadores preparados se nombraron con la siguiente nomenclatura:

Catalizador	Temperatura de calcinado	Nomenclatura
TiO ₂	500	M01-5
TiO ₂ modificado con 0.35% boro	500	M02-5
TiO ₂ modificado con 0.35% de boro y 0.25% de gadolinio	500	M03-5
TiO ₂ modificado con 0.35% de gadolinio y 0.35% de gadolinio	500	M04-5
TiO ₂	600	M01-6
TiO ₂ modificado con 0.35% boro	600	M02-6
TiO ₂ modificado con 0.35% de boro y 0.25% de gadolinio	600	M03-6
TiO ₂ modificado con 0.35% de gadolinio y 0.35% de gadolinio	600	M04-6
TiO ₂ modificado con 2% boro	600	M05-6

2.3 Técnicas de caracterización

2.3.1 Análisis térmico

Se realizaron análisis térmicos para estudiar la transición de fases de las diferentes muestras preparadas de hidróxido de titanio puro y modificados, así como monitorear la eliminación de la materia orgánica empleada en la síntesis y la deshidroxilación que conduce a la formación del dióxido de titanio estable. Los análisis térmicos de las muestras se realizaron en un equipo TA Instruments TGA SDT Q600 con flujo de aire con una velocidad de calentamiento de 10°C/ min instalado en el laboratorio de Análisis Térmicos del CIP-ITCM.

2.3.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.

Todas las muestras fueron analizadas en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo Spectrum 100 con pastillas transparentes conteniendo 1 mg de muestra y bromuro de potasio

(KBr). Mediante esta técnica se identificaron los grupos funcionales presentes en los materiales. Los análisis se realizaron en el laboratorio de Cromatografía de gases del CIP-ITCM.

2.3.3 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) permite la identificación y caracterización, cuantitativa y cualitativa, de la fase cristalina que tiene una muestra. En este sentido, la disposición tridimensional ordenada de los átomos de un cristal da lugar a distancias periódicas entre sus átomos, este ordenamiento permite actuar al cristal como una red de difracción de una radiación electromagnética de longitud de onda del mismo orden que la distancia entre los átomos del cristal, como la que caracteriza a los rayos X.

Los patrones de difracción de rayos X de los materiales sintetizados se obtuvieron en un Difractómetro de Rayos X, marca Bruker, modelo D8 Discover, el cual utilizó radiación Cu-K α ($\lambda=0.154060$ nm), las líneas de difracción se obtuvieron en el intervalo 20-80 ° en la escala 2 θ , con pasos de 0.04°. El tamaño de cristalito fue determinado por la relación de Debye-Scherrer, la cual se expresa en la siguiente ecuación (eq. 2.4):

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.4)$$

Donde D es el tamaño del cristalito expresado en nm, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada en nm, θ es el ángulo de Bragg en radianes y β es el ancho del pico máximo de difracción a la altura media (FWHM) en radianes.

2.3.4 Espectroscopia de reflectancia difusa (ERD)

Mediante esta técnica se estudiaron los comportamientos del material calcinado cuando son sometidos a radiación de la región ultravioleta-visible (200-900 nm). En esta región del espectro electromagnético se presenta la transición del estado fundamental de la banda de valencia a la banda de conducción, lo que permite conocer la energía de la banda prohibida o E_g de los semiconductores.

La reflectancia difusa se evaluó en un espectrofotómetro ultravioleta-visible Evolution 600 calibrado con un estándar Spectralon, con un paso de 0.1 nm en un rango espectral de 200–1100nm.

2.3.5 Actividad foto-catalítica

La actividad fotocatalítica de los materiales preparados puros y modificados se probó en la degradación de una solución acuosa con 10 ppm del colorante naranja de metilo (NM) (pon marca), la solución fue irradiada con luz Ultravioleta empleando una lámpara UV 25 W que emite a 254 nm durante 4 horas de reacción. La reacción se realizó empleando un reactor discontinuo de 500 mL de volumen montado en una parrilla eléctrica colocadas en el interior de una caja con paredes altamente reflejantes. Durante todo el tiempo el medio de reacción se mantuvo con agitación constante.

Inicialmente el catalizador fue suspendido en 500 ml de solución acuosa de naranja de metilo con una concentración inicial de 10 ppm y se agitó durante 30 minutos en total oscuridad para establecer el equilibrio de absorción/desorción entre la solución de naranja de metilo y la superficie del catalizador. Posteriormente, se enciende la lámpara de luz UV e inicia la reacción la cual duro 4 h. Durante el transcurso de la reacción se tomaron alícuotas de la solución cada 30 minutos para cuantificar la evolución de la degradación del colorante, las alícuotas fueron centrifugadas por 20 minutos a 2500 RPM y posteriormente las muestras fueron filtradas

empleando un microfiltro de celulosa X de 0.25 micrometros para remover las partículas de catalizador, finalmente las muestras fueron analizadas en un espectrofotómetro UV vis con la finalidad de medir la absorbancia de cada una de ellas

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis térmicos

En la **figura 3.1** se muestran las gráficas de TGA-DTGA del hidróxido de titanio puro sintetizado, realizados con una velocidad de calentamiento de 10°C/ min en aire.

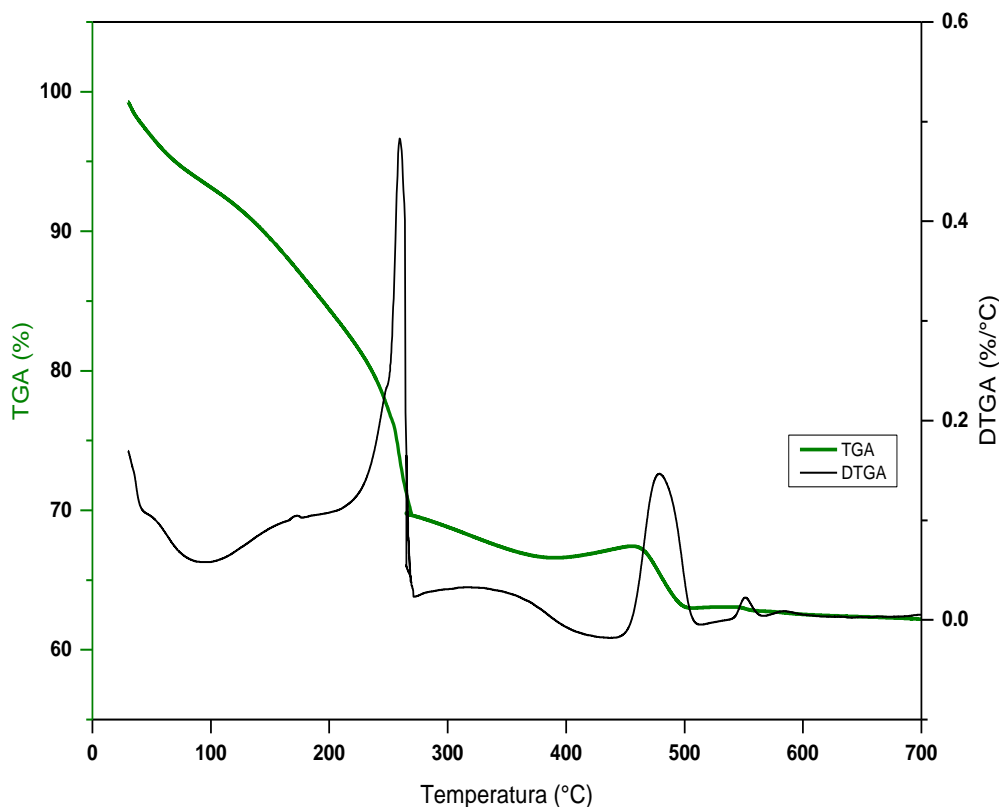


Figura 3.1 Resultados TGA-DTGA del hidróxido de titanio puro.

De acuerdo a la **figura 3.1** alrededor de 100°C se lleva a cabo la eliminación de agua y solvente ocluido en la superficie del hidróxido de titanio (Qiaorong Sheng, 2006) (Huaqing Xie, 2002) (L. J. Alemany, 2000), más adelante a 260°C (240°C-273°C) se presentó la pérdida de peso más significativa, la cual es representada con un pico definido en la curva de DTGA, esta etapa de pérdida de peso está asociada con la eliminación de materia orgánico, alcanzando en

esta región una reducción en la masa del catalizador de 9.55% (Yongfa zhu, 2000) (Chih-Chieh Chan, 2009) (Qiaorong Sheng, 2006). En la **figura 3.2** se comprueba que la combustión de la materia orgánica observada a alrededor de 260°C corresponde a la temperatura de descomposición del precursor usada en la preparación del material, el análisis TGA del butóxido de titanio (IV) Sigma Aldrich Grado reactivo 97% utilizado como precursor en el presente proyecto confirma esta conclusión.

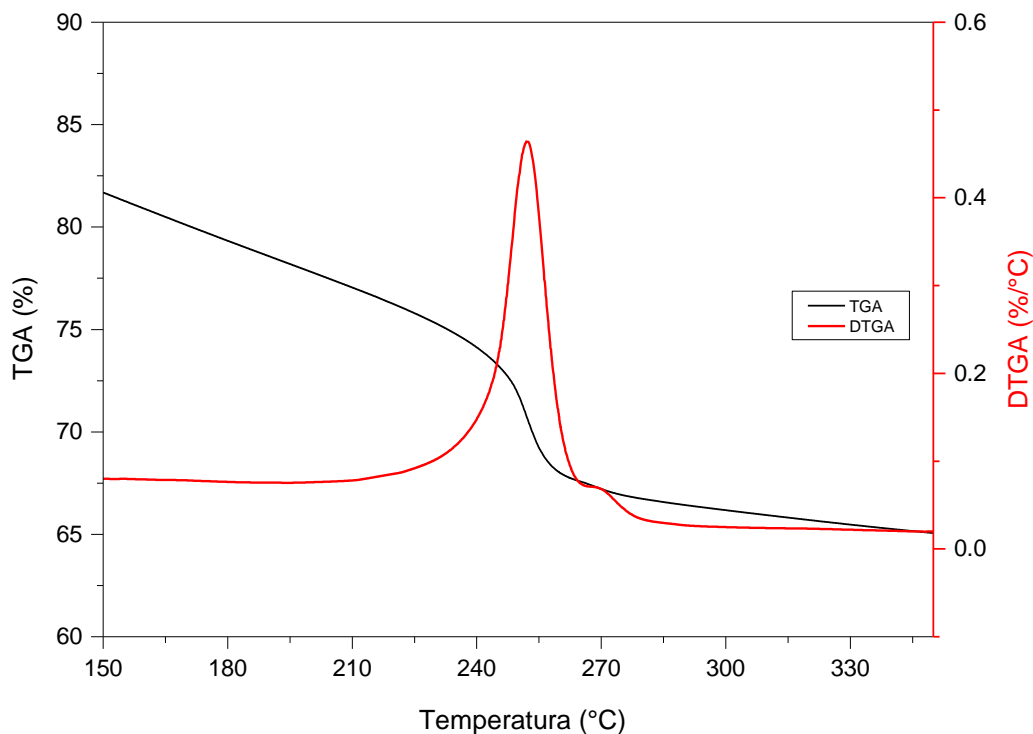


Figura 3.2 TGA-DTGA butóxido de titanio (IV) Sigma Aldrich Grado reactivo 97%.

La señal a 240°C- 260°C en la **figura 3.2**, es la región de pérdida de peso más significativa en el análisis térmico del butóxido de titanio (IV) Sigma Aldrich Grado reactivo 97%, el cual representa la etapa de combustión de este material. Con base al análisis térmico realizado al precursor, es posible concluir que la señal a 240°C-273°C en la **figura 3.1** indica la descomposición de la materia orgánica del butóxido de titanio (IV).

La señal presente en la región 460.37°C-503.89°C en el análisis TGA-DTGA en la **figura 3.1** está asociada con el proceso de deshidroxilación del hidróxido de titanio el cual conduce a la formación del TiO₂, dicha señal coincide con trabajos reportados en literatura (Ling Wu, 2004) (Shipeng Qiu, 2006) (Huaqing Xie, 2002). El total de pérdida de peso del hidróxido de titanio puro hasta 500°C, fue de alrededor de 37%.

El resultado del análisis diferencial de temperatura (DTA) del hidróxido de titanio puro se muestra en **figura 3.3**. Se observa a bajas temperaturas una señal endotérmica asociada con la evaporación de agua, acetona y 1-butanol adsorbidas físicamente en la superficie del material.

Alrededor de 260°C se presentó una señal exotérmica bien definida asociada con la combustión de la materia orgánica presente en el material, el cual coincide con la pérdida de peso más importante detectado en el TGA y DTGA. A 480°C el material mostró otra señal exotérmica pequeña pero bien definida asociada con el proceso de deshidroxilación que abarca desde los 460 hasta 500°C. La señal TGA muestra a partir de 400-410°C una estabilización en la pérdida de peso inclusive, sin embargo, a 450° se presenta una rápida reducción del mismo.

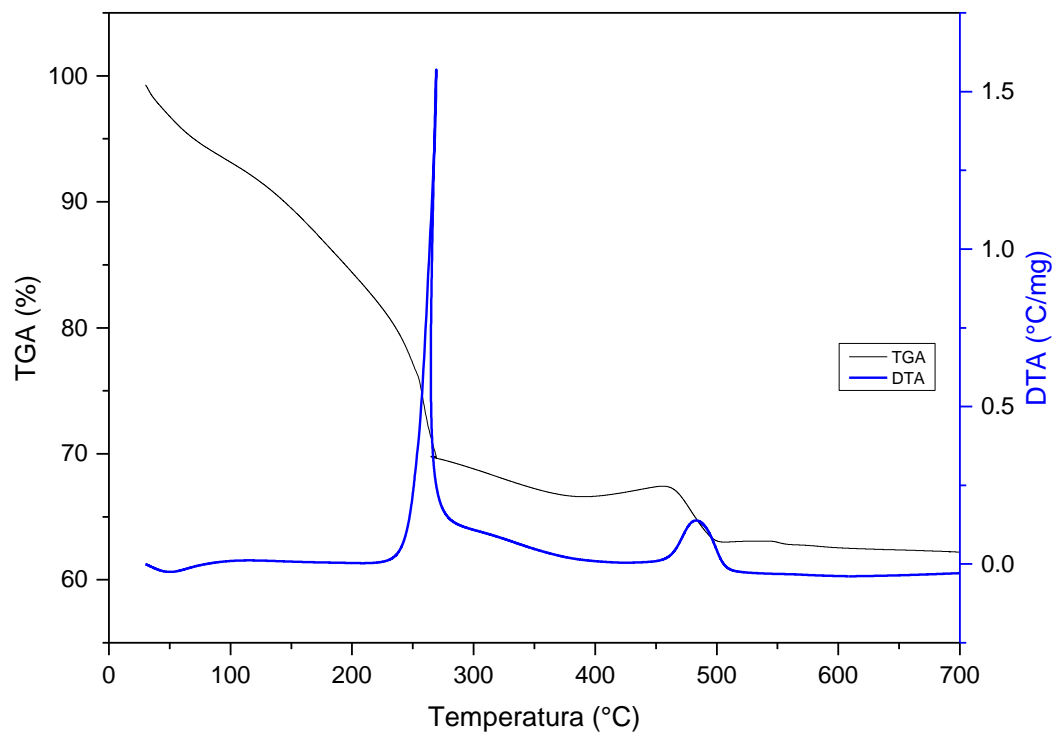


Figura 3.3 Resultados TGA-DTA del hidróxido de titanio puro.

En la **figura 3.4** se muestra el resultado de TG-DSC del hidróxido de titanio puro. Las señales observadas son muy similares a las señales en el DTA, una señal endotérmica a las bajas temperaturas, y señales exotérmicas a 260°C y 480°C, asociadas con combustión y deshidroxilación respectivamente.

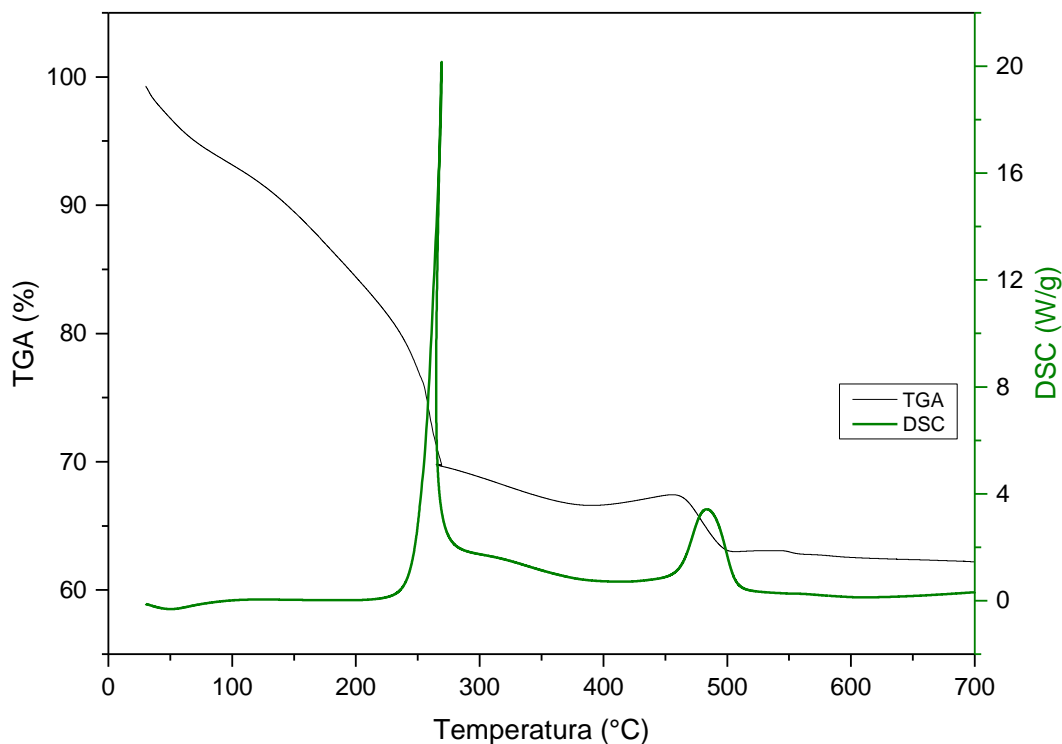


Figura 3.4 Resultados de TGA-DSC de la muestra de hidróxido de titanio puro.

3.1.1 Material modificado con 0.35% peso de boro

En la *figura 3.5* se muestran los resultados de TGA y DTGA del hidróxido de titanio modificado con 0.35% de boro. A baja temperatura se llevó a cabo la eliminación de solventes. Entre 260°C (248.14°C-266.79°C) se presentó un pico bien definido en la curva DTGA lo cual indica un cambio significativo en la curva de pérdida de peso TGA, esta etapa está asociada a la combustión de la materia orgánica y coincide con el material puro, en este caso se pierde 9.53% de la masa total del material. A 480°C se observó otro pico de menor intensidad, pero bien definido, asociado al proceso de deshidroxilación ya reportado en la literatura. El total de pérdida de peso registrado hasta 500°C para este material fue de 39.42%

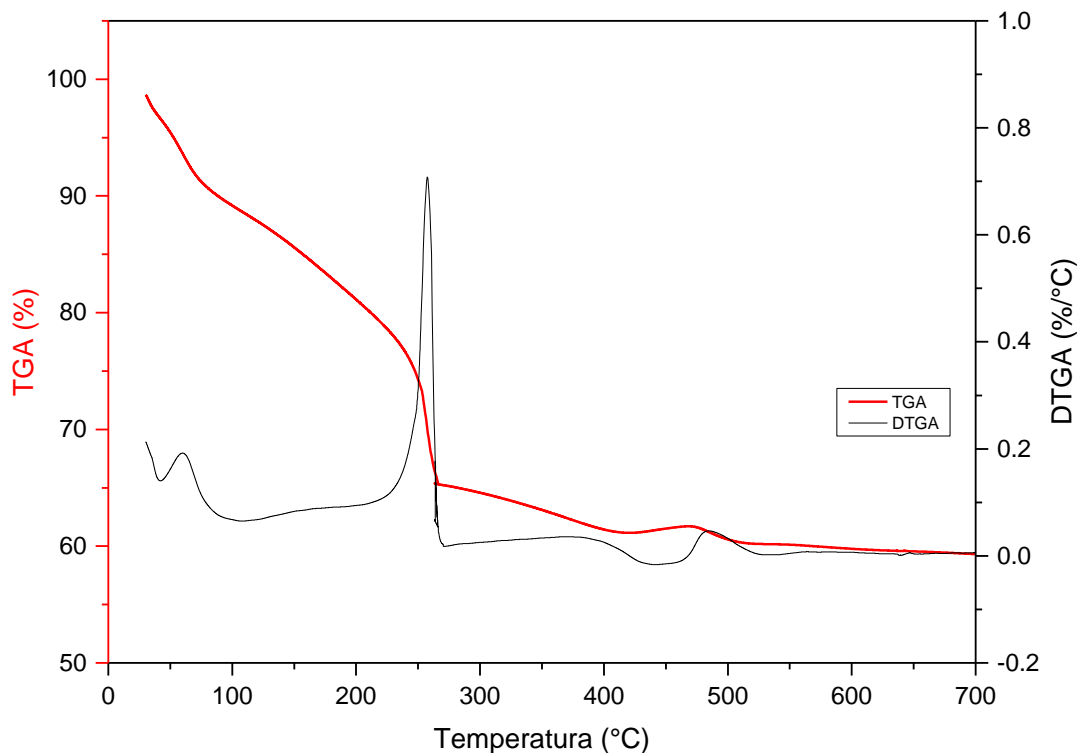


Figura 3.5 Resultados de TGA-DTGA del hidróxido de titanio modificado con 0.35% peso de boro.

En la **figura 3.6** se muestran los resultados de DTA del hidróxido de titanio modificado con 0.35% boro, donde se observa que a bajas temperaturas se presentó una señal endotérmica relacionada con la eliminación de solventes (50-100°C), a partir de 266°C se presentó un pico agudo y bien definido asociado a la eliminación de materia orgánica presente en el material. A 490°C se presentó una señal de menor intensidad el cual está asociado con el proceso de deshidroxilación.

En la **figura 3.7** se presenta los resultados de TG-DSC del hidróxido de titanio modificado con 0.35% de boro, en esta figura se puede identificar 3 señales: a bajas temperaturas una señal endotérmica debido a la evaporación de agua, acetona y 1-butanol, a 266°C una señal exotérmica asociada a la combustión de materia orgánica en el precursor, mientras a partir de 470-490°C es evidente una señal exotérmica asociada al proceso de deshidroxilación.

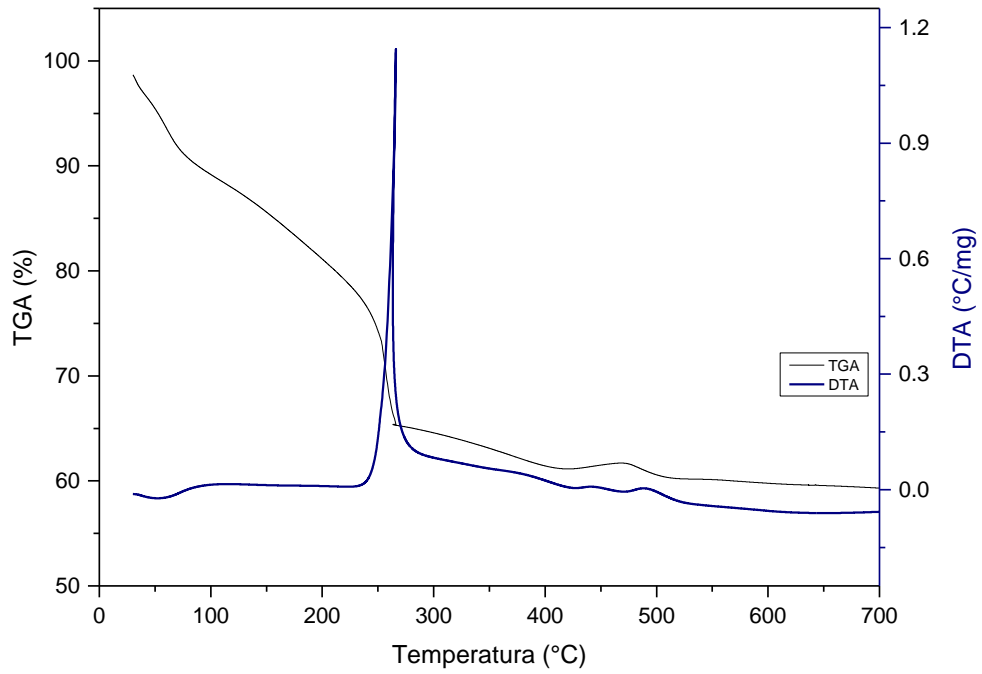


Figura 3.6 Resultados de DTA-TGA del hidróxido de titanio modificado con 0.35% peso de boro.

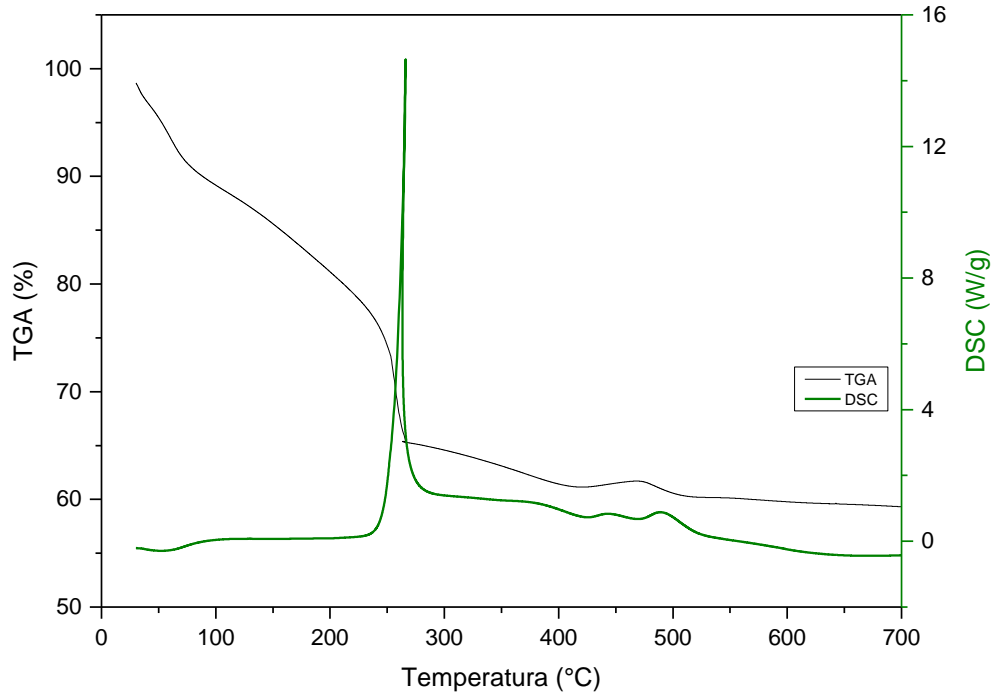


Figura 3.7 Resultados de DSC-TGA del hidróxido de titanio modificado con 0.35% peso de boro

3.1.2 Material modificado con 0.35% boro y 0.25% gadolinio.

La pérdida de peso del material modificado con 0.35% boro y 0.25% gadolinio se presenta en la *figura 3.8*, se observan 3 etapas importantes de pérdida de peso. Con la curva de DTGA es más fácil identificar los cambios más significativos observados en la curva TGA. La pérdida de peso a bajas temperaturas está asociada de igual forma que en los materiales antes observados con la eliminación de agua, acetona y 1-butanol presente en el material.

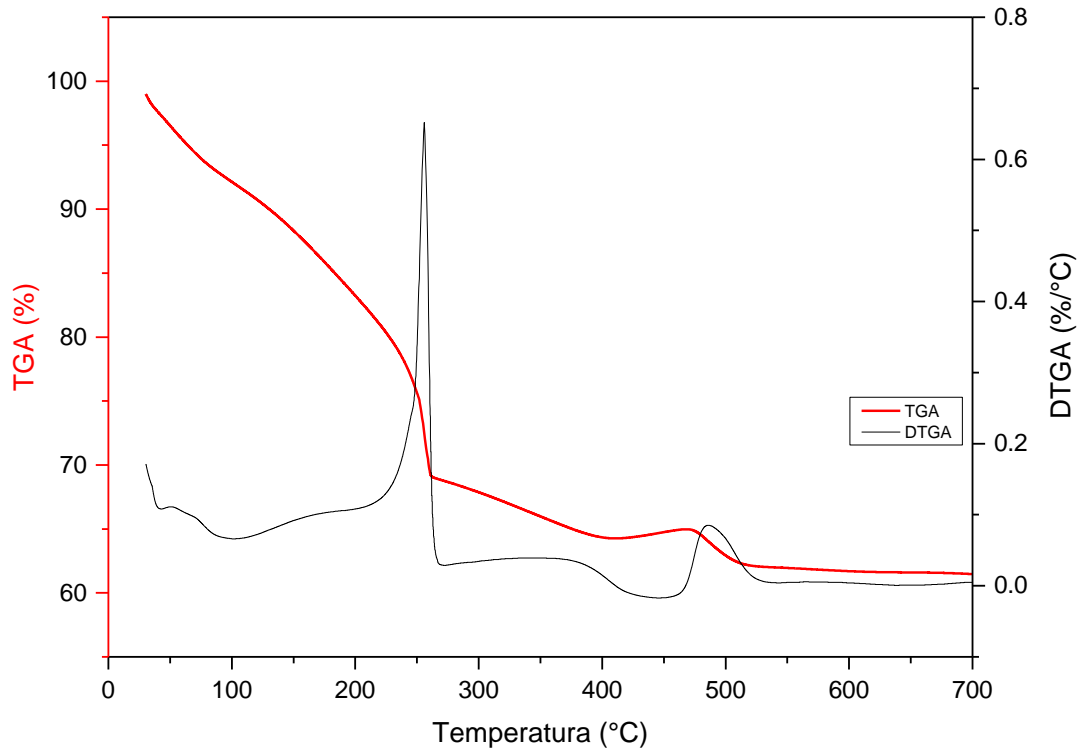


Figura 3.8 Resultados de TGA-DTGA del hidróxido de titanio modificado con 0.35% peso de boro y 0.25% peso de gadolinio.

En el rango de 242.82°C-262.59°C se pierde un 8.2 % del peso total de material y es debido a la eliminación de material orgánica que ocurre en esta etapa. A continuación, alrededor de 471.94°C-514.17°C se pierde únicamente un 2.6% de peso a causa del proceso de deshidroxilación de $Ti(OH)_4$. En material modificado con 0.35% boro y 0.25% de gadolinio presentó en total hasta 500°C una pérdida de peso de 37.07%.

En cuanto al comportamiento de flujo de calor para este material se observa en la **figura 3.9**, a 260°C se presentó una señal exotérmica debido a la combustión de materia orgánica del precursor, a 490 °C se pierde 2.66% debido al proceso de deshidroxilación.

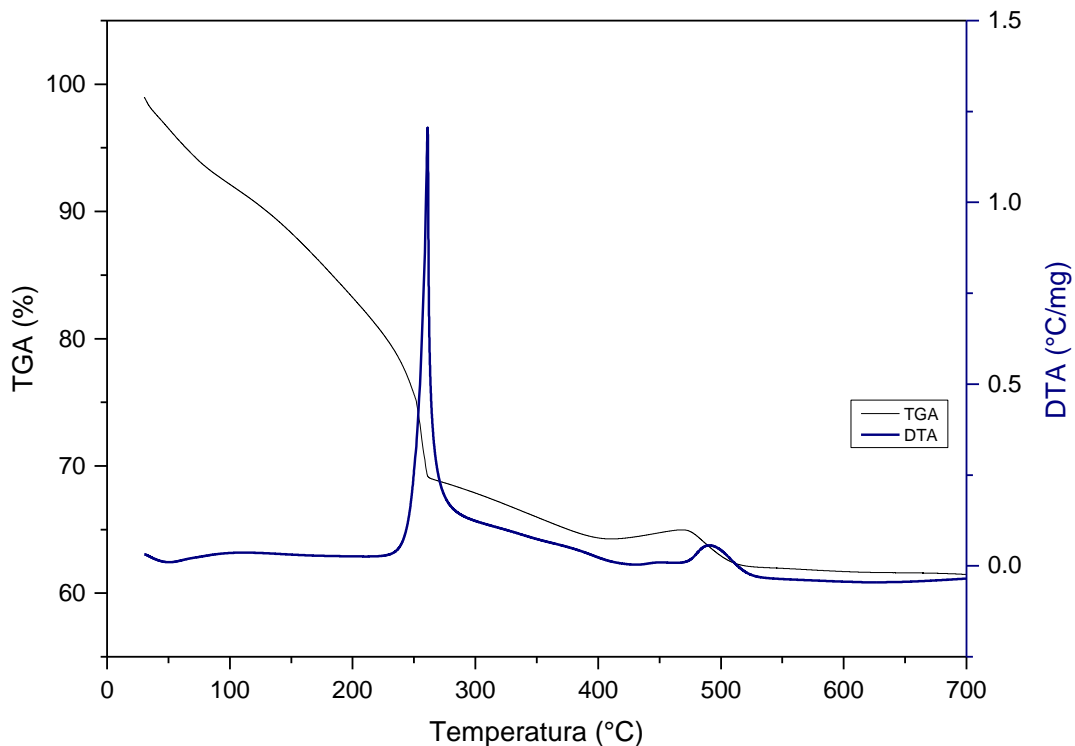


Figura 3.9 Resultados de DTA-TGA del hidróxido de titanio modificado con 0.35% peso de boro y 0.25% peso de gadolinio.

En la **figura 3.10** se muestra el análisis TG-DSC de la muestra modificada con 0.35% boro y 0.25% de gadolinio, en ella se pueda observar nuevamente 3 señales importantes, la primera señal muestra un cambio endotérmico y se presentó a baja temperatura, al igual que los materiales anteriores en esta etapa está asociada con la evaporación de agua, alcohol usado como solvente y acetona, es decir, solventes con temperaturas de ebullición entre temperatura entre 50 y 100°C. A 260°C se presentó una señal exotérmica pronunciada y definida la cual está asociada con la combustión de materia orgánica, esta materia es la remanente del alcóxido precursor y presumiblemente ocluidos en el material. A 490°C se presentó nuevamente una señal exotérmica de menor intensidad, pero bien definida la cual es asociada con el proceso de deshidroxilación del $\text{Ti}(\text{OH})_4$, proceso que conduce a la formación del TiO_2 .

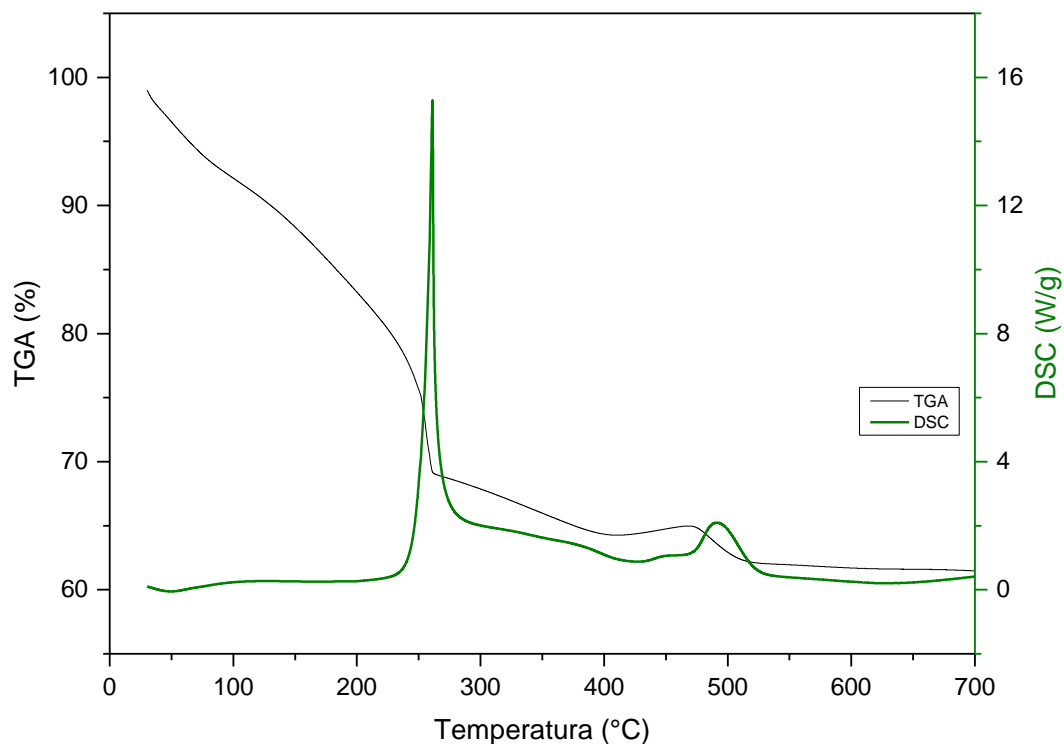


Figura 3.10 Resultados de DSC-TGA del hidróxido de titanio modificado con 0.35% peso de boro y 0.25 % peso de gadolinio.

3.1.3 Material modificado con 0.35% boro y 0.35% gadolinio.

A continuación, se presentan los análisis térmicos de los materiales modificados con 0.35% boro y 0.35% de gadolinio. La pérdida de peso presentado por el material se muestra en la **figura 3.11**, en ella se observa las etapas de pérdida de peso observados por el material sintetizado, alrededor de 100°C nuevamente se lleva a cabo la eliminación de solventes de bajo peso molecular. En el intervalo de 246.41°C – 268.87°C de temperatura se elimina un 9.296% del peso total de la muestra de catalizador modificado con 0.35% boro y 0.35% de gadolinio, dicha pérdida de peso está asociada a la eliminación de materia orgánica del precursor. En la curva de derivada de peso se observa un pico bien definido que confirma el cambio significativo en la curva de TGA. En el intervalo de 468.35°C – 517.77°C de temperatura se eliminó 2.5% del peso

total de la muestra, mismo que va acompañado de una señal en la curva de DTGA, a esta temperatura se considera se lleva a cabo el proceso de deshidroxilación del precursor de titanio. En material modificado con 0.35% boro y 0.35% de gadolinio presentó en total hasta 500°C una pérdida de peso de 38.17%.

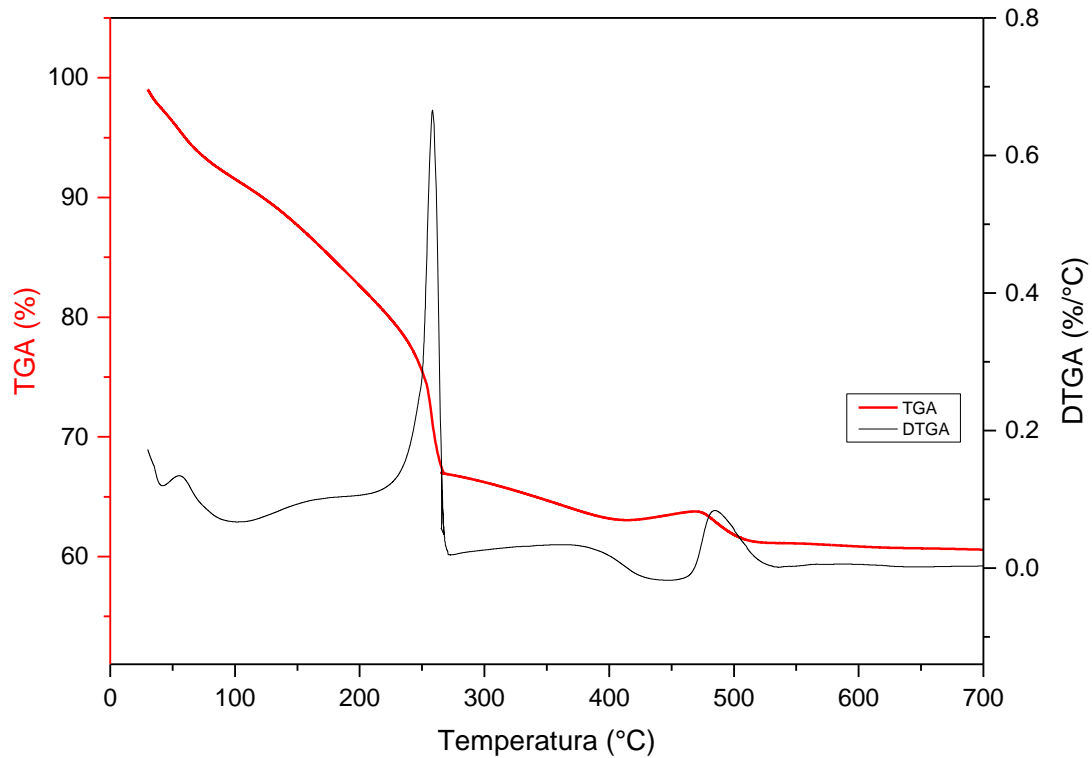


Figura 3.11 Resultados de TGA-DTGA del hidróxido de titanio modificado con 0.35% peso de boro y 0.35% peso de gadolinio.

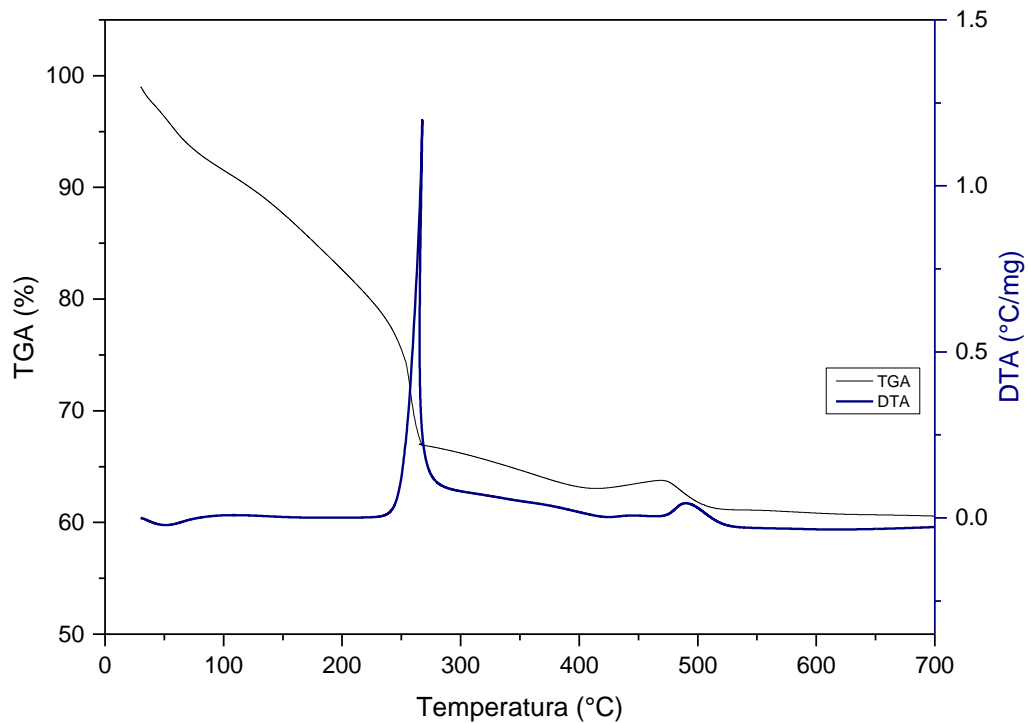


Figura 3.12 Resultados de TGA-DTA del hidróxido de titanio modificado con 0.35% peso de boro y 0.35% peso de gadolinio.

En la **figura 3.12** se observa el resultado de análisis de temperatura diferencial de la muestra modificada con 0.35% boro y 0.35% de gadolinio y también se muestra de manera secundaria el TGA de dicho catalizador. El material presentó una señal endotérmica a bajas temperaturas asociada con la evaporación de solventes de bajo peso molecular: acetona, 1-butanol, agua. A 260°C se observa una señal exotérmica bien definida asociada con la combustión de materia orgánica. A 490°C se observa una segunda señal exotérmica asociada al proceso de deshidroxilación del hidróxido de titanio.

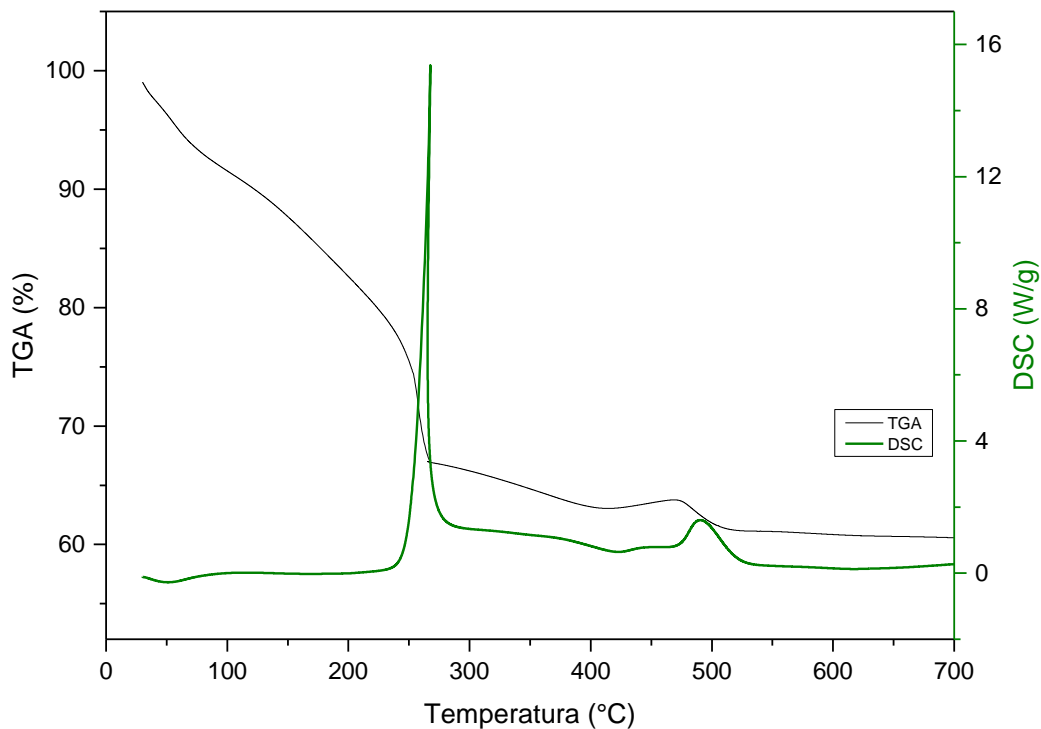


Figura 3.13 Resultados de TGA-DTGA del hidróxido de titanio modificado con 0.35% peso de boro y 0.35% peso de gadolinio.

En la **figura 3.13**, se muestra los resultados de DSC de la muestra de catalizador modificado con 0.35% boro y 0.35% gadolinio, en la misma gráfica se puede observar la curva de TGA de dicha muestra. A bajas temperaturas se observa una señal endotérmica asociada a la evaporación de solventes a bajas temperaturas. A 260°C y 494°C se observan señales exotérmicas asociadas a la combustión de materia orgánica y deshidroxilación respectivamente.

3.1.4 Comparativos de DTA y DSC de las muestras de los hidróxidos sintetizados

En la *figura 3.14* se muestran los resultados de DTA para el hidróxido puro, hidróxido modificado con boro e hidróxido modificado con boro-gadolinio. La evaporación de solventes y combustión de materia orgánica es igual en todos los materiales, sin embargo, a 480°C se aprecia una diferencia importante en los materiales modificados respecto al hidróxido puro, lo cual sugiere que la presencia de boro y gadolinio conduce a un proceso de deshidroxilación diferente, es decir, el proceso de cristalización es diferente en cada catalizador, lo cual lleva a la formación diferentes fases de TiO_2 .

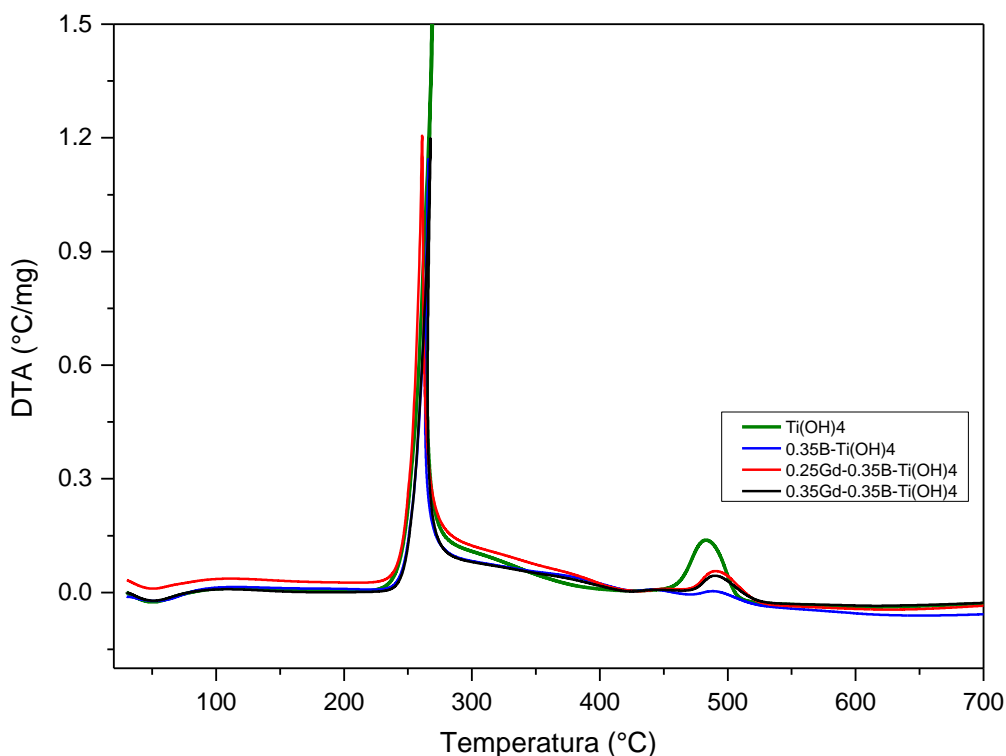


Figura 3.14 Comparativa de DTA de los hidróxidos sintetizados.

En la **figura 3.15** se muestran los resultados de DSC de los hidróxidos puro, modificado con boro y los materiales modificados con boro y gadolinio. En ellas se aprecian que no existe una diferencia significativa en el flujo de calor a bajas temperaturas, sin embargo, a 480°C se observa una diferencia en el flujo de calor en cada material similar a la curva de DTA en la **figura 3.14**. Lo cual sugiere un proceso de liberación de calor diferente debido a la presencia de dopantes en la estructura.

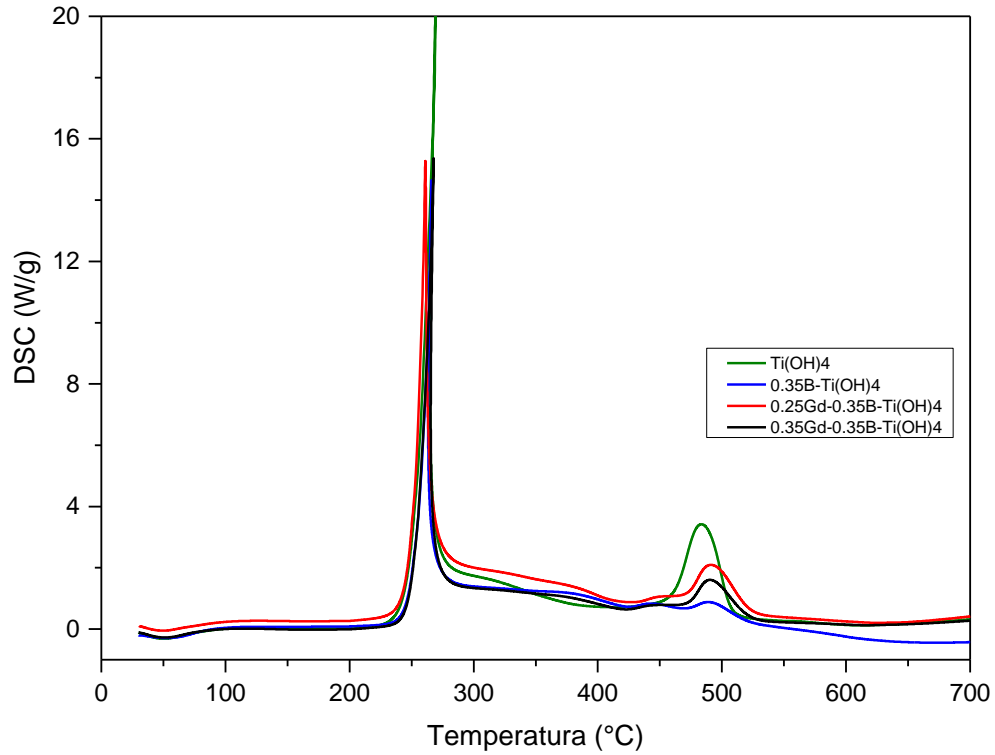


Figura 3.15 Resultados de DSC de los hidróxidos sintetizados.

3.2 Actividad fotocatalítica

3.2.1 Curva de calibrado

La actividad fotocatalítica de los catalizadores preparados se probó en la degradación de una solución 10 ppm de naranja de metilo (NM). La solución de naranja de metilo con la cantidad de catalizador para la prueba se dejó en agitación por 30 minutos en oscuridad hasta para alcanzar el equilibrio de adsorción entre la solución de NM y la superficie del catalizador, transcurrido los 30 minutos la solución fué puesta 4 horas bajo radiación de una lámpara UV que emite a longitud de onda de 254 nm.

Se analizó en un espectrómetro UV-Vis una muestra de la solución de NM para medir su máxima absorbancia. La máxima absorbancia del NM fue establecida a 465 nm como se muestra en la *figura 3.16*. Se elaboró una curva de calibración, con la finalidad de conocer la concentración de naranja de metilo a cualquier tiempo de la reacción, para ello se prepararon varias soluciones de naranja de metilo con concentraciones de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 13, 16 y 20 ppm (*figura 3.17*) a los cuales se les midió la absorbancia en un espectrómetro Uv-vis Agilent modelo Cary 60, ver *figura 3.18*. Se graficó la absorbancia registrada por cada muestra respecto a la concentración de cada una de ellas y se le aplicó regresión lineal simple para obtener la ecuación que permita calcular la concentración en ppm a x absorbancia, como se muestra en la *figura 3.19*.

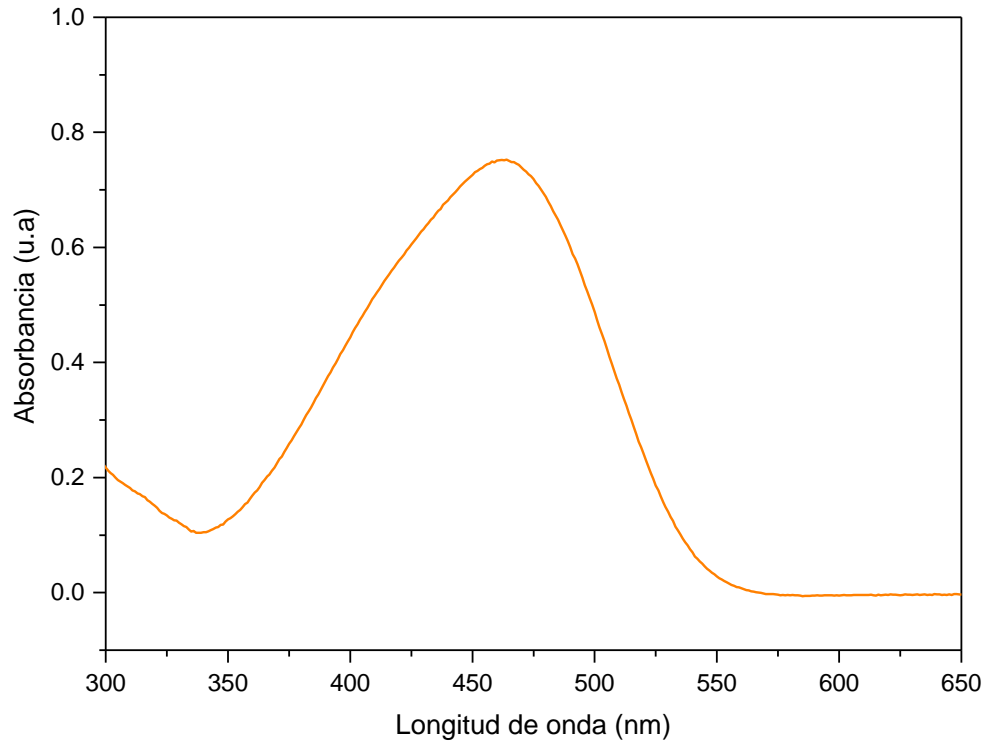


Figura 3.16 Espectro de absorbancia UV-vis de la molécula de naranja de metilo.



Figura 3.17 Soluciones a diferentes concentraciones de NM.

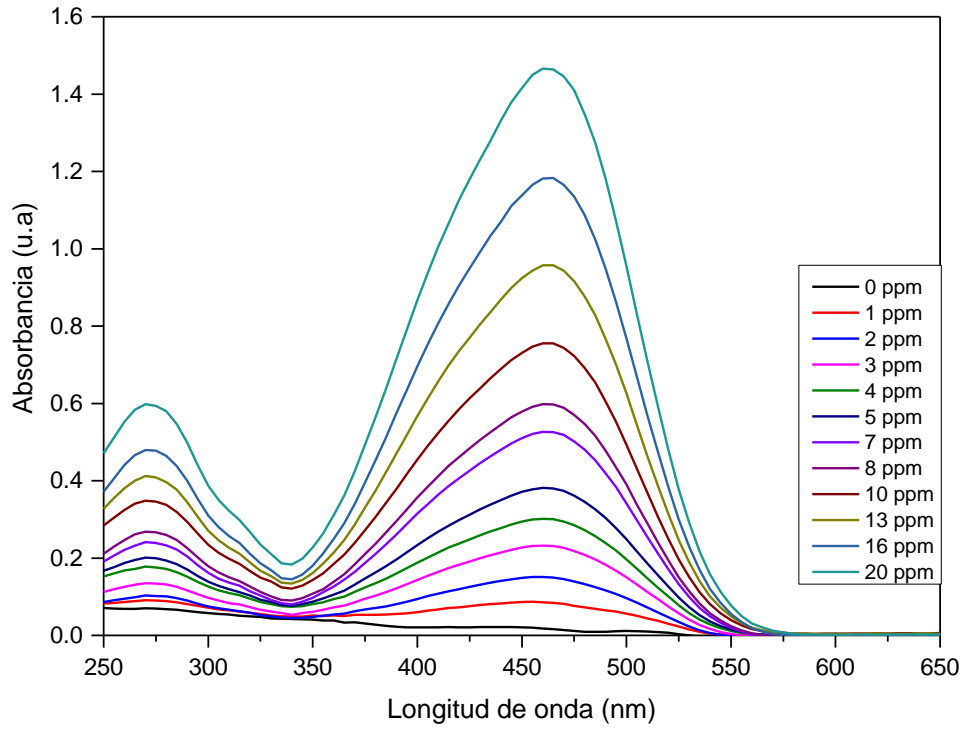


Figura 3.18 Espectros UV-vis de las muestras a diferentes concentraciones de NM.

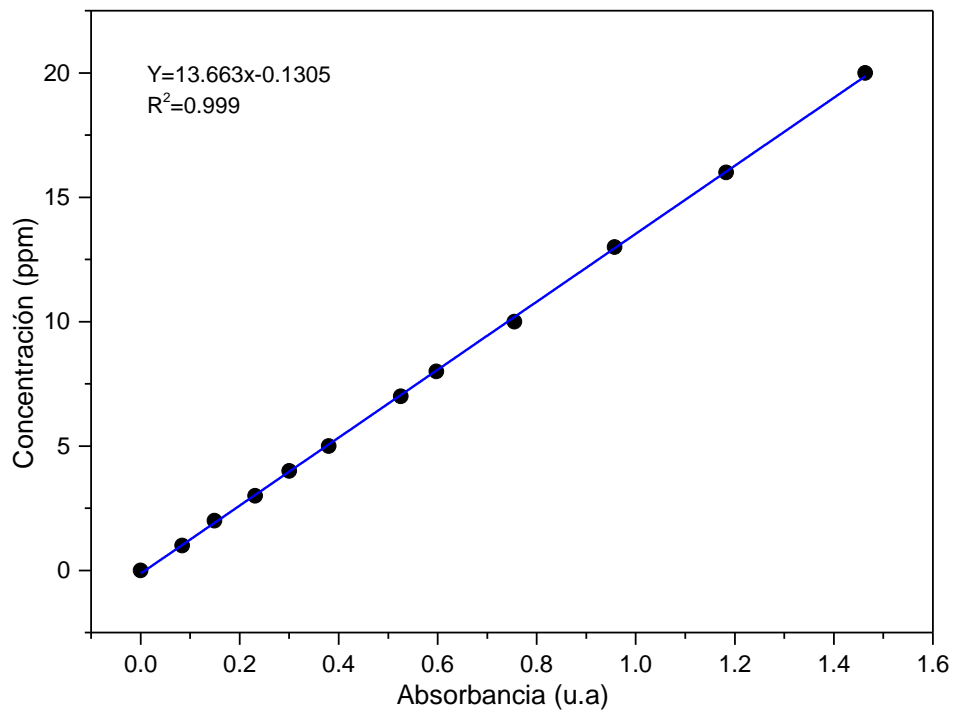


Figura 3.19 Curva de calibración.

3.2.2 Fotólisis.

Se realizó una prueba en presencia únicamente de luz UV para cuantificar el efecto de la luz ultravioleta sobre la degradación de la solución de naranja de metilo 10 ppm. Un volumen de 500 ml de solución de NM 10 ppm, fue expuesta durante 4 horas a la radiación ultravioleta ($\lambda=254$ nm). La prueba permitió conocer que hasta un 11.3% de la degradación es debida a efecto de la luz de la lámpara, tal como se muestra en la *figura 3.20*.

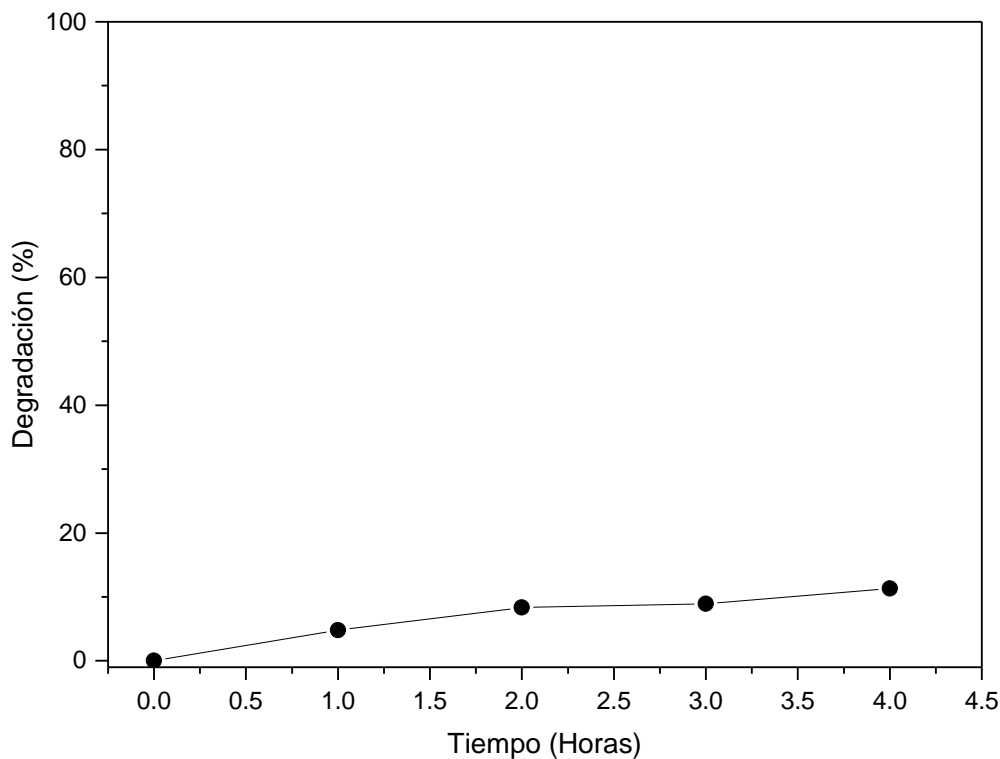


Figura 3.20 Degradación por fotólisis de la solución de 10 ppm de naranja de metilo.

En la *figura 3.20* se muestra el espectro de absorbancia UV-vis de las muestras tomadas a cada hora durante la prueba de fotólisis. En ella se aprecia la disminución de la absorbancia cada hora lo cual indica la disminución de la concentración de naranja de metilo.

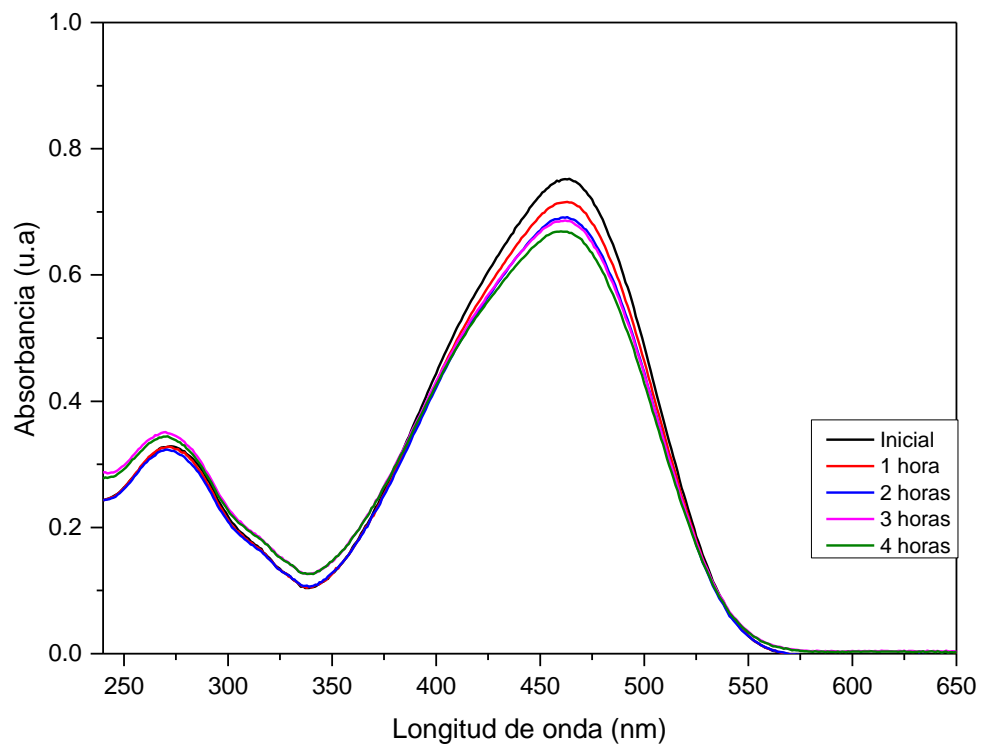


Figura 3.21 Espectro de absorbancia UV-vis de la prueba de fotólisis.

3.2.3 Estudios preliminares de actividad fotocatalítica.

La prueba inicial de actividad de los catalizadores preparados por el método sol-gel, se realizó en una concentración de 0.5 g/L de catalizador. En la *figura 3.22* se muestra el perfil de degradación logrado por los materiales: M01-5, M02-5 y M03-5.

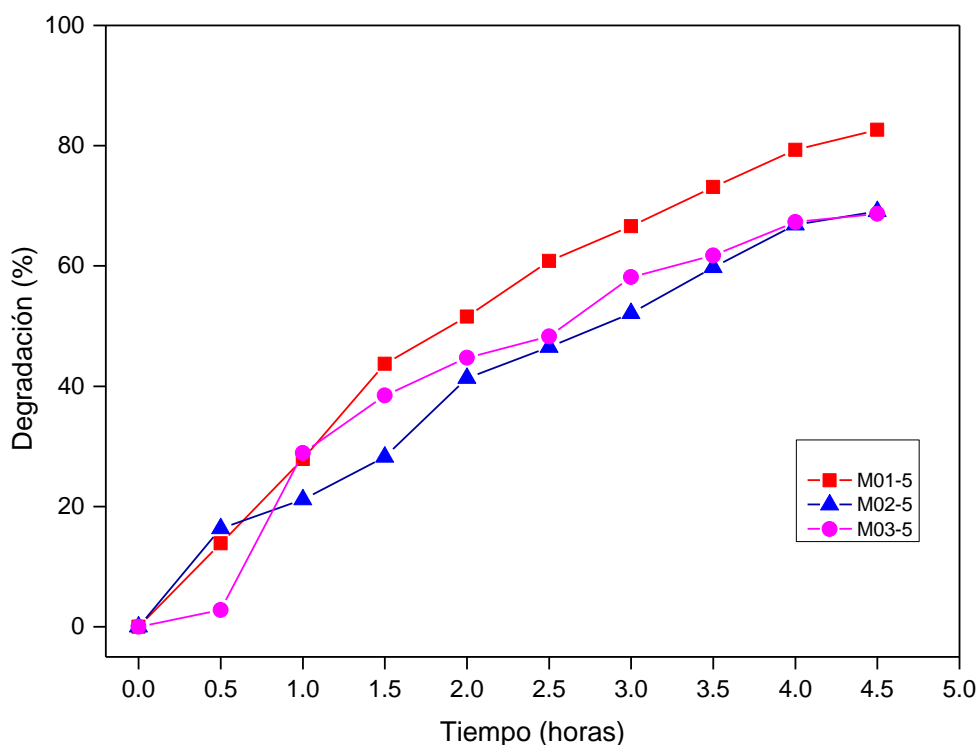


Figura 3.22 Eficiencia de degradación de los catalizadores en una concentración de 0.5g/L: M01-5, M02-5 y M03-5.

El catalizador M01-5 logró una degradación de 82.6%, M02-5 presentó una eficiencia de 69.10% y M03-5 tuvo una eficiencia de 68.7%. Los resultados confirman que la energía de 254 nm empleada para la prueba es suficiente para promover los electrones valencia a la banda de conducción de la partícula de dióxido de titanio, por lo tanto, se está generando el par electrón-hueco, y se generan los agentes reductores y oxidantes capaces de degradar la molécula de naranja de metilo [C₁₄H₁₄N₃NaO₃S].

Puesto que en todos los materiales se observa una degradación mayor al 11% de degradación observada en la fotólisis es posible asegurar la fotoactividad de los materiales preparados por el método sol-gel.

3.2.4 Estudio del efecto de la cantidad de catalizador en la eficiencia fotocatalítica.

También se estudió el efecto de la cantidad de catalizador en la degradación de una solución 10 ppm de naranja de metilo. Para llevar a cabo la prueba se eligió el catalizador M03-5. Los resultados se muestran en la *figura 3.23*.

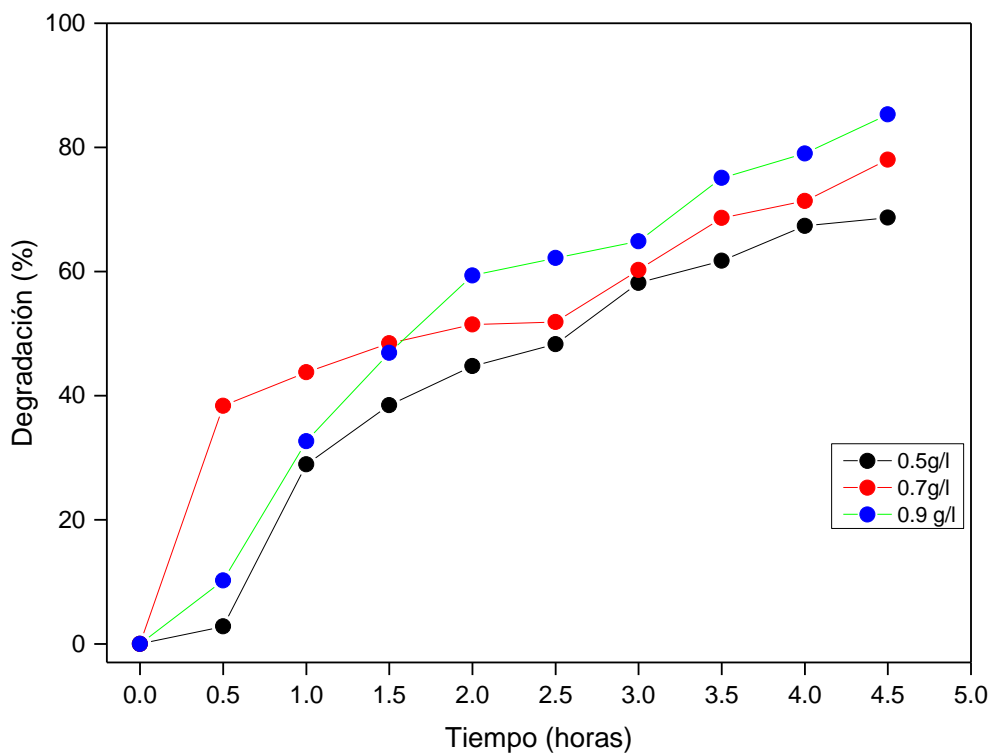


Figura 3.23 Efecto de la cantidad de catalizador M03-5 en la degradación de una solución 10 ppm de naranja de metilo.

En una concentración de 0.5g/L de catalizador se obtuvo una degradación de 68.65%, con 0.7g/L se obtuvo una degradación de 78.01% y con una concentración de 0.9g/L de se logró una degradación de 85.28%. En el estudio se determinó que la concentración de catalizador que permite obtener mejor eficiencia fotocatalítica es 0.9g/L. En el 2009 R.E Contreras Bermúdez y colaboradores en el trabajo *degradación fotocatalítica de azul de metileno en aguas residuales utilizando TiO₂ como catalizador*, realizaron un estudio del efecto de la concentración de catalizadores sobre la degradación de azul de metileno. Ellos realizaron una serie de pruebas a diferentes concentraciones de catalizadores: 0.7g/L, 0.9g/L, 1.1 g/L, 1.3g/L. La mejor eficiencia fotocatalítica la obtuvieron al utilizar 0.9 g/L de catalizador y observaron que a concentraciones mayores a 1.1g/L el paso de la luz a través de la suspensión es bloqueado por la alta concentración de partículas de catalizador.

Por lo anterior, se decide usar una concentración de 0.9g/L de catalizador en las pruebas posteriores en el presente trabajo de investigación.

3.2.5 Estudio del efecto de la modificación de TiO₂ sobre la eficiencia fotocatalítica.

Se probó la actividad del dióxido de titanio puro, dióxido de titanio modificado con boro, así como el dióxido de titanio modificado con boro y gadolinio en la degradación de una solución 10 ppm de naranja de metilo. La concentración de catalizador usado en esta prueba fue como se mencionó en la sección anterior 0.9 g/L.

Los catalizadores probados fueron: M01-5, M02-5, M03-5 y M04-5.

En la *figura 3.24* y *figura 3.25*, se muestran los espectros de absorbancia UV-vis del colorante de naranja de metilo registradas durante la prueba fotocatalítica a 254 nm para todos los catalizadores mencionados anteriormente. En ella se muestran las medidas de absorbancia de las muestras tomadas cada media hora durante la prueba de actividad bajo la lámpara, se observa como la absorbancia disminuye respecto al tiempo de exposición a la luz ultravioleta.

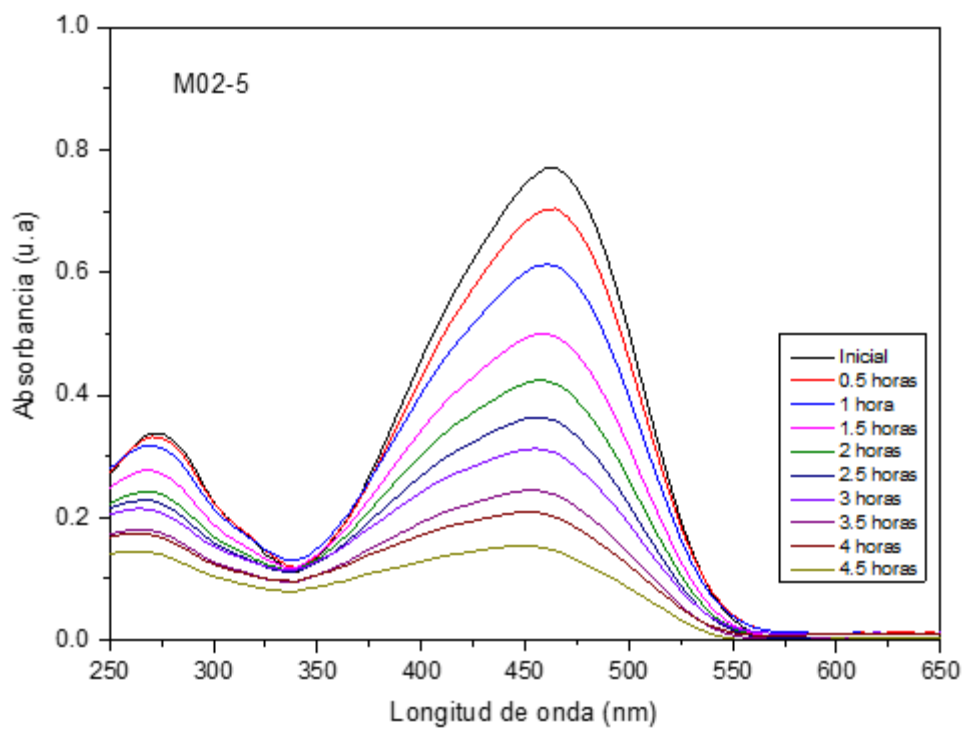
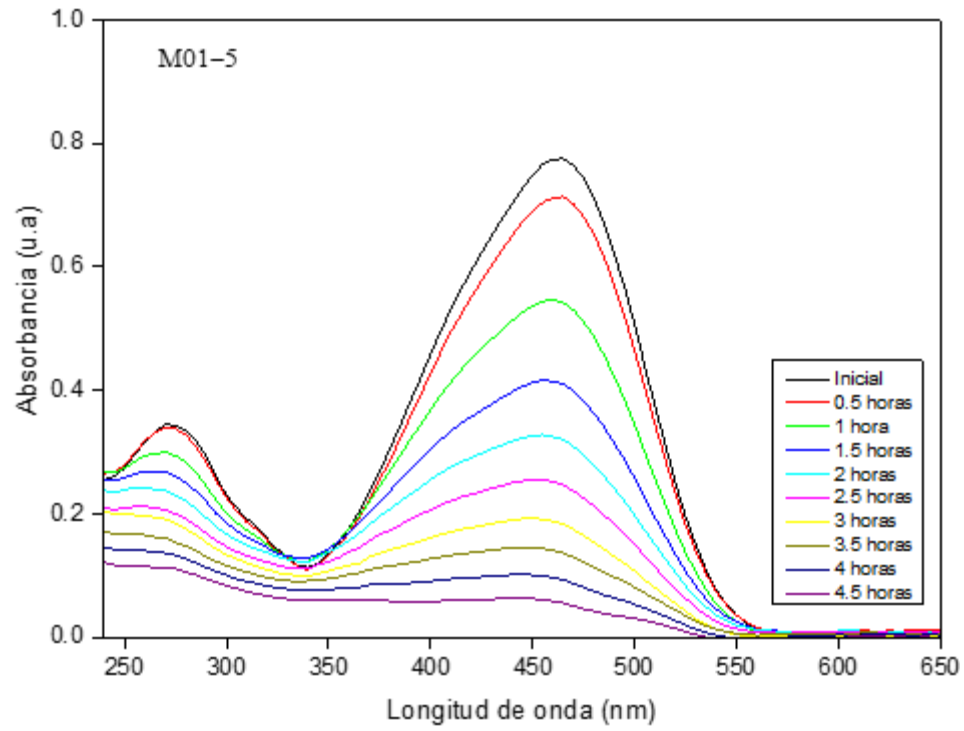


Figura 3.24 Espectros de absorción Uv-Vis de M01-2 y M02-5.

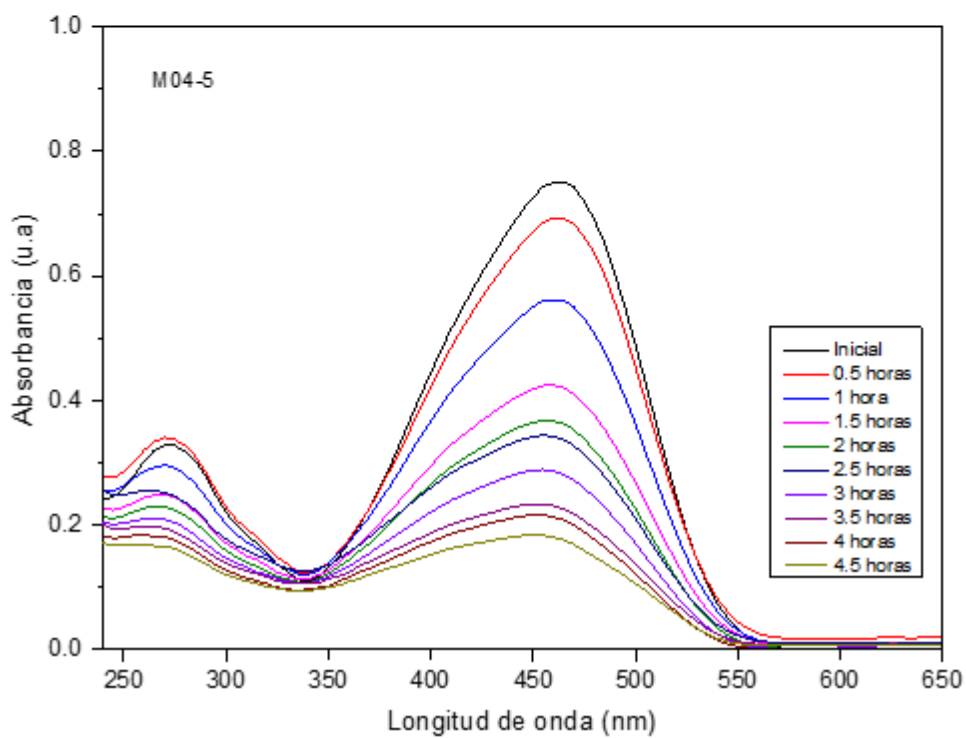
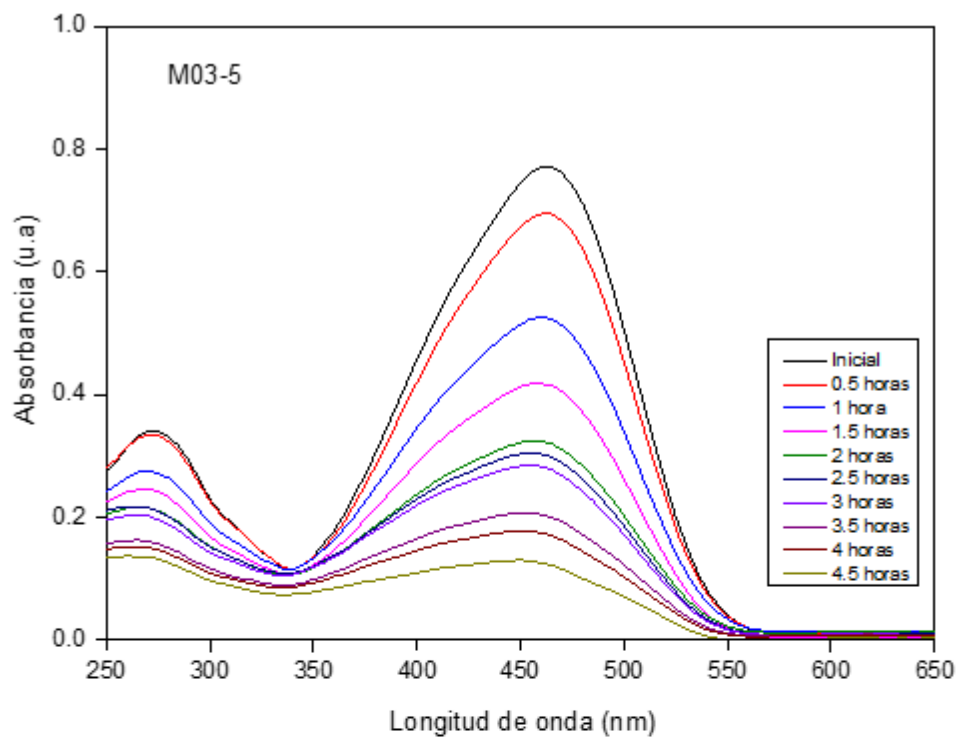


Figura 3.25 Espectros de absorción UV-Vis de M03-5 y M04-5.

En la **figura 3.26** se muestra un comparativo de la eficiencia fotocatalítica de los catalizadores. En presencia de M01-5 la solución de naranja de metilo de 10 ppm se degradó 94%, mientras que el material M02-5 logró una degradación de 82.06%. Los catalizadores M03-5 y M04-5 presentaron una degradación de 85.29% y 77.67% respectivamente. Ver resumen en la **Tabla 1**.

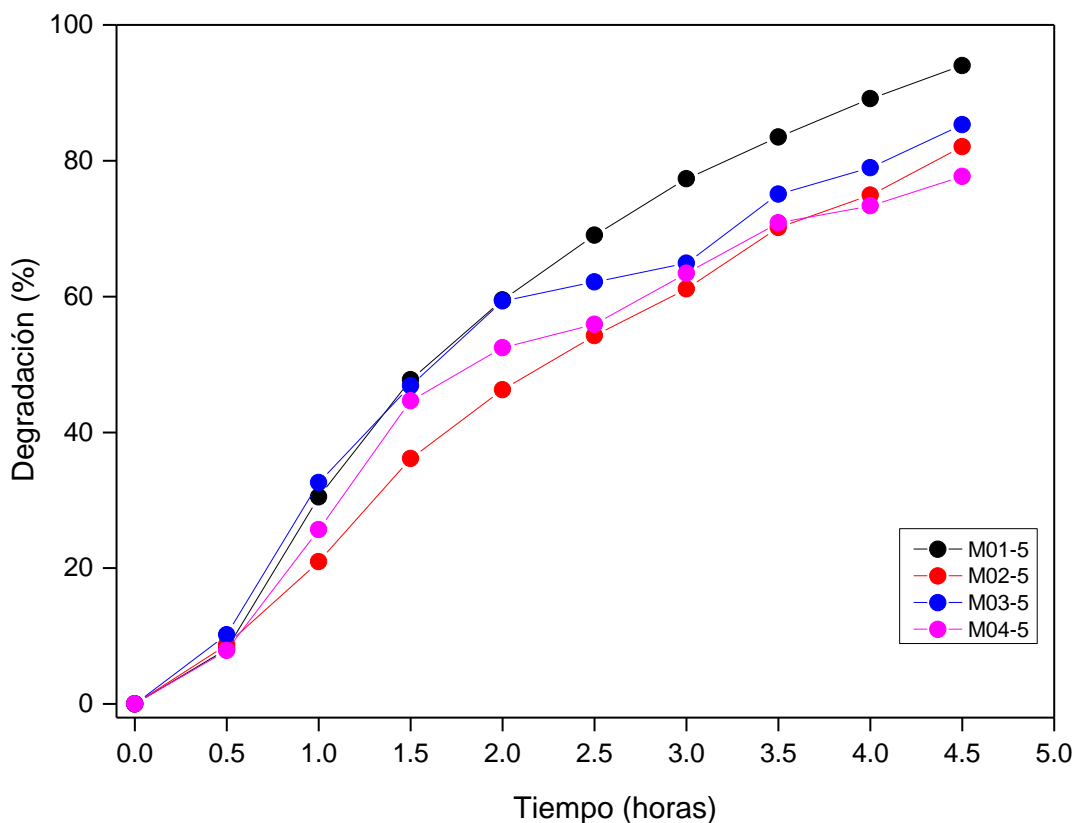


Figura 3.26 Eficiencia de degradación de los catalizadores: M01-5, M02-5, M03-5 y M04-5.

La velocidad de degradación del naranja de metilo en presencia de M01-5, M02-5, M03-5 y M04-5 se muestra en la **figura 3.27** en una gráfica de C/C_0 respecto al tiempo de exposición a la luz ultravioleta.

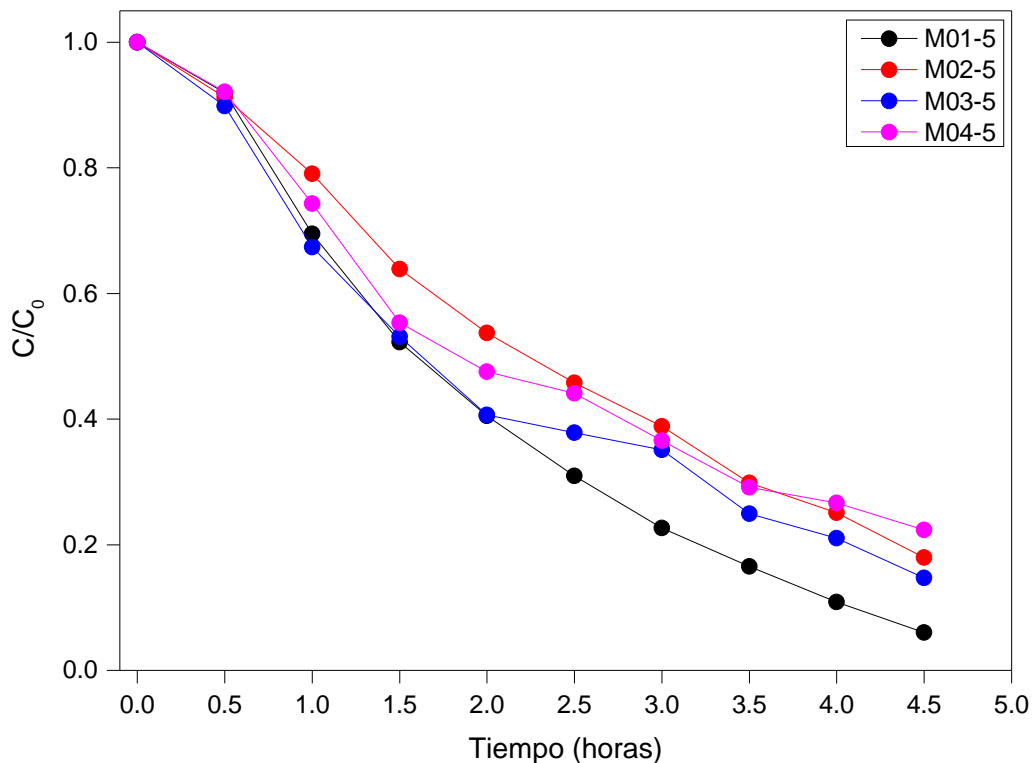


Figura 3.27 Velocidad de degradación del naranja de metilo en presencia de: M01-5, M02-5, M03-5 y M04-5.

Se determinó la cinética con la finalidad de conocer el orden de reacción de la degradación fotocatalítica presentada por cada uno de los catalizadores. En la *figura 3.28* se muestran las gráficas de $\ln C/C_0$ vs tiempo.

El comportamiento fotocatalítico de los materiales M01-5, M02-5, M03-5, M04-5 satisfacen a una cinética de orden 1 el cual está dado por la **ecuación 1** (Ashish Gautam, 2013)

$$-\ln \frac{c}{c_0} = kt \quad (1)$$

Donde:

C_0 es la concentración inicial de naranja de metilo en ppm.

C es la concentración a tiempo t .

k es la constante de velocidad de degradación del naranja de metilo.

t tiempo en hora

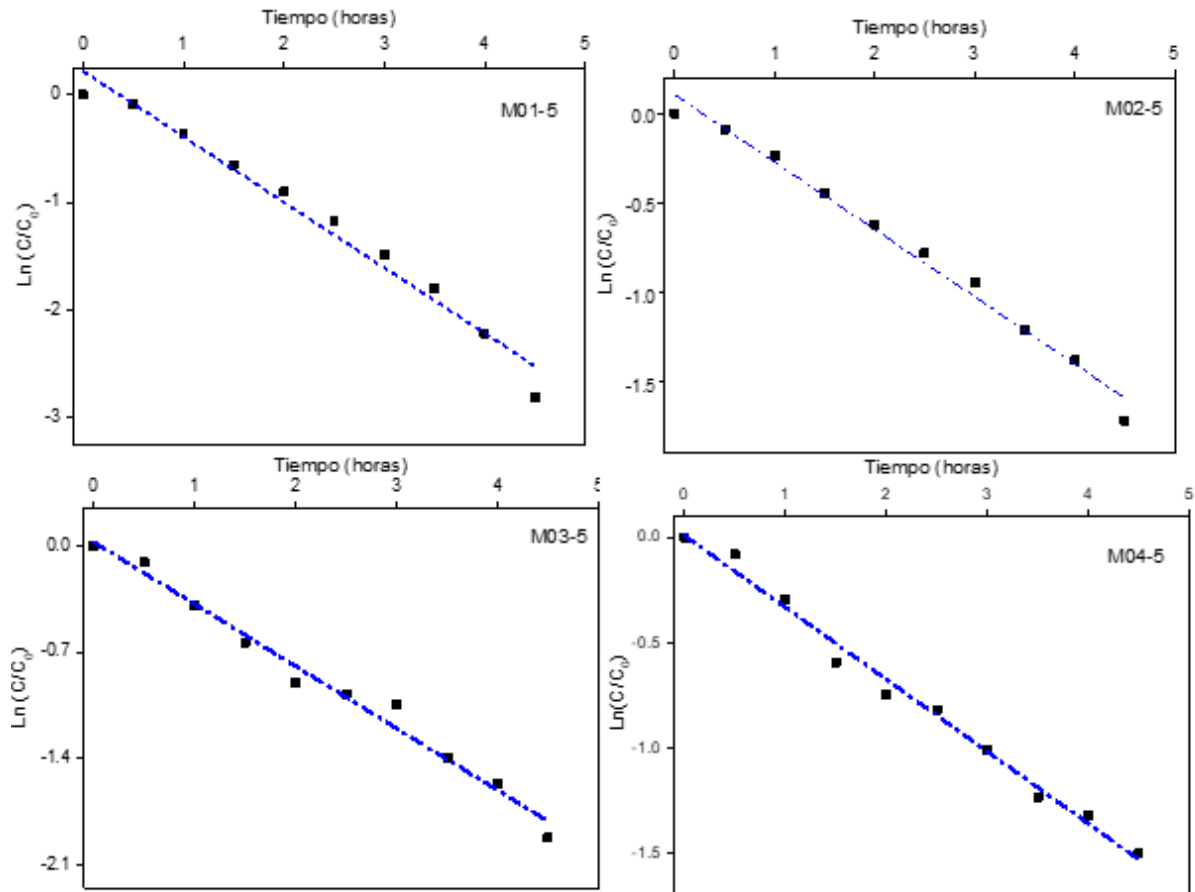


Figura 3.28 Gráficas de $\ln(C/C_0)$ contra tiempo de los catalizadores: M01-5, M02-5, M03-5 y M04-5.

La constante de velocidad de degradación de naranja de metilo calculada para los materiales M01-5, M02-5, M03-5 y M04-5 fueron 0.608 hr^{-1} , 0.3761 hr^{-1} , 0.4084 hr^{-1} , 0.3414 hr^{-1} respectivamente.

Tabla 1. Degradación de naranja de metilo 10 ppm en presencia de M01-5, M02-5, M03-5 Y M04-5.

Material	Eficiencia fotocatalítica (%)	Concentración final en ppm	Orden de reacción	Constante de degradación de NM (hr ⁻¹)
M01-5	94.00	0.63	1	0.6086
M02-5	82.06	1.86	1	0.3761
M03-5	85.29	1.53	1	0.4085
M04-5	77.67	2.26	1	0.3415

3.2.6 Estudio del efecto de la temperatura de calcinado sobre la eficiencia fotocatalítica.

En los análisis térmicos mostrados en la sección 3.1 para cada uno de los materiales sintetizados en el presente trabajo, en todos los materiales se presentó una señal exotérmica alrededor de 469°C-511°C. Dicha señal sugiere que a 500°C el proceso de deshidroxilación no ha concluido, además el peso del material no es completamente estable. Partiendo de esta premisa, se calcinaron todos los materiales a 600°C.

En la sección 3.2.5 se muestra un estudio del efecto de la temperatura de calcinado en la eficiencia fotocatalítica.

En la **figura 3.29** y **figura 3.30** se muestran los espectros UV-vis de las muestras tomadas en las pruebas fotocatalíticas en presencia de los materiales M01-6, M02-6, M03-6, M04-6. En las figuras se aprecian las disminuciones en términos de absorbancia de naranja de metilo en función del tiempo de exposición a la luz ultravioleta, así como del fenómeno de adsorción en los primeros 30 minutos.

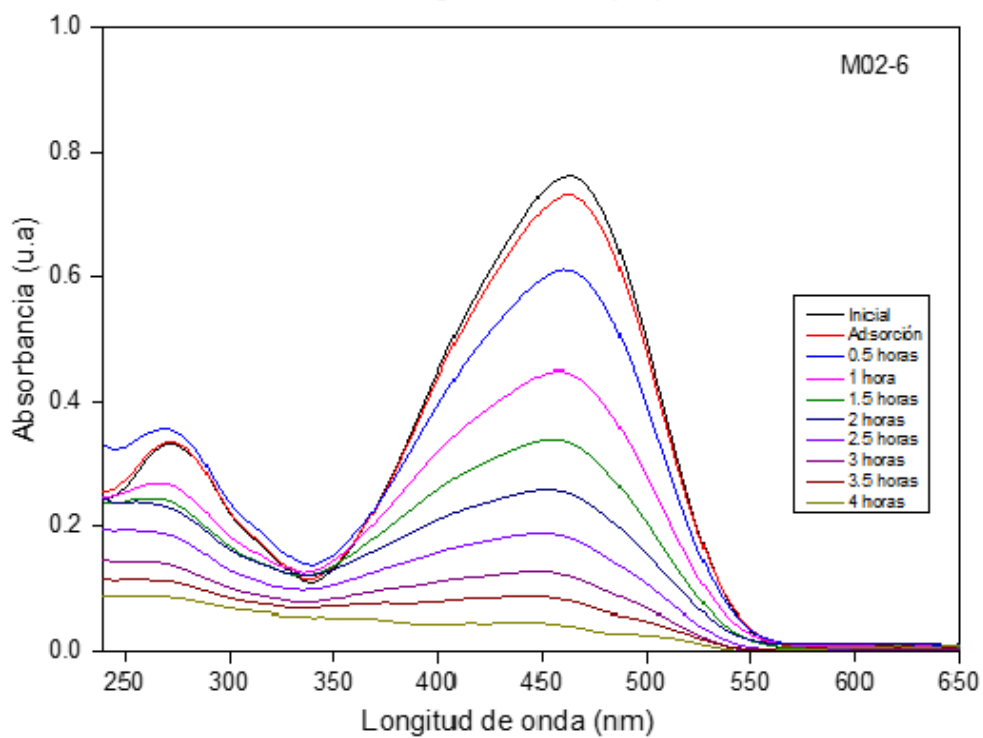
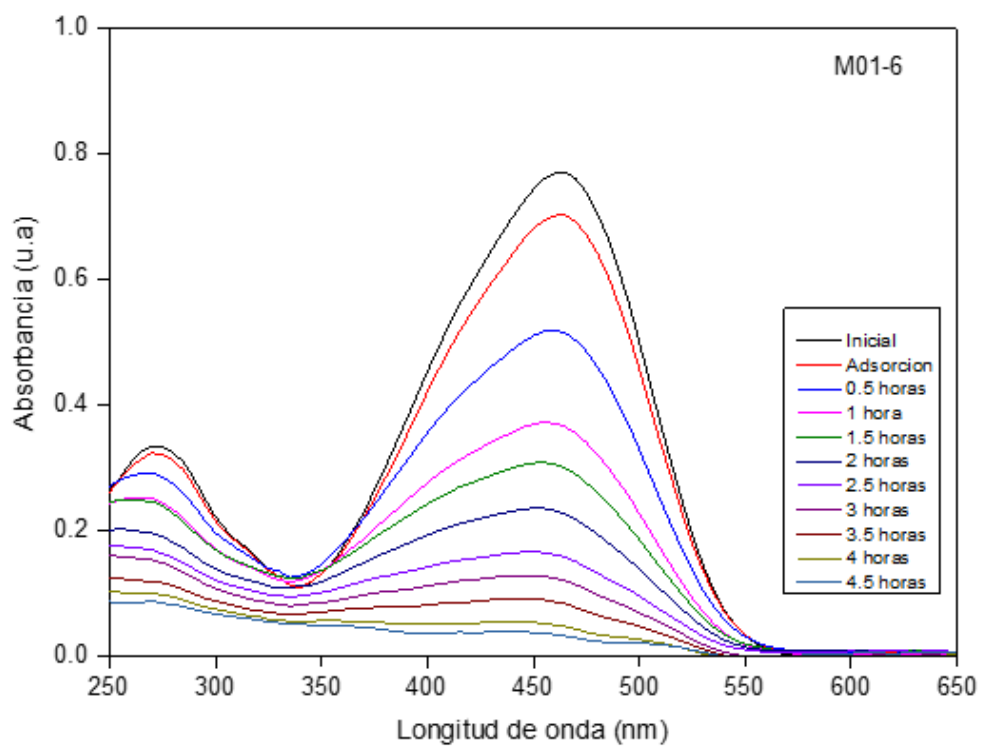


Figura 3.29 Espectros de absorción UV-Vis de M01-6 y M02-6.

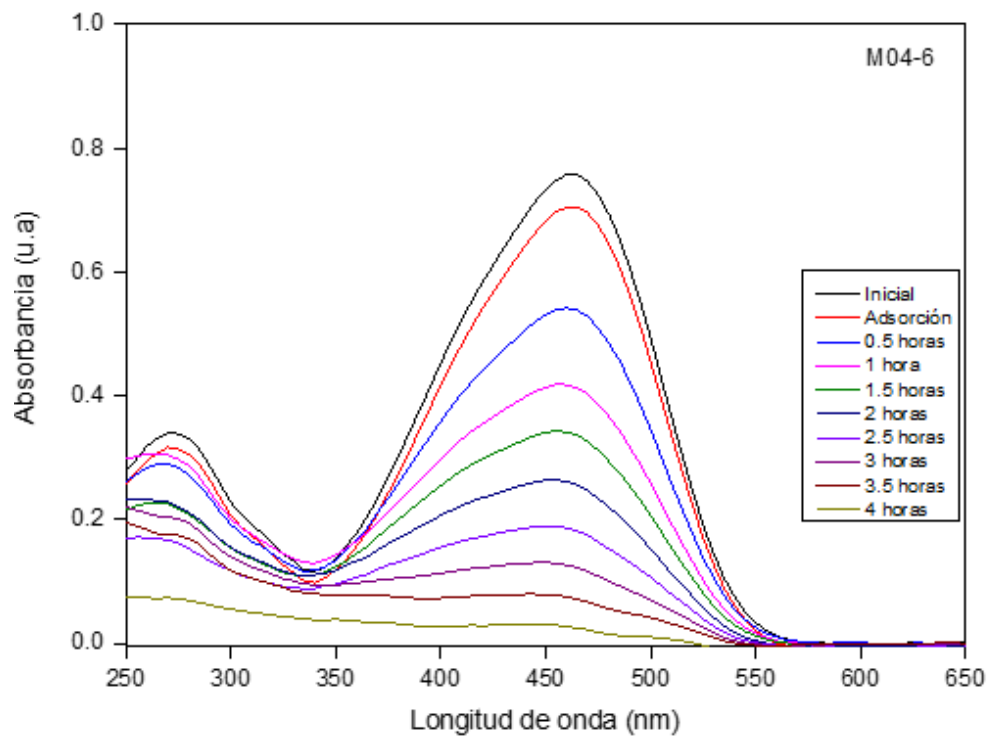
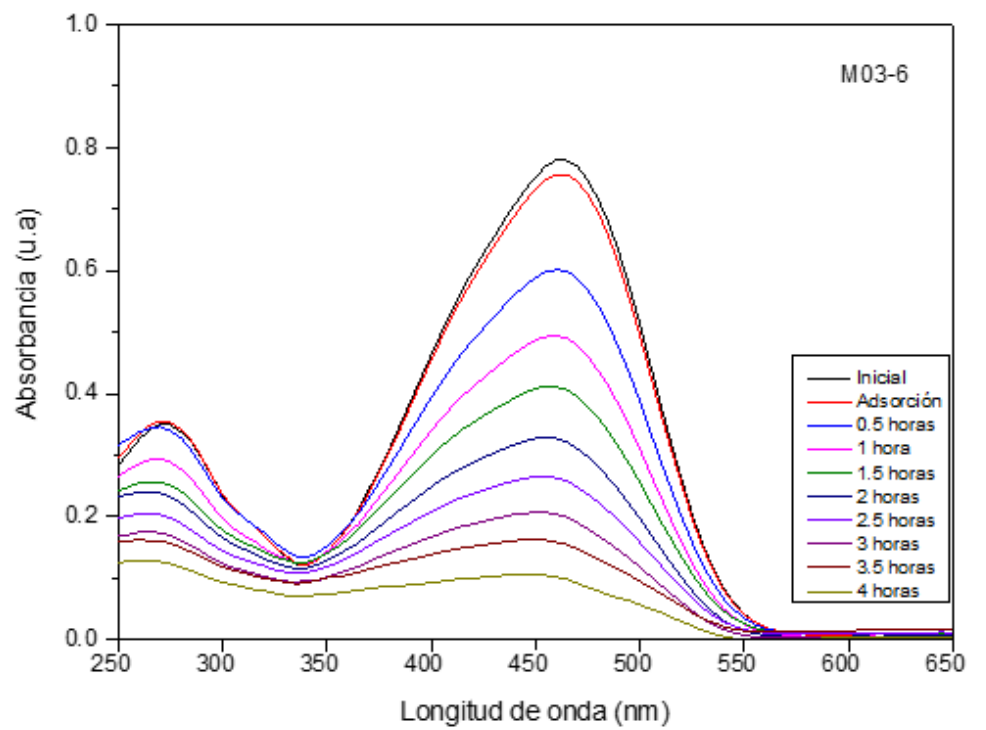


Figura 3.30 Espectros de absorción UV-Vis de M03-6 y M04-6.

En la *figura 3.31* se muestra el perfil comparativo de la eficiencia fotocatalítica de los materiales M01-6, M02-6, M03-6, M04-6. El M01-6 logró una degradación de 95.09%, el M02-6 presentó una degradación de 96.14%, y los materiales M03-6, M04-6 tuvieron una degradación de 88.47% y 97.99% respectivamente. La *figura 3.31* muestra claramente, para todos los materiales un mejor desempeño fotocatalítico cuando éstos son calcinados a 600°C.

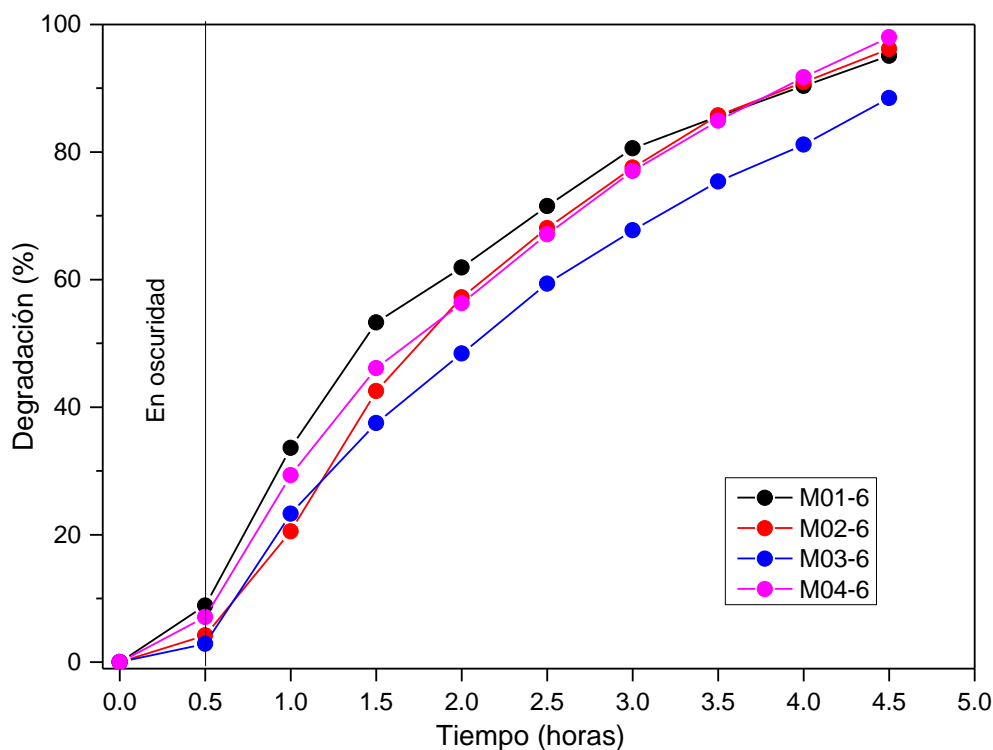


Figura 3.31 Eficiencia de degradación de los materiales M01-6, M02-6, M03-6 y M04-6.

La velocidad de degradación de naranja de metilo se muestra en la *figura 3.32*, en una gráfica de C/C_0 contra tiempo de exposición a luz ultravioleta.

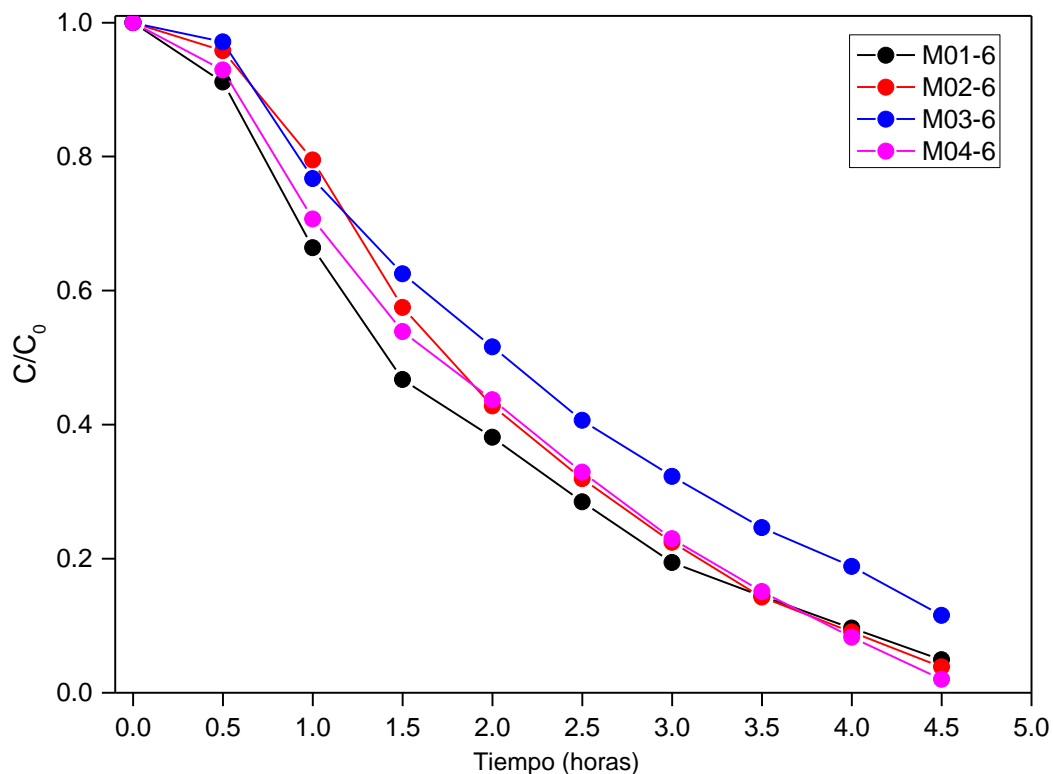


Figura 3.32 Velocidad de degradación del naranja de metilo en presencia de M01-6, M02-6, M03-6 y M04-6.

La constante de velocidad de degradación de naranja de metilo calculada para los materiales M01-6, M02-6, M03-6 y M04-6 fueron 0.6473hr^{-1} , 0.6970hr^{-1} , 0.4705 hr^{-1} , 0.7597 hr^{-1} . *Ver resumen en la tabla 2.*

Tabla 2. Degradación de naranja de metilo 10 ppm en presencia de M01-6, M02-6, M03-6 y M04-6.

Material	Eficiencia fotocatalítica (%)	Concentración final en ppm	Orden de reacción	Constante de degradación de NM (hr^{-1})
M01-6	95	0.511	1	0.6473
M02-6	96	0.386	1	0.6970
M03-6	88.5	0.115	1	0.4705
M04-6	98	0.020	1	0.7597

En la **figura 3.33** y **figura 3.34** se observa una comparativa de la eficiencia fotocatalítica de los catalizadores M01-5 contra M01-6 y M04-5 contra M04-6 respectivamente, en el cual se aprecia más claramente el efecto debido al incremento de la temperatura.

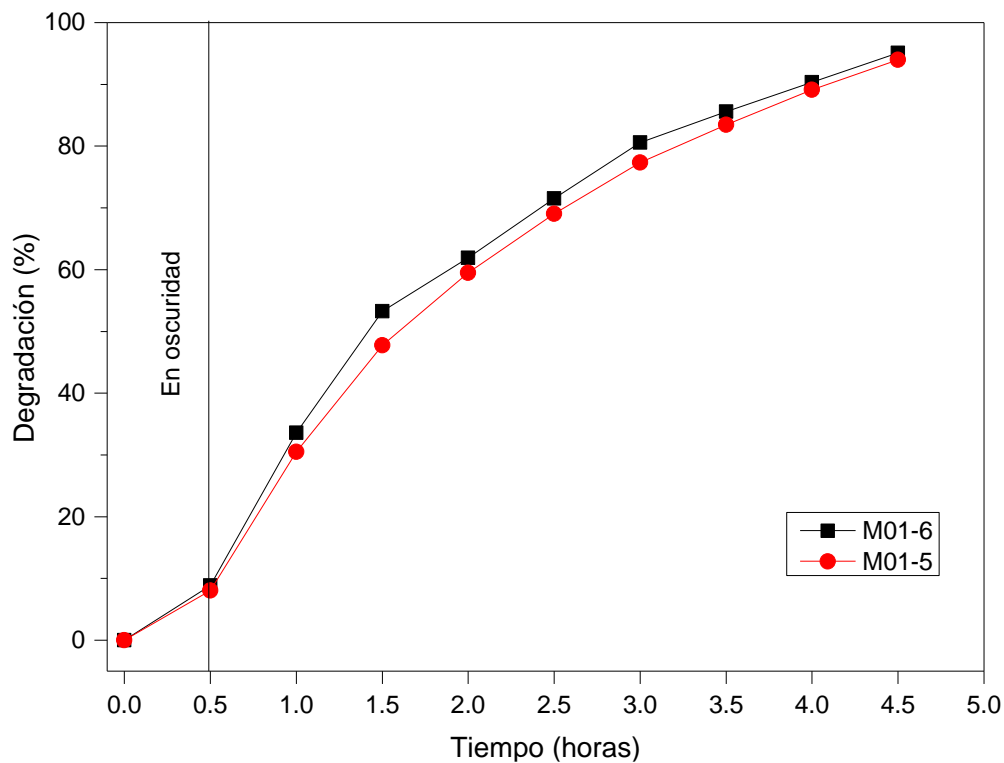


Figura 3.33 Comparativa de las eficiencias fotocatalíticas del TiO₂ puro al incrementar la temperatura de calcinado de 500°C a 600°C.

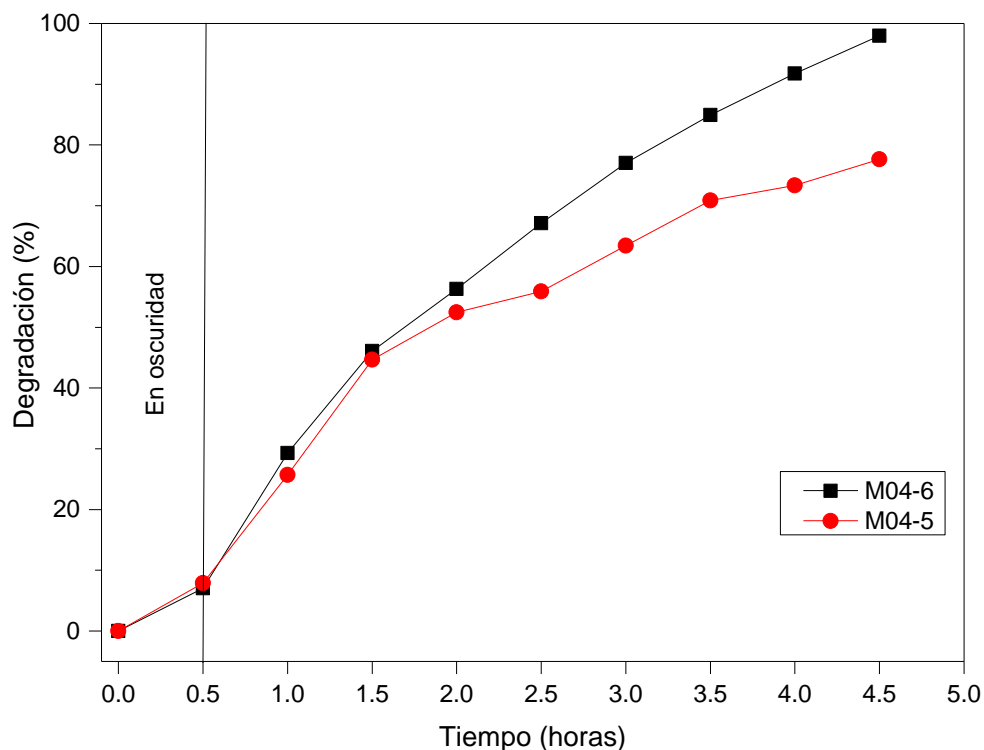


Figura 3.34 Comparativa de las eficiencias fotocatalíticas del TiO₂ modificado con 0.35% de boro y 0.35% de gadolinio al incrementar la temperatura de 500°C a 600°C.

De la serie de catalizadores preparados en este trabajo calcinados a 500°C y 600°C, el incremento de temperatura de calcinado en el TiO₂ puro incrementó la eficiencia fotocatalítica en un 1%, es decir, no se observa una diferencia significativa en el desempeño del catalizador, esto, podría estar indicando que a una temperatura de 500°C se ha obtenido ya un material cerámico inorgánico estable, que un incremento de temperatura ya no tiene ningún efecto en la estructura del catalizador. Los análisis térmicos indican que el proceso de deshidroxilación para este material se completa a 503°C lo cual confirma la hipótesis mencionada anteriormente.

La mayor diferencia observada en eficiencia fotocatalítica de la serie de catalizadores sintetizados fue en los catalizadores co-dopados con 0.35% peso de boro y 0.35% peso de gadolinio. La mejora del catalizador M04-6 respecto del catalizador M04-5 fue de 20.32%, la mejora de mayor valor observado. Tomando como base los análisis térmicos de este catalizador,

el proceso de deshidroxilación se observó a 468.35°C – 517.77°C, lo cual indica que a 500°C de temperatura aún no se ha formado un TiO₂ estable. Un incremento de temperatura favorecería la formación del TiO₂ y esto es observado claramente en la mejora de la actividad de 77.67% a 500 °C a 97.99% a 600°C.

Respecto a los catalizadores modificados con 0.35% peso de boro y co-dopado con 0.35% peso boro y 0.25% peso boro incrementaron sus eficiencias en un 14% y 3% respectivamente, al incrementar la temperatura de calcinado de 500° a 600°C. Ver resumen en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Efecto de la temperatura en la eficiencia fotocatalitica sintetizados con el incremento de temperatura de 500°C a 600°C.

Material	Mejora en la eficiencia fotocatalitica (%) al incrementar la temperatura de calcinado de 500°C a 600°C
TiO ₂	1%
0.35B-TiO ₂	14%
0.24Gd-0.35B-TiO ₂	3%
0.36Gd-0.35B-TiO ₂	20%

Con base a los datos de degradación obtenidos para los materiales calcinados a 600°C, es posible concluir que 600°C de temperatura permite obtener mejores resultados de eficiencia fotocatalitica respecto a 500°C para los catalizadores cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de luz ultravioleta.

3.2.7 Efecto del incremento a 2 % peso de la concentración de boro en la preparación de TiO₂.

A este punto se ha estudiado el efecto del incremento de la concentración de tierras raras en la titania sobre la eficiencia fotocatalítica, así como el efecto de la temperatura.

Con el fin de explorar un poco más el comportamiento de la modificación de la estructura de titanio, y efecto del incremento de la concentración de boro. Se preparó un catalizador adicional modificado con 2 % peso de boro y se calcinó a 600°C, el cual se ha determinado como la mejor temperatura, que permitió obtener mejor eficiencia en todos los catalizadores.

El incremento de la concentración de boro a 2 % mejoró notablemente el porcentaje de degradación de la solución de naranja de metilo 10 ppm. Ver *figura 3.35*. La eficiencia fotocatalítica del TiO₂ modificado con 2 % mejoró notablemente, logró una degradación de 99.5% de degradación después de 2 horas bajo la lámpara.

En las condiciones de síntesis adoptadas en este trabajo, el incremento de la concentración de boro de 0.35% a 2% peso es de aproximadamente 6 veces mayor, alcanzó la degradación del catalizador del 0.35 % de boro en la mitad del tiempo.

La metodología de síntesis propuesta en este trabajo permite la incorporación exitosa de dopantes en la estructura del dióxido de titanio.

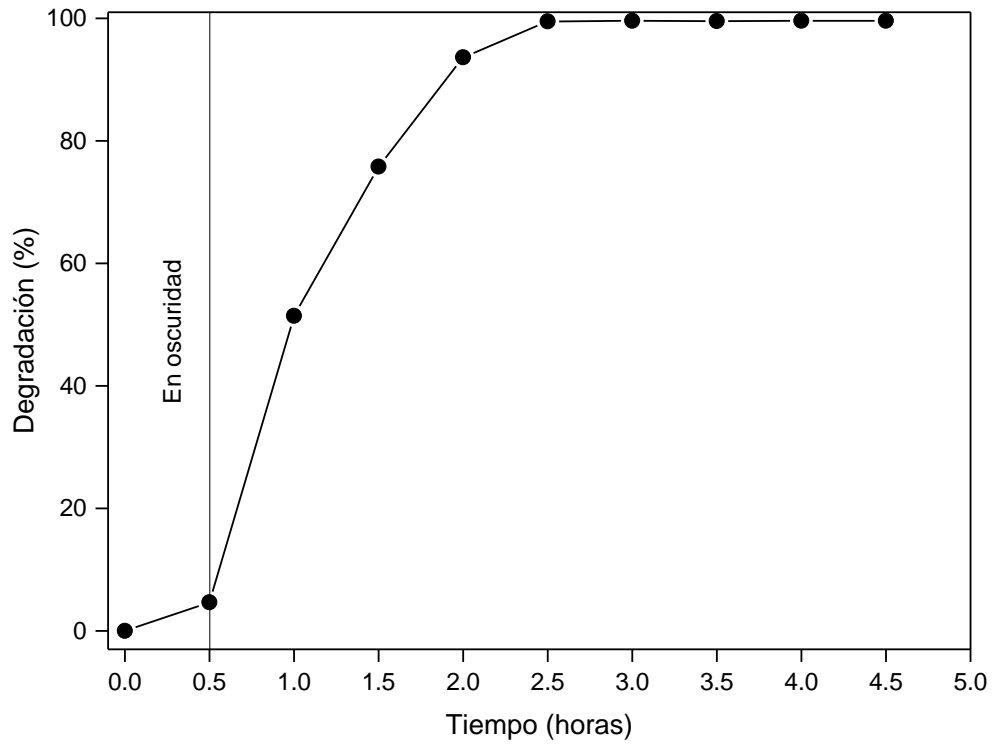


Figura 3.35 Eficiencia fotocatalítica de catalizador modificado con 2% peso de boro

3.3 Reflectancia difusa

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los todos catalizadores sintetizados y calcinados a 500°C se muestra en la **figura 3.36**. Los espectros de absorbancia del M01-5 y M02-5 son similares cuyas absorbancias aparecen a 406 y 408 nm respectivamente. Dicha absorción de luz es atribuida a la transición de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Resultados similares fueron observados por A. Zaleska y colaboradores (2008), ellos prepararon TiO₂ modificada con 0.5% peso de boro, en el espectro de reflectancia difusa no observaron ninguna diferencia en los valores de absorción de luz.

Por otro lado, la muestra M03-5, presentó un desplazamiento en la absorbancia hacia longitudes de onda de menor de energía, la aparición del inicio del espectro de absorción fue a 411 nm. J. Xu y colaboradores (2009) y N. Yan y colaboradores (2012) también observaron desplazamiento hacia longitudes de onda de menor energía de los catalizadores modificados con gadolinio y cerio, respectivamente.

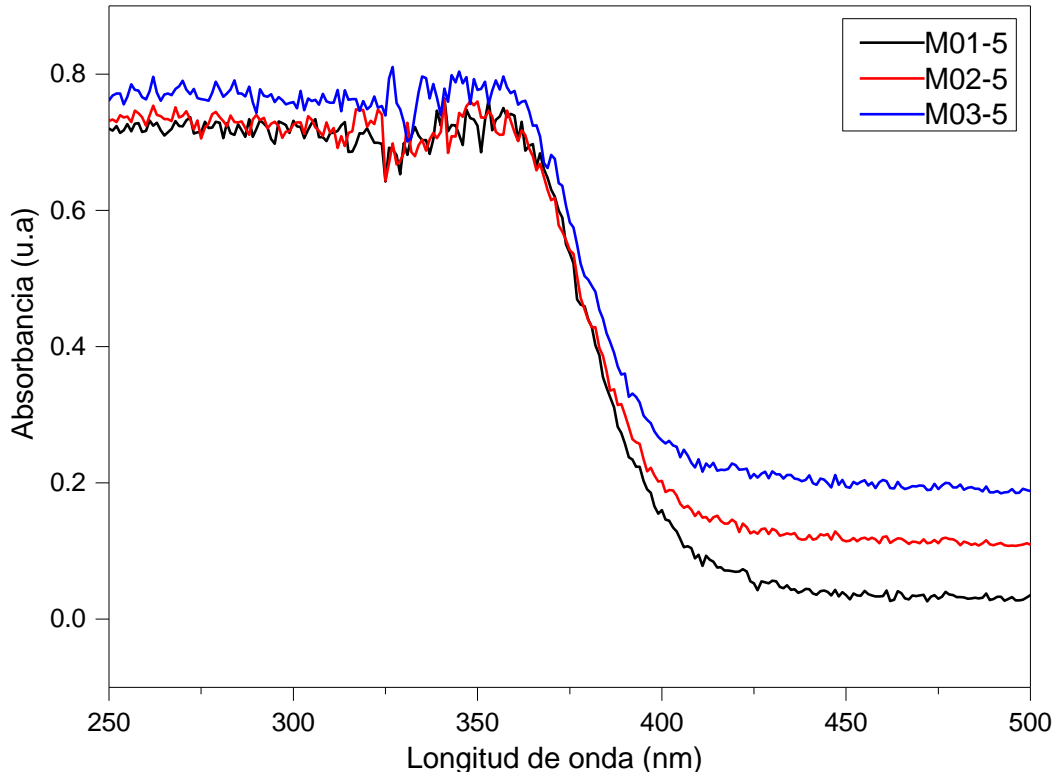


Figura 3.36 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores: M01-5, M02-5 y M03-5.

Se determinaron los valores de energía de banda prohibida E_g mediante el análisis gráfico. El método se basa en la aplicación de la función $F(r)$ y $h\nu$. El valor de E_g fue obtenido mediante la extrapolación de la pendiente hasta $X=0$ (R. López, 2011).

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

Donde:

R son datos de reflectancia a partir de los datos de reflectancia difusa UV-Vis.

La E_g se calculó para todos los catalizadores preparados mediante la extrapolación directa de la absorbancia. Como se puede ver en la **figura 3.37**, la energía de banda prohibida E_g medida para M01-5 fue 3.18 eV. La energía de banda prohibida para los catalizadores M02-5 y M03-5 fue de 3.17 eV y 3.16 eV respectivamente (**figura 3.38**). Los valores de energía de banda prohibida están acordes los gráficos de la **figura 3.36**

Los valores antes descritos están en correspondencia con los estudios que han reportado que la inclusión del boro no altera el valor de la energía de banda prohibida.

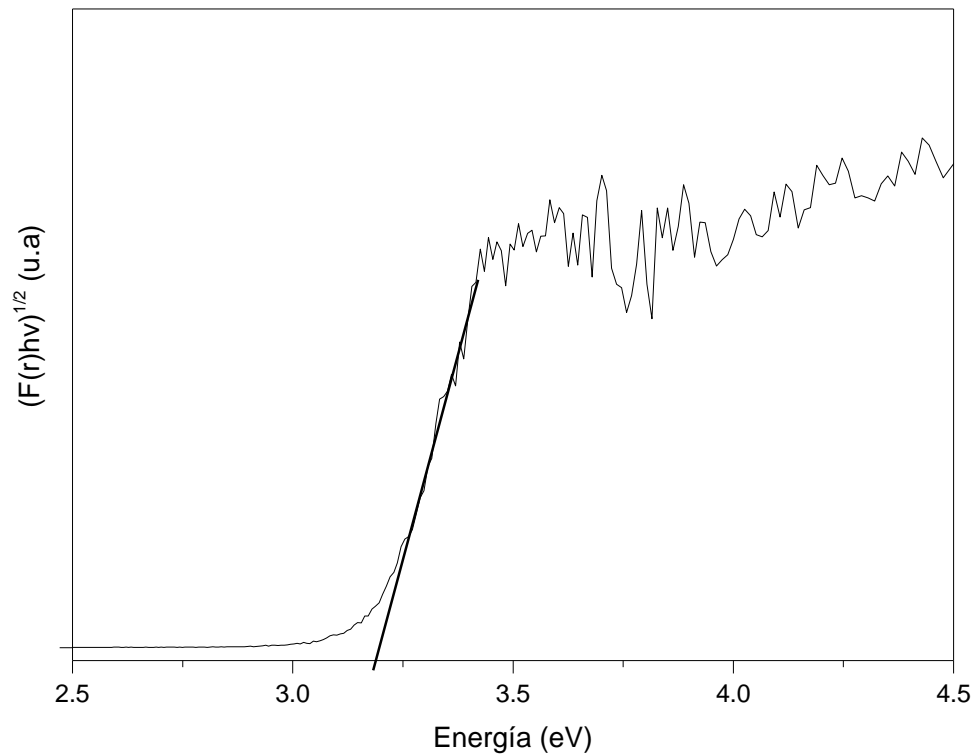


Figura 3.37 Representación gráfica de $F(r)$ versus energía del catalizador M01-5.

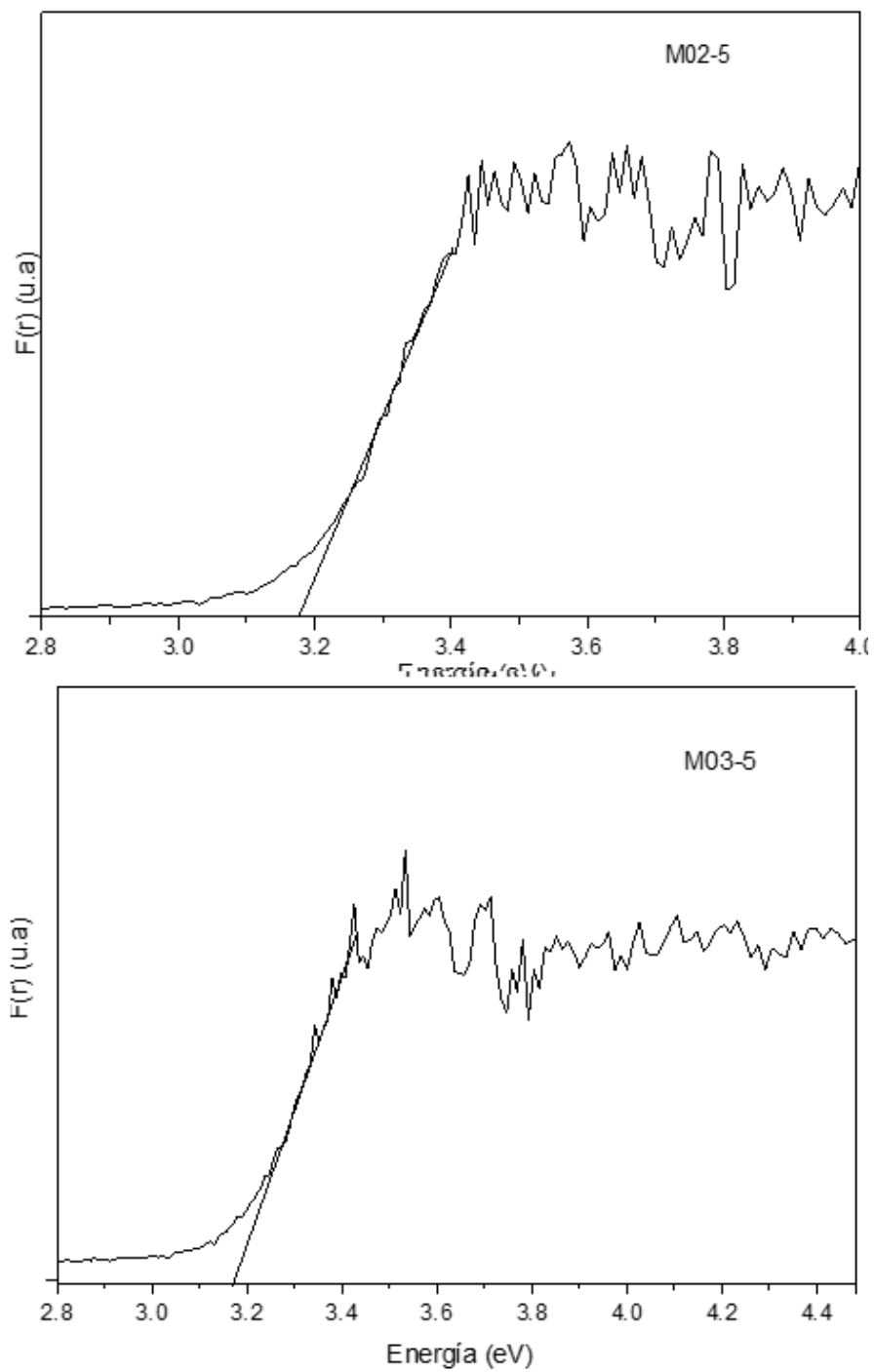


Figura 3.38 Representación gráfica de $F(r)$ versus energía del catalizador M02-5 y M03-5

3.4 FTIR

3.4.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) de catalizadores calcinados a 500°C.

En la *figura 3.39* se muestra el espectro IR de la muestra M01-5. La banda que aparece a bajas frecuencias entre 500 cm^{-1} - 680 cm^{-1} correspondiente a modos vibracionales del grupo funcional Ti-O-Ti, el cual puede ser formado durante la reacción de condensación en el proceso de síntesis (Juan Manuel Hernández Enríquez, 2013) (Yongfa zhu, 2000) (Anu K John, 2018). El hombro a 800 cm^{-1} es atribuida al grupo funcional Ti-OH (Yasser Ochoa, 2010).

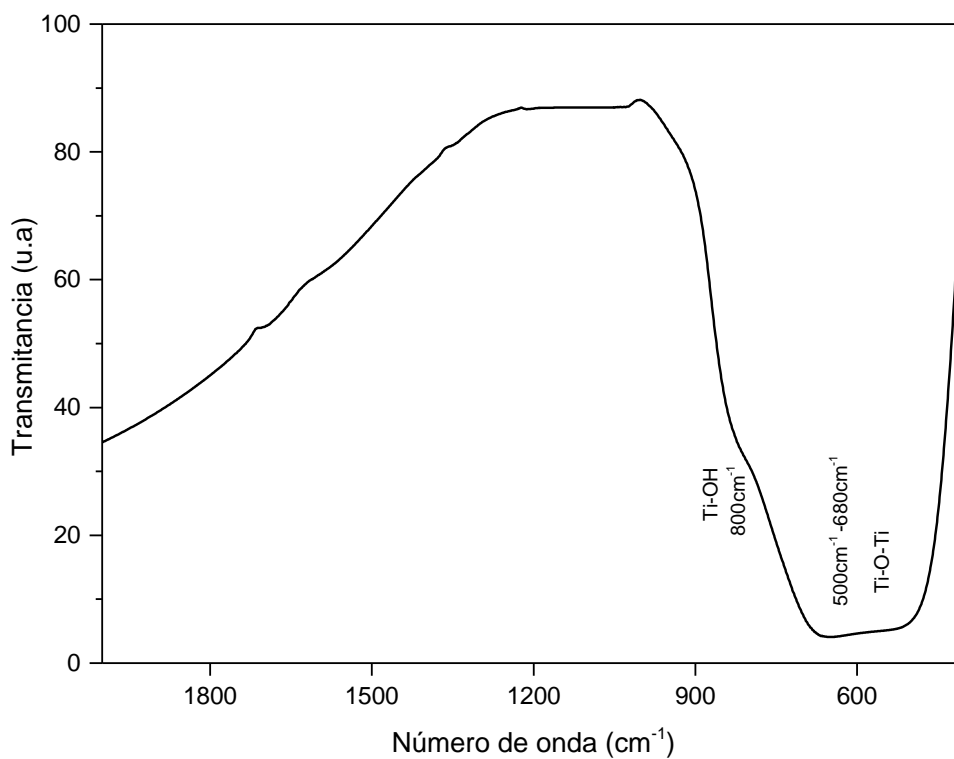


Figura 3.39 Espectro IR de la muestra M01-5.

En la **figura 3.40** se muestra el espectro IR de M02-5. La banda a 640 cm^{-1} corresponde a enlaces de Ti-O. Las señales a 1330 cm^{-1} y 1200 cm^{-1} son características de enlaces B-O (E. Pretsch, 1996) (Wenjie Zhang B. Y., 2012), bandas de muy baja intensidad localizadas alrededor de 1200 cm^{-1} se atribuye a enlaces B-O del B_2O_3 (Li Liang, 2013). Las señales características del boro en la muestra M02-5 son pequeñas debido a la presencia en bajas concentraciones de estos enlaces, el estudio en el presente trabajo está enfocado a la evaluación del efecto del boro a bajas concentraciones (0.35%) en las propiedades de la titania. El espectro confirmó la presencia de boro en el catalizador sintetizado por el método sol-gel, y de acuerdo con lo esperado está presente en bajas proporciones en relación a la proporción de enlaces Ti-O.

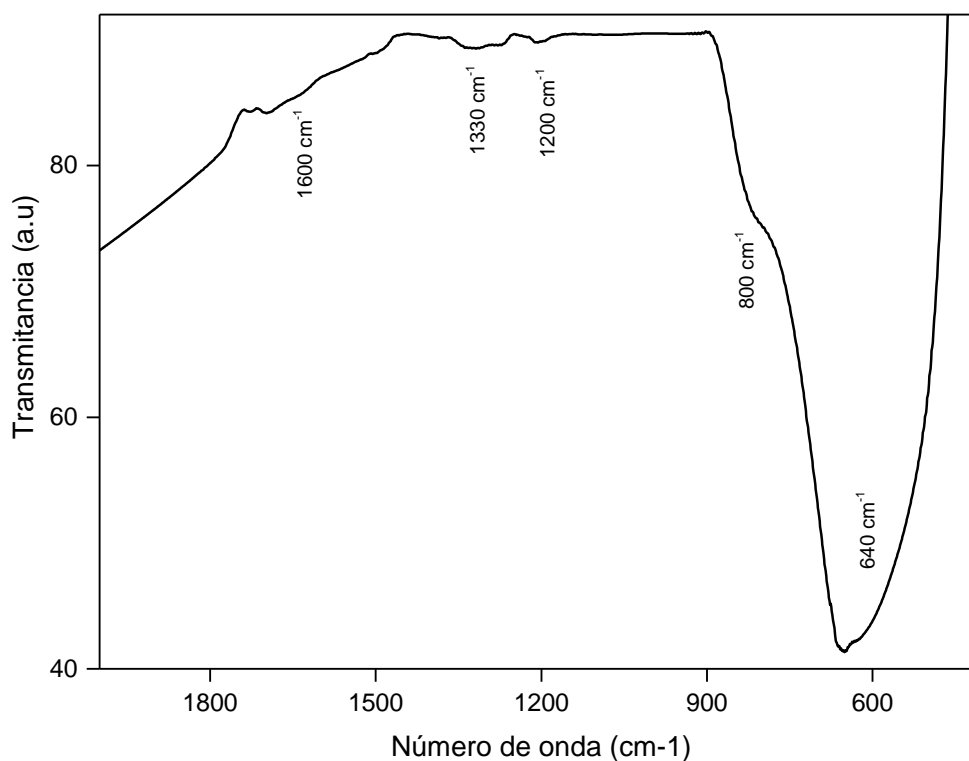


Figura 3.40 Espectro IR de la muestra M02-5.

Los espectros IR de la muestra M03-5 y M04-5 se muestran en la **figura 3.41**, son similares a la muestra M02-5 debido a que tienen el mismo contenido de boro. Una banda ancha y definida a 600 cm^{-1} es característica de los enlaces Ti -O. Se observan las mismas señales alrededor de 1330 cm^{-1} y 1395 cm^{-1} los cuales corresponden a señales B - O.

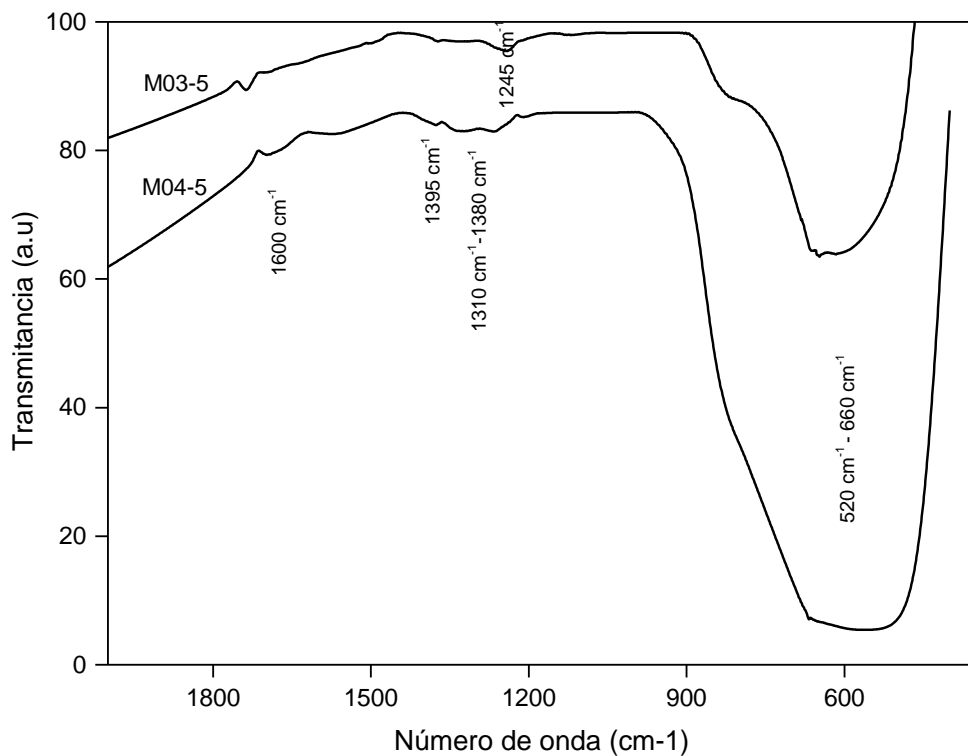


Figura 3.41 Espectro IR de la muestra M03-5 y M04-5.

3.4.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) de catalizadores calcinados a 600°C.

En la *figura 3.42* se muestra el espectro IR de la muestra M01-6 y M02-6. La banda intensa en el intervalo $520\text{ cm}^{-1} - 640\text{ cm}^{-1}$ como se ha discutido para los materiales a 500°C en ambas muestras corresponde a enlaces Ti-O (Anu K John, 2018) (Juan Manuel Hernández Enríquez, 2013) (Yongfa zhu, 2000). En la muestra M01-6 únicamente se observa las señales correspondientes a enlaces Ti-O puesto que se trata de TiO_2 puro. La muestra M02-6 presentó una señal a 1250 cm^{-1} puede ser atribuido a enlaces B-O en B_2O_3 , la señal 1400 cm^{-1} corresponde a enlaces de B-O atribuido a enlaces en Ti - O - B (Wenjie Zhang B. Y., 2012).

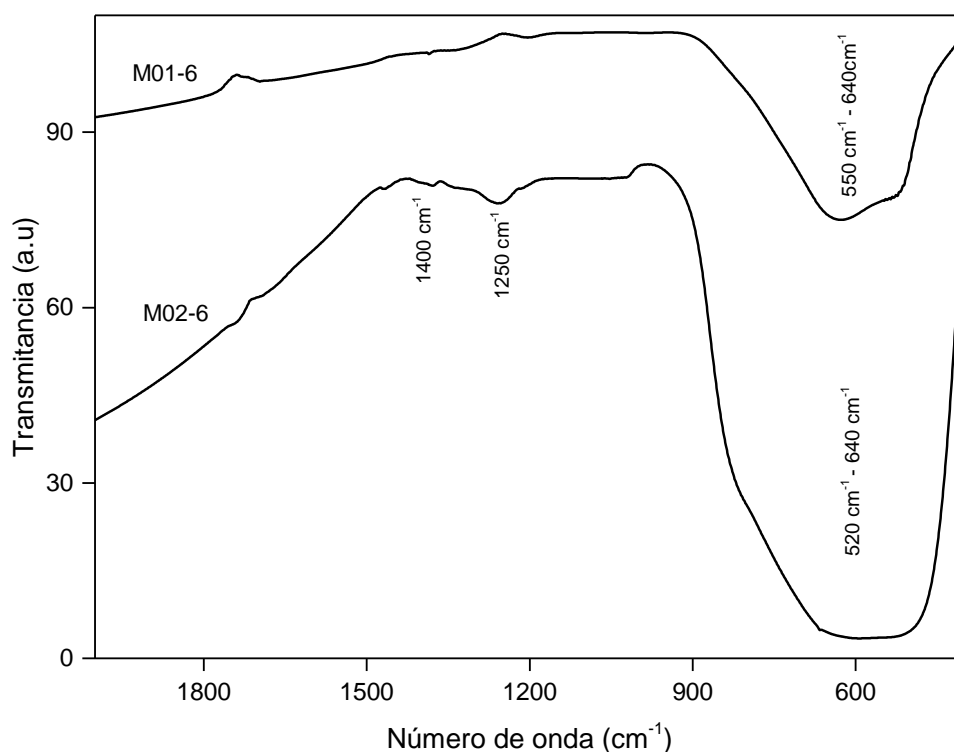


Figura 3.42 Espectro IR de la muestra M01-6 y M02-6.

En la *figura 3.43* se muestra el espectro IR de M03-6 y M04-6. En ella se observan nuevamente la banda a bajas frecuencias correspondiente a los enlaces Ti-O. Presentaron pequeñas señales a 1200 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} y 1270 cm^{-1} característicos de enlaces B-O, mismos que ya han sido observados en las muestras modificadas analizadas previamente.

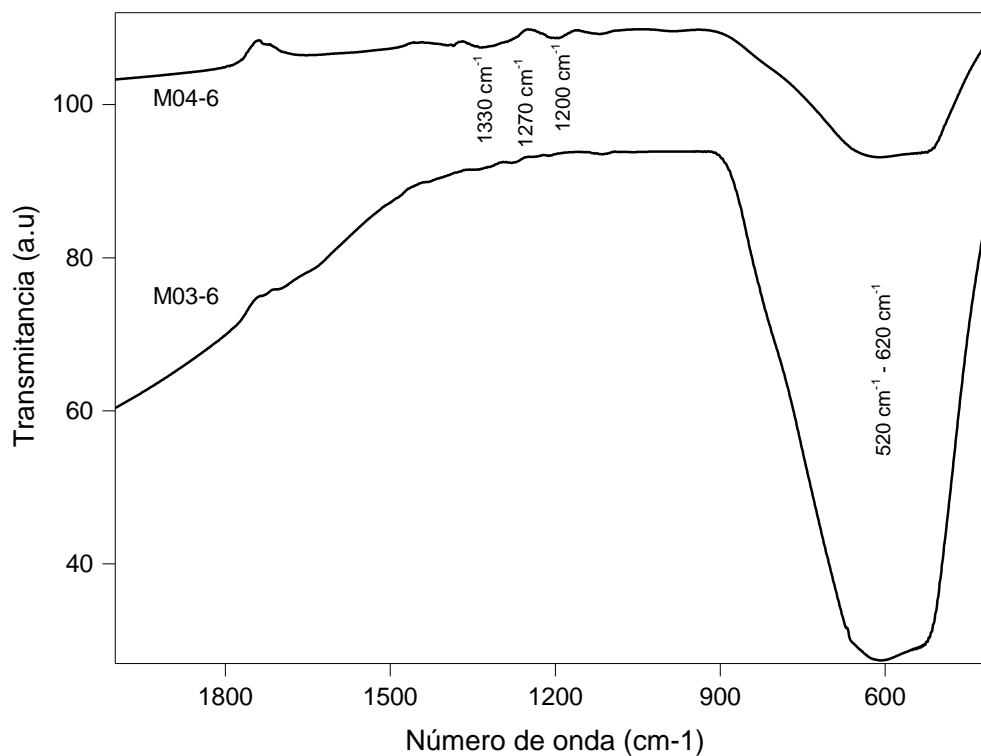


Figura 3.43 Espectro IR de la muestra M03-6 y M04-6.

En la *figura 3.44* se muestra el espectro IR de la muestra M05-6. El incremento de la concentración de boro en la muestra de 0.35% peso a un 2% peso se reflejó en la intensidad de las señales de enlaces B-O, cuando el boro se encuentra en bajas concentraciones se presentaron varias señales pequeñas en el intervalo de 1310 cm^{-1} a 1380 cm^{-1} y 1200 cm^{-1} , cuando la concentración de boro es 2% en peso se presentó una señal intensa a 1400 cm^{-1} atribuido a enlaces Ti-O-B (Li Liang, 2013) (Wenjie Zhang B. Y., 2012). El espectro IR permite inferir que

en la muestra M05-6 la relación de enlaces B-O / Ti-O es mayor respecto a las muestras con 0.35% peso de boro. Estos resultados indican que con el método de síntesis adoptado en el presente trabajo permite incorporar dopantes en diferentes concentraciones.

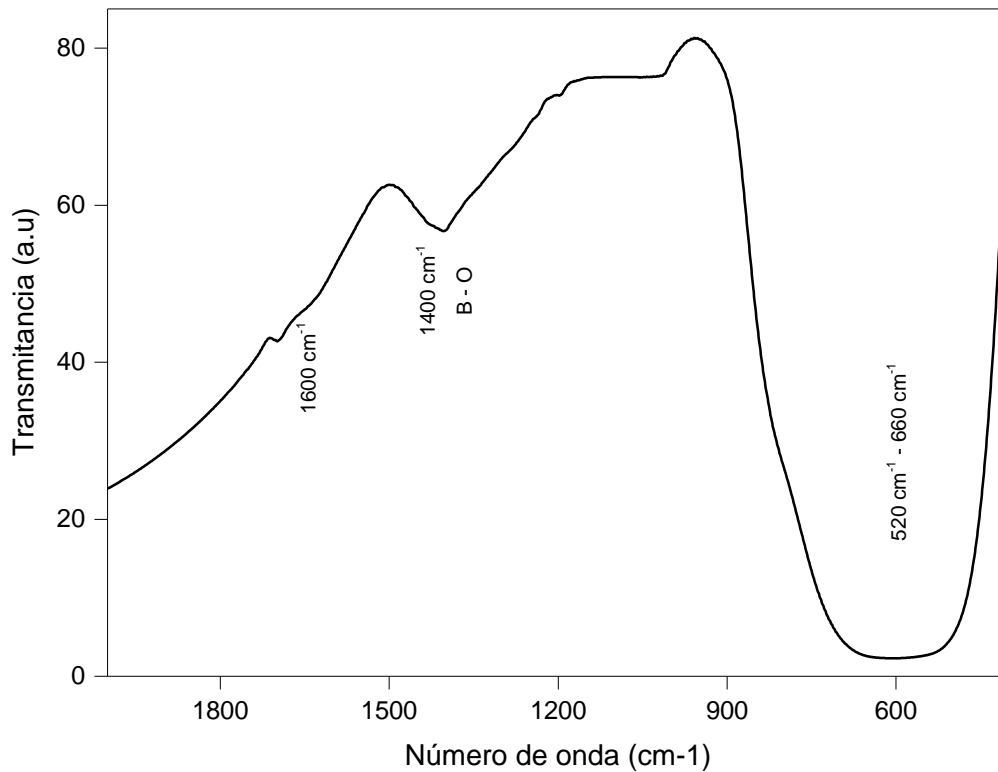


Figura 3.44 Espectro IR de la muestra M05-6

4. CONCLUSIONES

La introducción del boro en el dióxido de titanio no tiene un efecto sobresaliente sobre las propiedades térmicas del óxido de titanio, los termogramas indican que las pérdidas de peso para el dióxido de titanio puro y dopado con boro y co dopado con boro gadolinio se mantienen en un mismo rango de cambios, no obstante, la introducción de los dopantes causa un ligero incremento en la temperatura de la cristalización del hidróxido.

La decoloración del naranja de metilo con el dióxido de titanio puro calcinado a 500°C fue del 94% y se incrementa a 95% cuando el material se calcina a 600°C lo cual indica que la temperatura de calcinación no tiene un efecto relevante sobre la fotoactividad, sin embargo, con el material dopados con 0.35% peso de boro, la decoloración pasa de 82% a 96% al calcinar de 500 a 600°C., en el caso del material dopado con 0.35% de boro y 0.35% de gadolinio la decoloración se incrementó de 77 a 98%

Los resultados de espectroscopia de reflectancia difusa muestran que la introducción del boro no promueve un cambio apreciable en la capacidad de absorción de luz ultravioleta ya que el TiO₂ muestra fuerte absorción alrededor de 406 nm mientras los dopados con 0.35% de boro a 408 nm y el co-dopado 0.35% de boro-0.25% de gadolinio se activa con luz a 411 nm.

Con el análisis por espectroscopía IR se pudo estudiar los grupos funcionales de todos los catalizadores preparador por el método sol-gel, se averiguo que el método adoptado permite preparar materiales modificados con diferentes concentraciones.

La cinética de la reacción observada con todos los materiales sigue tendencia de pseudo primer orden lo cual corrobora lo reportado en la literatura para estos tipos de reacciones. El mejor fotocatalizador fue el co-dopado con 0.35% peso de gadolinio y 0.35% peso de boro, el cual alcanza 98% de decoloración en 4 horas contra 95% peso del dióxido de titanio puro. El incremento en el contenido de boro del 0.35% peso al 2 % peso mejora la fotoactividad del material promoviendo la decoloración del naranja de metilo en 2.5 h

5. BIBLIOGRAFÍA

- Adriana Zaleska, J. W. (2008). Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under UV and visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 92–100.
- Amir Dehghanghadikolaei, J. A. (2018). Sol-gel process applications: A mini-review. *Proceedings of the Nature Research Society*.
- Amit Kumar, N. Y. (2015). Sol-Gel Derived Nanomaterials and It's Applications: A Review. *Res. J. Chem. Sci*, 98-105.
- Anu K John, S. P. (2018). Influence of solvent and pH on the synthesis of visible light active titanium dioxide nano Particles,. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*.
- Ashish Gautam, A. K. (2013). Photodegradation of Organic Dyes Based on Anatase and Rutile. *The Royal Society of Chemistry*, 1-3.
- C. Jeffrey Brinker, G. W. (1990). Sol gel science: The Physics and Chemistry of sol-gel Processing. *Academia Press, INC*.
- Chih-Chieh Chan, C.-C. C.-C.-K. (2009). Photocatalytic activities of Pd-loaded mesoporous TiO₂ thin films. *Chemical Engineering Journal*, 492–497.
- Claudia Patricia Betancur Henao, V. H. (2016). Nanoparticles for antibacterial materials and titanium dioxide applications. *Revista Cubana de Investigaciones Biomédicas*.
- D. Mendoza Anaya, P. S.-C.-H. (2004). Caracterización microestructural y morfología de TiO₂ para aplicaciones termoluminiscentes. *Rev. Mex. Fís*, 12–16.
- D.H Quiñones, A. R. (2014). Boron doped TiO₂ catalysts for photocatalytic ozonation of aqueous mixtures of common pesticides: Diuron, o-phenylphenol, MCPA and terbutylazine. *Applied Catalysis B: Environmental*.
- E. Grabowska, A. Z. (2009). Boron-doped TiO₂:. *Procedia Chemistry*, 1553–1559.
- E. Pretsch, T. C. (1996). *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*. Madrid España: Alhambra Longman.
- Esposito, S. (2019). “Traditional” Sol-Gel Chemistry as a Powerful Tool for the Preparation of Supported Metal and Metal Oxide Catalysts. *Materials*, 668.

- Huaqing Xie, Q. Z. (2002). Thermal analysis on nanosized TiO₂ prepared by hidrolisis. *Thermochimica Acta*, 45-48.
- Jingjing Xu, Y. A. (2009). Synthesis of Gd-doped TiO₂ nanoparticles under mild condition and their photocatalytic activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 334, 107–111.
- Juan Manuel Hernández Enríquez, L. A. (2013). Synthesis of Solid Acid Catalysts Based on TiO₂-SO₂- and Pt/TiO₂-SO₄- Applied in n-Hexane Isomerization. *Open Journal of Metal*, 34-44.
- L. J. Alemany, M. A.-J. (2000). Morphological and Structural Characterization of a Titanium Dioxide System. *materials characterization*, 271–275.
- Leda Maria Saragiotto Colpini, H. J. (2008). Discoloration and degradation of textile dye aqueous solutions with titanium oxide catalysts obtained by the solegel Method. *Dyes and Pigments*, 525-529.
- Li Liang, Y. Y. (2013). A direct synthesis of B-doped TiO₂ and its photocatalytic performance on degradation of RhB. *Applied Surface Science*, 36– 40.
- Ling Wu, J. C. (2004). Preparation of a highly active nanocrystalline TiO₂ photocatalyst from titanium oxo cluster precursor. *Journal of Solid State Chemistry*, 2584–2590.
- Luis M. Carballo S, H. M. (2001). Estudio de los procesos sol-gel para la obtención de un aglutinante apropiado para el peletizado de alúmina. *Revista Ingeniería e Investigación*.
- M. Mahalakshmi, B. A. (2007). Preparation, characterization and photocatalytic activity of Gd³⁺ doped TiO₂. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 3277–3285.
- Marchi, M. C. (2001). *Estudio de la transición sol-gel y de la estructura de geles de titania con sondas fotofísicas*. buenos aires: Facultad de ciencias exactas y naturales, Universidad de buenos aires.
- Morgade, C. I. (2015). *Estudio de las propiedades del TiO₂ modificado con soporte de reacciones catalíticas*. Bahia blanca: Universidad Nacional de Sur.
- Morgade, C. I. (2015). *Estudio de las propiedades del TiO₂ modificado con soporte de reacciones catalíticas (Tesis doctoral)*. Bahia blanca: Universidad Nacional de Sur.

- Ningning Yan, Z. Z. (2012). Preparation and properties of ce-doped TiO₂ photocatalyst. *Materials Research Bulletin*, 1869–1873.
- Osorio Velázquez Rosa Selene, R. C.-G.-A. (2017). Evaluación fotocatalítica del TiO₂ impregnado con B en la degradación de colorantes: Maxilon Blue y Rojo Congo. *Revista de operaciones tecnologicas*, 21-26.
- Qiaorong Sheng, S. Y. (2006). Synthesis of mesoporous titania with high photocatalytic activity by nanocrystalline particle assembly,. *Microporous and Mesoporous Materials*, 177–184.
- R. E. Contreras-Bermúdez, R. G.-A.-R.-V.-H.-V.-C. (2009). Degradación fotocatalítica de azul de metileno en aguas residuales utilizando TiO₂ como catalizador. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 86-91.
- R. López, R. G.-R. (2011). Photophysical and photocatalytic properties of TiO₂-Cr sol-gel prepared semiconductors. *Catalysis Today*, 159–165.
- Ramírez Llamas, L. A. (2015). *Adsorción del naranja de metilo en solución acuosa sobre hidróxidos dobles laminares*.
- Rodrigo Pereira Cavalcantea, R. F. (2014). Synthesis and characterization of B-doped TiO₂ and their performance for the degradation of metoprolol. *Catalysis Today*.
- Sajjadi Seyed Pooyan. (2005). Sol-gel process and its application in Nanotechnology. *Journal of Polymer Engineering and Technology*, 38-41.
- Shipeng Qiu, S. J. (2006). Synthesis, processing and characterization of nanocrystalline titanium dioxide. *Materials Science and Engineering*, 327–332.
- Ting Ke Tseng, Y. S. (2010). A Review of Photocatalysts Prepared by Sol-Gel Method for VOCs Removal. *Int. J. Mol. Sci.*, 2336-2361.
- Ullattil, S. y. (2017). Síntesis Sol-Gel de Dióxido de Titanio. *Materiales Sol-Gel para Energía, Medio Ambiente y Aplicaciones Electrónicas* , 271–283.
- V. Gombac, L. D. (2007). TiO₂ nanopowders doped with boron and nitrogen for photocatalytic applications. *Chemical Physics*, 111–123.
- W. Y. Zhou, Q. Y. (2007). Enhancement of TiO₂ photocatalytic activity Enhancement of TiO₂ photocatalytic activity by Gd³⁺ doping. *Advances in Applied Ceramics*, 223.

- Wenjie Zhang, B. Y. (2012). Effects of Calcination Temperature on Preparation of Boron-Doped TiO₂ by Sol-Gel Method. *International Journal of Photoenergy*, 1-8.
- Wenjie Zhang, Y. L. (2017). Effects of indium doping on properties of xIn-0.1%Gd-TiO₂ photocatalyst synthesized by sol-gel method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 45–51.
- Y. Zarazua-Aguilar, S. P.-C.-O.-V. (2017). Influencia de la irradiación microondas/ultrasonido en la síntesis sol-gel de nanopartículas de dióxido de titanio para su aplicación en fotocatalisis. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 899-909.
- Yasser Ochoa, Y. O. (2010). Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 29-40.
- Yongfa zhu, l. z. (2000). The synthesis of nanosized TiO₂ powder using a sol-gel method with TiCl₄ as a precursor. *journal of materials science*, 4049 – 4054.
- Zhou, W. Y. (2007). Enhancement of TiO₂ photocatalytic activity by Gd³⁺doping. *Advances in Applied Ceramics*, 222–225.