

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO
COMO FOTOCATALIZADOR POR EL MÉTODO DE PECHINI PARA USO EN REACTOR SOLAR
(CPC)**

**DIANA MARCELA MEJÍA ABAD
LUIS FELIPE PEREZ MACHADO**

**DIRECTOR
HOOVER ALBEIRO VALENCIA SANCHEZ**

GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN FOTOCATALISIS Y ESTADO SÓLIDO (GIFES)

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE TECNOLOGÍAS
QUIMICA INDUSTRIAL
PEREIRA
MAYO 2014**

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO
COMO FOTOCATALIZADOR POR EL MÉTODO DE PECHINI PARA USO EN REACTOR SOLAR
(CPC)**

**DIANA MARCELA MEJÍA ABAD
LUIS FELIPE PEREZ MACHADO**

**TRABAJO DE GRADO
Requisito final para optar al título de Químico Industrial**

DIRECTOR

HOOVER ALBEIRO VALENCIA SANCHEZ

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE TECNOLOGÍAS
QUIMICA INDUSTRIAL
2014**

NOTA DE ACEPTACIÓN DEL TRABAJO DE GRADO:

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE OXIDO DE TITANIO DOPADO CON NITROGENO
COMO FOTOCATALIZADOR POR EL METODO DE PECHINI PARA USO EN REACTOR SOLAR
(CPC)**

Presentado por
DIANA MARCELA MEJÍA ABAD
LUIS FELIPE PEREZ MACHADO

Los suscritos, director y jurados del presente trabajo de grado, una vez realizada la versión escrita y presenciado la sustentación oral, decidimos otorgar:

La nota de _____

Con la connotación de _____

Para constancia firmamos en la ciudad de Pereira hoy:

Director:
Hoover Albeiro Valencia Sánchez

Jurado: _____

"La ciencia la hacen personas, donde sea, en una buhardilla, cuando tienen el genio investigador, y no los laboratorios, por ricos que se construyan y se doten."

Marie Curie.

DEDICATORIA

A mis padres, que son mi apoyo, mi fuerza y mi voluntad para seguir adelante.

Todo se los debo a ellos, y este trabajo les pertenece.

Luis Felipe Pérez Machado

Con todo mi cariño y amor dedico este trabajo a las personas que hicieron todo en la vida para que yo pudiera lograr mis sueños, mis padres, por motivarme y darme la mano cuando lo necesitaba, a ustedes por siempre mi corazón y mi agradecimiento...

A ti por tu paciencia y tu comprensión, por brindarme siempre tu tiempo para que yo pudiera cumplir este sueño. A tu bondad y a tu cariño, gracias por estar siempre presente...

Diana Marcela Mejía Abad

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a nuestros padres por su dedicación y apoyo constante durante tantos años. Sin ellos nada de esto habría sido posible.

Agradecemos a la Universidad Tecnológica de Pereira, por brindarnos más que un claustro un segundo hogar.

Agradecemos a la Vicerrectoría de Investigaciones, Innovación y Extensión de la Universidad Tecnológica de Pereira por el apoyo económico posible que hizo posible la exitosa culminación del trabajo de grado “OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE OXIDO DE TITANIO DOPADO CON NITROGENO COMO FOTOCATLIZADOR POR EL METODO DE PECHINI PARA USO EN REACTOR SOLAR (CPC)”, Código “E9-13-2”.

Agradecemos al Grupo de Investigación de Fotocatálisis y Estado Sólido (GIFES) de la Universidad Tecnológica de Pereira por permitirnos llevar a cabo esta investigación y hacernos parte de su equipo investigativo.

Agradecemos a nuestro director de trabajo de grado candidato a doctor Hoover Albeiro Valencia Sánchez por confiar en nosotros para la realización de este proyecto, por su paciencia y buenos consejos, por siempre tener una palabra de aliento y sobre todo por mostrarnos el camino de la investigación.

Agradecemos a la Universidad Autónoma de México y a la Universidad de Sao Paulo por permitirnos acceder a sus equipos más sofisticados en aras de la investigación.

Agradecemos a la profesora Yenny Patricia Ávila Torres por su apoyo en la realización de este trabajo.

Por último, agradecemos a nuestros profesores por brindarnos sus conocimientos además de formarnos más que como químicos industriales, como personas íntegras; a nuestros compañeros por los consejos, las risas, el apoyo y la compañía diaria que nos dieron durante todos estos años; y a la Escuela de Química por ser el crisol donde todo esto fue posible.

TABLA DE CONTENIDO

INDICE DE FIGURAS	11
INDICE DE TABLAS	13
INDICE DE GRÁFICOS	15
ABREVIATURAS	17
GLOSARIO	18
RESUMEN	19
ABSTRACT	20
1. INTRODUCCIÓN	21
2. OBJETIVOS	23
2.1 OBJETIVO GENERAL	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
3. ANTECEDENTES	24
3.1 SURGIMIENTO DEL PROBLEMA.....	24
3.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA.....	24
3.3 JUSTIFICACIÓN DEL PROBLEMA	25
4. MARCO TEÓRICO	26
4.1 ESTRUCTURAS CRISTALINAS.....	26
4.2 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS SEMICONDUCTORES	27
4.3 CATÁLISIS.....	27
4.3.1 CATÁLISIS HETEROGENEA	27
4.3.2 CATALIZADOR.....	27
4.3.3 COMPONENTES DE UN CATALIZADOR.....	27
4.4 MECANISMO GENERAL DE CATÁLISIS	29
4.5 FOTOCATÁLISIS	30
4.6 ESTRUCTURA DE BANDAS	31
4.7 ESTADOS LOCALIZADOS POR IMPUREZAS Y VACANCIAS	32
4.8 ETAPAS DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	33
4.9 CINÉTICA DE LA REACCIÓN.....	35
4.10 MÉTODO DE PECHINI	37

4.11 COLORANTE	38
4.12 VERDE DE MALAQUITA	39
4.13 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS	40
4.13.1 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA.....	40
4.13.2 ESPECTROSCOPÍA ULTRA VIOLETA – VISIBLE (UV-VIS).....	41
4.13.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	41
4.13.4 ESPECTROSCOPÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-VIS CON ESFERA DE INTEGRACIÓN (DRS).....	43
4.13.5 BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET)	44
4.13.6 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	44
4.14 LÍMITE DE DETECCIÓN	45
4.15 LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN.....	46
4.16 GENERAL STRUCTURE ANALYSIS SYSTEM (GSAS).....	46
4.17 EXPGUI.....	47
5. METODOLOGÍA	48
5.1 MATERIALES Y EQUIPOS	48
5.1.1 MORTERO DE ÁGATA	48
5.1.2 NAVE DE ALTA ALÚMINA	49
5.1.3 MUFLA.....	49
5.1.4 ESPECTROFOTÓMETRO IR.....	49
5.1.5 DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X	50
5.1.6 ESPECTRÓMETRO DE REFLECTANCIA DIFUSA.....	51
5.1.7 ANALIZADOR DE ÁREA SUPERFICIAL	51
5.1.8 ESPECTROFOTÓMETRO UV-VIS.....	51
5.1.9 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO	52
5.1.10 EQUIPO DE ANÁLISIS ELEMENTAL	52
5.2 REACTIVOS.....	54
5.3 SELECCIÓN DEL MÉTODO DE SÍNTESIS	53
5.4 DETERMINACIÓN DE LOS CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS	53
5.5 SÍNTESIS DEL TiO_xN_y	53
5.6 DISEÑO DE FOTORREACTOR DE LUZ VISIBLE.....	55
5.7 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	57

5.8 PURIFICACIÓN DE MUESTRAS	57
5.9 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA.....	57
5.10 ESPECTROSCOPÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA	57
5.11 ANÁLISIS DE ÁREA SUPERFICIAL (BET).....	58
5.12 MICROSCOPÍA ELÉCTRICA DE BARRIDO (SEM).....	58
5.12.1 ANÁLISIS QUÍMICO (EDS)	58
5.12.2 EXPERIMENTAL.....	59
5.13 REFINAMIENTO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA	59
5.14 PROCESO DE DEGRADACIÓN.....	59
5.14.1 PREPARACIÓN SOLUCIONES COLORANTE VERDE DE MALAQUITA.....	60
5.14.2 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN MADRE	60
5.14.3 DETERMINACIÓN DE MÁXIMO DE ABSORCIÓN.....	60
5.14.4 PREPARACIÓN DE PATRONES.....	60
5.14.5 CURVA DE CALIBRACIÓN	60
5.14.6 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN REAL DEL COLORANTE VERDE DE MALAQUITA	60
5.14.7 FOTODEGRADACIÓN	61
5.14.8 CINÉTICA DE LA REACCIÓN.....	60
6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	62
6.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	62
6.2 ESPECTROSCOPÍA IR.....	65
6.3 DRS	67
6.4 ANÁLISIS DE ÁREA SUPERFICIAL (BET).....	71
6.5 FOTODEGRADACIÓN	72
6.5.1 BARRIDO ESPECTRAL.....	72
6.5.2 CURVA DE CALIBRACIÓN	73
6.5.3 FOTODEGRADACIÓN DEL COLORANTE VERDE DE MALAQUITA CON TiO ₂ SIN DOPAR ..	77
6.5.4 FOTODEGRADACIÓN DEL COLORANTE VERDE DE MALAQUITA CON TiO _{1,4} N _{0,4} DOPADO CON UREA	82
6.5.5 FOTODEGRADACIÓN DEL COLORANTE VERDE DE MALAQUITA CON TiO _{1,1} N _{0,6} DOPADO CON NITRATO DE AMONIO	86
6.6 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	92

6.7 ANÁLISIS ELEMENTAL (EDS)	97
6.8 REFINAMIENTO DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS	101
7. CONCLUSIONES	108
8. RECOMENDACIONES	110
9. BIBLIOGRAFÍA	111

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Redes de traslación tridimensional compatibles con las características de simetría de cada sistema cristalino.	26
Figura 2. Mecanismo de acción de un fotocatalizador	31
Figura 3. Niveles electrónicos resultante del enlace entre átomos idénticos.	32
Figura 4. Diagrama de la banda de energía de una partícula esférica de TiO_2	33
Figura 5. Espectros de absorción de algunos semiconductores empleables en fotocátalisis, películas de TiO_2 con distinta estructura cristalina; película y monocristal de CdS y película de ZnO.....	35
Figura 6. Quelación del ácido cítrico y formación del poliéster en el método de Pechini	38
Figura 7. Estructura del colorante verde de malaquita	40
Figura 8. Esquema general de un difractómetro de rayos X.....	42
Figura 9. Ilustración del fenómeno de difracción	43
Figura 10. Descripción del fenómeno de Reflexión interna, especular y difusa	44
Figura 11. Mortero de ágata	48
Figura 12. Nave de alta alúmina	49
Figura 13. Mufla	49
Figura 14. Espectrofotómetro IR AGILENT CARY 360.	50
Figura 15. Difractómetro de rayos X A) Shimadzu XRD-7000. B) Bruker D8 Advance.	50
Figura 16. Equipo de análisis BET Quantachrome NovaWin	51
Figura 17. Espectrofotómetro UV-VIS a la izquierda Genesis 20 a la derecha Shimadzu UV 1700..	52
Figura 18. Reactor fotocatalítico de luz visible con lámpara LED	56
Figura 19. Micrografías tomadas para el TiO_2 sin dopar a diferentes enfoques. A). Enfoque a $100\mu\text{m}$. B). Enfoque a $20\mu\text{m}$. C). Enfoque a $20\mu\text{m}$. D). Enfoque a $10\mu\text{m}$. E). Enfoque a $5\mu\text{m}$. F). Enfoque a 500nm	93
Figura 20. Distancias relativas en micrografía tomada para el TiO_2 sin dopar	94

Figura 21. Micrografías tomadas para el TiO_2 dopado con nitrógeno 0,4 a partir de urea a diferentes enfoques. A). Enfoque a $100\mu\text{m}$. B). Enfoque a $50\mu\text{m}$. C). Enfoque a $20\mu\text{m}$. D). Enfoque a $10\mu\text{m}$. E). Enfoque a $5\mu\text{m}$. F). Enfoque a 500nm	95
Figura 22. Micrografías tomadas para el TiO_2 dopado con nitrógeno 0,6 a partir de nitrato de amonio a diferentes enfoques. A). Enfoque a $100\mu\text{m}$. B). Enfoque a $50\mu\text{m}$. C). Enfoque a $20\mu\text{m}$. D). Enfoque a $10\mu\text{m}$. E). Enfoque a $5\mu\text{m}$. F). Enfoque a 500nm	96
Figura 23. Microscopías electrónicas de barrido (SEM). A1), A2). TiO_2 a sin dopar. B1), B2). TiO_2 dopado con urea, dopaje de 0,4. C1), C2). TiO_2 dopado con nitrato de amonio, dopaje de 0,6.....	99
Figura 24. Espectros EDXA. A1), A2). TiO_2 sin dopar. B1), B2). TiO_2 dopaje 0,4 con urea. C1), C2). TiO_2 dopaje 0,6 con nitrato de amonio.....	100
Figura 25. Representaciones gráficas de las celdas unitarias para cada uno de los refinamientos llevados a cabo. A, B) dopado con urea como TiO_2 . C,D) dopado con urea como $\text{TiO}_{1,4}\text{N}_{0,4}$. E,F) dopado con nitrato de amonio como TiO_2 . G,H) dopado con nitrato de amonio	107

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Información química del verde de malaquita.	40
Tabla 2. Reactivos empleados en el proceso de síntesis del TiO_2	52
Tabla 3. Cantidades estequiométricas para la síntesis de $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ en proporciones de nitrógeno de 0,0; 0,1; 0,4; 0,6; 0,8 en fracción molar	53
Tabla 4. Valores del <i>band gap</i> para cada una de las muestras sintetizadas.....	69
Tabla 5. Datos para la construcción de la curva de calibración a longitudes de onda de 618 nm y 427 nm.....	73
Tabla 6. Resultados proceso de fotodegradación del colorante verde de malaquita sin catalizador a 618 nm	75
Tabla 7. Datos de concentración relativa de la evaluación fotodegradativa del colorante verde de malaquita sin fotocatalizador	76
Tabla 8. Porcentaje de degradación del colorante verde de malaquita sin fotocatalizador a 618 nm	77
Tabla 9. Resultados del proceso de fotodegradación del colorante verde de malaquita con TiO_2 sin dopar a 618 nm.....	77
Tabla 10. Datos de concentración relativa de la evaluación fotodegradativa del colorante verde de malaquita con TiO_2 sin dopar.....	78
Tabla 11. Porcentaje de degradación del colorante verde de malaquita con TiO_2 sin dopar a 618 nm	79
Tabla 12. Datos para la obtención de la cinética química de la reacción de degradación del verde de malaquita con TiO_2 sin dopar.....	80
Tabla 13. Datos experimentales de la fotodegradación del colorante verde de malaquita con $\text{TiO}_{1,4}\text{N}_{0,4}$ dopado a partir de urea	82
Tabla 14. Concentraciones halladas para el proceso de degradación del colorante verde de malaquita con $\text{TiO}_{1,4}\text{N}_{0,4}$ dopado con urea	82
Tabla 15. Porcentaje de degradación del verde de malaquita luego de 200 minutos con $\text{TiO}_{1,4}\text{N}_{0,4}$ dopado con urea.....	84
Tabla 16. Datos calculados para la obtención del orden de la cinética química de la fotodegradación del colorante verde de malaquita	84

Tabla 17. Resultados del proceso de fotodegradación del colorante verde de malaquita con TiO_2 dopado con nitrato de amonio a 618 nm	86
Tabla 18. Datos de concentraciones relativas de los ensayos de degradación del $\text{TiO}_{1,1}\text{N}_{0,6}$ dopado a partir de nitrato de amonio	87
Tabla 19. Porcentaje de degradación del colorante verde de malaquita con $\text{TiO}_{1,1}\text{N}_{0,6}$ dopado con nitrato de amonio a 618 nm	88
Tabla 20. Datos para la obtención de la cinética química de la cinética química de la reacción de degradación del verde de malaquita con $\text{TiO}_{1,1}\text{N}_{0,6}$ dopado con nitrato de amonio a 618 nm	88
Tabla 21. Parámetros de red iniciales	101
Tabla 22. Parámetros de red finales en cada refinamiento	101
Tabla 23. Parámetros de red finales en cada refinamiento.....	101
Tabla 24. Parámetros de celda obtenidos para cada uno de los refinamientos	106

INDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Órdenes de reacción. Orden cero A), orden uno B), orden dos C)	37
Gráfico 2. Comparación del patrón de difracción de la muestra sintetizada sin dopar con Rutilo [96-900-1682] de la ICDD	63
Gráfico 1. Comparación de los patrones de difracción de las muestras sintetizadas a partir de las dos fuentes dopantes con los índices de Miller correspondientes a rutilo: A) dopaje 0,8 con nitrato de amonio, B) dopaje 0,6 con nitrato de amonio, C) dopaje 0,4 con nitrato de amonio, D) dopaje 0,1 con nitrato de amonio, E) dopaje 0,8 con urea, F) dopaje 0,6 con urea, G) dopaje 0,4 con urea, H) dopaje 0,1 con urea, I) muestra sin dopar.....	63
Gráfico 4. Patrones de difracción obtenidos para las muestras dopadas con nitrato de amonio luego de su purificación: A) dopaje 0,8, B) dopaje 0,6, C) dopaje 0,4, D) dopaje 0,1	64
Gráfico 5. Espectro IR para las muestras dopadas con urea	65
Gráfico 6. Espectro de IR para todos los dopajes con nitrato de amonio sin purificar	65
Gráfico 7. Espectro de IR para dopajes con urea de muestras purificadas y sin dopar	66
Gráfico 8. Espectro IR de muestras dopadas con nitrato de amonio purificadas	66
Gráfico 9. Comparación de los espectros de reflectancia difusa para la muestra sin dopar y las muestras dopadas con urea 0,1 y 0,4	68
Gráfico 10. Tratamiento gráfico para la determinación del band gap en la muestra sin dopar	69
Gráfico 11. Tratamiento gráfico para la determinación del band gap en la muestra dopada 0,1 con urea	70
Gráfico 12. Tratamiento gráfico para la determinación del band gap en la muestra dopada 0,4 con urea	70
Gráfico 13. Isoterma de absorción de la muestra $\text{TiO}_{1,1}\text{N}_{0,6}$ dopada con nitrato de amonio	72
Gráfico 14. Barrido espectral para el colorante verde de malaquita	73
Gráfico 15. Representación gráfica de la curva de calibración del colorante verde de malaquita a una longitud de onda de 618 nm y de 427 nm	71
Gráfico 16. Curva de degradación del colorante verde de malaquita a una longitud de onda de 618 nm sin fotocatalizador.....	76
Gráfico 17. Curva de degradación del colorante verde de malaquita a una longitud de onda de 618 nm con TiO_2 sin dopar	79
Gráfico 18. Cinética química de la fotodegradación de orden cero del verde de malaquita con TiO_2 sin dopar.....	80
Gráfico 19. Cinética química de la fotodegradación de primer orden del verde de malaquita con TiO_2 sin dopar	81

Gráfico 20. Cinética química de la fotodegradación de segundo orden del verde de malaquita con TiO ₂ sin dopar	81
Gráfico 21. Fotodegradación del colorante verde de malaquita con TiO _{1,4} N _{0,4} dopado a partir de urea.....	83
Gráfico 22. Cinética de reacción de orden cero para el TiO _{1,4} N _{0,4} dopado con urea.....	85
Gráfico 23. Cinética de reacción de primer orden para el TiO _{1,4} N _{0,4} dopado con urea	86
Gráfico 24. Cinética de reacción de segundo orden para el TiO _{1,4} N _{0,4} dopado con urea	88
Gráfico 25. Curva de degradación del colorante verde de malaquita a una longitud de onda de 618 nm con TiO _{1,1} N _{0,6} dopado con nitrato de amonio	90
Gráfico 26. Cinética química de la fotodegradación de orden cero del verde de malaquita con TiO _{1,1} N _{0,6} dopado con nitrato de amonio.....	91
Gráfico 27. Cinética química de la fotodegradación de primer orden del verde de malaquita con TiO _{1,1} N _{0,6} dopado con nitrato de amonio.....	92
Gráfico 28. Cinética química de la fotodegradación de segundo orden del verde de malaquita con TiO _{1,1} N _{0,6} dopado con nitrato de amonio.....	104
Gráfico 29. Gráfica comparativa de los ensayos degradativos del colorante verde de malaquita ..	96
Gráfico 30. Refinamiento de la muestra dopada con urea como TiO ₂ puro en fase rutilo	104
Gráfico 31. Refinamiento de la muestra dopada con urea como TiO _{1,4} N _{0,4}	104
Gráfico 32. Refinamiento de la muestra dopada con nitrato de amonio como TiO ₂ puro en su fase rutilo	105
Gráfico 33. Refinamiento de la muestra dopada con urea como TiO _{1,1} N _{0,6}	105

ABREVIATURAS

ABS - Absorbancia

BET- Brunauer–Emmett–Teller

CPC – Colector Cilindro Parabólico

DRS - Espectroscopía de reflectancia difusa UV-VIS con esferas de integración

DRX – Difracción De Rayos X

EDS – Energy Dispersive X-Ray

EDTA – Etilendiaminotetracético

FDA - Food and Drug Administration

GSAS - *GENERAL STRUCTURE ANALYSIS SYSTEM*

GIFES - Grupo de investigación en fotocatalisis y estado sólido

IR - Infrarrojo

PAO – Proceso Avanzado de Oxidación

N-TiO₂– Dióxido de titanio dopado con nitrógeno

SEM - Microscopia electrónica de barrido/ *Scanning Electron Microscopy*

TEM –Microscopía de transmitancia electrónica/ *Transmission Electron Microscopy*

TiCl₄ – Cloruro de titanio (IV)

TiO₂– Dióxido de Titanio

TiO_{1,6}N_{0,4}– Dióxido de titanio con dopaje de 0,4

TiO_{1,1}N_{0,6}- Dióxido de titanio con dopaje de 0,6

UV-VIS – Ultravioleta-Visible

GLOSARIO

BAND GAP

En la física del estado sólido y otros campos relacionados, es la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción. Está presente en aislantes y semiconductores (1).

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El fenómeno de la difracción de rayos x es el resultado de la interacción de una radiación (rayos X) con los átomos ordenados de los cristales. Utilizamos la difracción de rayos x para obtener información sobre los sólidos cristalinos, sobre los átomos que los forman y su disposición espacial (2).

DOPAJE

Proceso intencional de agregar impurezas en un semiconductor extremadamente puro con el fin de cambiar sus propiedades eléctricas. Las impurezas utilizadas dependen del tipo de semiconductores a dopar. A los semiconductores con dopajes ligeros y moderados se los conoce como extrínsecos. Un semiconductor altamente dopado, que puede actuar más como un conductor, es llamado degenerado (3).

ESPECTRO ELECTROMAGNETICO

Es la distribución energética del conjunto de las ondas electromagnéticas. Referido a un objeto se denomina espectro electromagnético o simplemente espectro a la radiación electromagnética que emite (espectro de emisión) o absorbe (espectro de absorción) una sustancia. La interacción de la radiación electromagnética permite la identificación de los compuestos (4).

FOTOCATALISIS

Es una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato. En la química, la fotocatalisis es la aceleración de una fotorreacción en presencia de un catalizador (5).

MÉTODO DE PECHINNI

Es una técnica de síntesis empleada, derivada de los proceso sol-gel que consiste en la producción de polvos de óxidos metálicos por medio de la quelación y producción de polímeros en los cuales se incluye una sal del metal soluble (6).

PATRÓN DE DIFRACCIÓN

Un patrón de difracción es el resultado de realizar la difracción en la que se mide la densidad electrónica correspondiente a los planos cristalográficos a un ángulo θ (2).

RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de dióxido de titanio (TiO_2) dopado con nitrógeno a través del método de Pechini empleando dos fuentes dopantes de diferente naturaleza: nitrato de amonio y urea. Para ello se sintetizaron nueve muestras, empleando diferentes proporciones de dopaje para cada una; entre ellas una muestra sin dopar y dopajes de 0,1; 0,4; 0,6 y 0,8 de fracción molar en nitrógeno para cada fuente empleada, con la fórmula $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$.

En la caracterización del polvo obtenido fueron realizados análisis de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja (IR), espectroscopia UV, análisis de área superficial (BET), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) y microscopía electrónica de barrido (SEM) con EDS. Así mismo se realizaron varios ensayos degradativos del colorante verde de malaquita a soluciones con concentraciones entre 6 y 8 mg/L en presencia de un reactor de luz visible con un tiempo de duración de 200 minutos por ensayo.

Las muestras que no presentaron un patrón de difracción puro fueron sometidas a un proceso de purificación con agua desionizada para la remoción de impurezas. Este proceso fue verificado posteriormente mediante un nuevo análisis de difracción de rayos X.

Las muestras sintetizadas a partir de urea presentaron una disminución de 0,03 eV en su *bandgap*, lo que sugiere la ausencia de un dopaje efectivo, ya que los porcentajes de degradación fueron inferiores a los exhibidos en la degradación del colorante mismo. Las muestras sintetizadas a partir de nitrato presentaron mejores características y rendimientos de acuerdo con los resultados de los análisis realizados, presentando un porcentaje de degradación de 87,37%, un área superficial de 17,309 m^2/g y, una fase cristalina pura de rutilo luego del proceso de purificación y superficies granulares y accidentadas.

PALABRAS CLAVES: Análisis de área superficial, colorante verde de malaquita, degradación, difracción de rayos X, dióxido de titanio, espectroscopia de reflectancia difusa, microscopía electrónica de barrido, Pechini.

ABSTRACT

This work carried out the synthesis of titanium dioxide (TiO₂) doped with nitrogen through the Pechini method using two different kinds of doping sources: ammonium nitrate and urea. Nine samples were synthesized using different proportions of each doping source; including a sample without doping and doping of 0.1; 0.4; 0.6 and 0.8 in mole fraction of nitrogen for each source, with the formula TiO_{2-x}N_x.

The characterization of the powder were used analysis of X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), UV spectroscopy, analysis of surface area (BET), diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and scanning electron microscopy (SEM) with EDS. Likewise, several degradative assays of malachite green solutions were made with concentrations between 6 and 8 mg/L in a reactor of visible light with a time of 200 minutes per test. Samples which had not a pure diffraction pattern were selected for a purification process with deionized water to remove its impurities. This process was subsequently verified through another analysis of X-ray diffraction.

The samples synthesized from urea reduced its bandgap in 0.03 eV, suggesting the absence of an effective doping, because the degradation percentages were lower than the exhibited in the dye degradation without any powder. The samples synthesized from nitrate showed better characteristics and yields according to the results of the analyzes performed, showing a percentage degradation of 87.37%, a surface area of 17,309 m²/g, a pure rutile crystalline phase after purification process and a granular and uneven surface.

KEYWORDS: Analysis of the surface area, malachite green degradation, XRD, titanium dioxide, diffuse reflectance spectroscopy, scanning electron microscopy, Pechini.

1. INTRODUCCIÓN

La fotocatalisis es un proceso que hace referencia a una reacción catalítica por medio de la absorción de luz solar. Esta técnica ha cobrado vital importancia y atención desde hace algunos años debido a que es considerada una técnica limpia que presenta altos porcentajes de eficiencia. Por otro lado, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medio ambiental (7, 8); el proceso constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible. Una vez absorbida la radiación UV por parte de TiO_2 la luz solar o de una fuente de luz iluminada (lámparas fluorescentes), se produce pares de electrones y huecos por la salida de dichos electrones. Los electrones de la banda de valencia del TiO_2 llegan a ser excitados cuando son iluminados por fotones con una energía mínima, la cual es igual o superior al ancho de la brecha entre las bandas creando los pares electrón (negativo) y hueco (positivo). Estas cuasi-partículas, en contacto con el agua, por ejemplo, generan oxidantes, como el radical hidroxilo. Este radical reacciona con los contaminantes orgánicos degradándolos a dióxido de carbono, agua y otras sustancias por medio de la oxidación. Esta reacción no es selectiva lo que le da el potencial para ser empleada en el tratamiento de mezclas(9)

En las aplicaciones fotocatalíticas, el TiO_2 puede ser dispuesto en suspensiones o soportado sobre diferentes sustratos como vidrio, cuarzo y metales, dependiendo de la fase en que se realiza el proceso y de la configuración del fotorreactor. El TiO_2 es muy usado gracias a su inocuidad, es decir, un compuesto inerte ante reacciones químicas. Estable bajo radiación UV y un área superficial amplia para ser usado como catalizador en reacciones heterogéneas de procesos fotoquímicos(10).

El TiO_2 se encuentra comúnmente en cuatro formas cristalinas diferentes: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura tetragonal), brookita (estructura ortorrómbica) y una de alta presión tipo $\alpha\text{-PbO}_2$ (11); dependiendo de esto su efectividad como catalizador. En los procesos de obtención de TiO_2 generalmente se producen mezclas de dos de las clases más estables del mismo: anatasa y rutilo.

Recientemente ha sido estudiada la descontaminación de aguas por fotocatalisis heterogénea mediante la activación por luz visible con muestras de TiO_2 dopado con nitrógeno (12), la presencia de nitrógeno dentro de la estructura cristalina del TiO_2 genera la presencia de estados intermediarios entre las bandas de valencia y conducción, haciendo posible la función catalítica por la incidencia de luz visible, es decir con una energía menor que la luz UV, la cual es aprovechada por el TiO_2 sin dopar. En el laboratorio se pueden preparar policristales (polvo) de TiO_2 mediante procesos sol-gel (13). Como ejemplos de éstos, cabe citar la hidrólisis controlada de tetracloruro de titanio (TiCl_4) o de alcóxidos de titanio. Estos dióxidos sintéticos son de interés considerable para la fotocatalisis y para celdas solares o de Graetzel dentro de la energía fotovoltaica (14).

El método de Pechini (PN) es una de las mejores alternativas para la obtención del TiO_2 dopado ya que no requiere un excesivo tratamiento previo a su obtención y a que se inicia de las formas iónicas para inducir la cristalización del óxido. Para la producción de diferentes combinaciones

catalíticas del TiO_2 ; partiéndose de una sal soluble de titanio y una fuente que proporciona el nitrógeno para el dopaje(15). El método de Pechini es una técnica que genera durante el proceso un polímero en forma de gel. Este gel interviene, como soporte para la síntesis del óxido soportando los iones metálicos. En la actualidad, este método es empleado para la síntesis de materiales con diferentes usos, como por ejemplo, materiales dieléctricos, fluorescentes, magnéticos, etc.; así como también superconductores de altas temperaturas y catalizadores. Igualmente es usado para producir, deposición y recubrimientos de óxidos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Obtener TiO_2 dopado con nitrógeno mediante el método de Pechini (PN) a partir de dos fuentes de nitrógeno (Urea y Nitrato de Amonio).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener TiO_2 dopado con nitrógeno usando urea como fuente de nitrógeno.
- Obtener TiO_2 dopado con nitrógeno usando nitrato de amonio como fuente de nitrógeno.
- Caracterizar por difracción de rayos X la estructura cristalina obtenida en la síntesis del TiO_2 dopado con nitrógeno usando el método PN.
- Análisis de espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) para evaluar el cambio de longitud máxima de absorción debida al dopaje.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los compuestos de TiO_2 dopados y no dopados bajo radiación visible.
- Concluir cual es la mejor fuente de nitrógeno (entre urea y nitrato de amonio) para el dopaje de TiO_2 .

3. ANTECEDENTES

3.1 SURGIMIENTO DEL PROBLEMA

Todo proceso industrial en alguna de sus etapas, genera desechos que en su mayoría son arrojados a efluentes de agua; estos desechos generalmente no pueden ser biodegradados por el ambiente de forma natural; generando así un problema aun mayor por su constante acumulación. Ya que muchos de estos contaminantes resultan ser solubles en agua, deshacerse de ellos no es tarea fácil; haciendo que muchos métodos tradicionales de descontaminación sean obsoletos en la actualidad, debido a que basan su efectividad en concentraciones altas del contaminante.

La mayoría de los contaminantes arrojados son de naturaleza orgánica, lo que los hace propicios para ser degradados por medios fotocatalíticos. La fotocatalisis ha brindado, en buena parte una solución a esta problemática, pero esta es una técnica que aún, a pesar de sus estudios, se encuentra en desarrollo.

La fotocatalisis heterogénea ha sido una técnica ampliamente utilizada en la descomposición de contaminantes orgánicos, pero siempre se ha visto limitada a trabajar bajo radiación de longitudes de onda corta (300-400 nm) (16, 17). La necesidad de convertir la fotocatalisis en una práctica más universal y aprovechar en gran porcentaje la intensidad lumínica de la región visible producida por el sol (47%), en el presente trabajo se busca obtener un fotocatalizador que permita su uso en este rango del espectro electromagnético de una manera más favorable y económica.

3.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

El TiO_2 , un ejemplo de semiconductor de tipo metal-óxido, se ha estudiado y utilizado ampliamente como material fotocatalítico para la autolimpieza, purificadores de recubrimientos ambientales, espejos antiempañantes y muchas otras aplicaciones que tienen que ver con degradación de compuestos (18). El TiO_2 tiene un *band gap* de 3,0 eV(11), este valor requiere energía de radiación ultravioleta (UV). Recientemente, se han hecho muchos intentos por medio de dopajes para hacer al TiO_2 más reactivo bajo radiación de luz visible y de este modo aprovechar de una manera más eficiente el uso de radiación solar(15, 19-25). Se ha reportado un método nuevo que utiliza dopajes con sistemas aniónicos para obtener la activación del TiO_2 por medio de la luz del espectro visible (26). Estas especies de naturaleza aniónica como nitrógeno, carbono y azufre han sido identificadas para formar potencialmente nuevos estados donadores cerca de la banda de valencia. Trabajos previos (20, 22) indican que el dopaje con nitrógeno de TiO_2 es uno de los enfoques más eficaces en la mejora de las propiedades y la actividad fotocatalítica en la región de luz visible. Dopantes diferentes de nitrógeno se han empleado para obtener varios complejos del dopaje N- TiO_2 (N-óxidos)(21). Los resultados con diferente dopantes en TiO_2 han obtenido

diferentes propiedades y, en consecuencia alteración de la actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos (25).

El desarrollo de semiconductores capaces de utilizar la luz visible ha sido un campo de creciente interés durante los últimos años, con el fin de llevar a cabo reacciones de oxidación/mineralización en lo que podría llamarse "química verde", utilizando oxígeno como reactivo (24).

Una serie de estudios recientes, entre el 2012 y el 2013 (15, 22-24, 26) han informado de la fotoabsorción en la región visible y las propiedades fotocatalíticas de nitrógeno dopante en el TiO_2 . Se espera que la reducción de energía del *band gap* óptico del TiO_2 y, por lo tanto, la posibilidad de utilizar luz solar de manera económica y ecológica en la fotocatálisis, tengan repercusiones enormes en las aplicaciones tecnológicas futuras de esta técnica. Hasta la fecha, sin embargo, el mecanismo de respuesta a la luz visible es bastante confuso (19). La fotocatálisis como un método prometedor de degradación de contaminantes ha atraído mucha atención debido a su bajo costo, fotoactividad no tóxica y alta. El radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), que posee un potencial redox alto, es un agente oxidante poderoso y puede atacar cualquier tipo de contaminantes que se presenten en o cerca de la superficie del TiO_2 (23).

3.3 JUSTIFICACIÓN DEL PROBLEMA

Existe una gran variedad de contaminantes dependiendo de los procesos en que son generados y la catálisis heterogénea por ser una técnica poco selectiva, puede tratar con varios de ellos simultáneamente. Uno de los procesos de tratamiento de aguas mediante fotocatálisis heterogénea con TiO_2 como catalizador es un método de gran interés debido a la facilidad de sus aplicaciones. Por ejemplo para tratar mezclas complejas de contaminantes, utilizando radiación solar como fuente primaria de energía (16). Actualmente el uso del TiO_2 como catalizador requiere la aplicación de radiación ultravioleta para su óptimo funcionamiento; disminuyendo de esta manera la eficiencia de usar radiación solar, debido al poco porcentaje de fotones UV (7% aproximadamente). Bajo esta orientación el estudio de fotocatalizadores que puedan actuar bajo la influencia de la radiación solar se ha convertido en un campo de amplio estudio y de interés científico. Estas recientes publicaciones han determinado que la presencia de nitrógeno en la estructura cristalina del TiO_2 podría hacer que este obtuviera características fotocatalíticas mejores bajo la influencia de luz visible. El nitrógeno gracias al par libre de electrones que posee; puede hacer que la diferencia de energía entre la banda de valencia y de conducción del TiO_2 se vea reducida por la inserción de estados no enlazantes entre las bandas de valencia y conducción, haciendo que fotones con menor energía puedan incidir de una forma más eficiente en la producción de radicales hidroxilo. Esto explicaría porque el dopaje con nitrógeno sobre TiO_2 sea efectivo para ser usado como fotocatalizador bajo la influencia de luz visible. El presente trabajo pretende entonces, determinar la posibilidad de obtener un fotocatalizador dopado con nitrógeno que presente una alta eficiencia bajo radiación visible.

4. MARCO TEÓRICO

4.1 ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Las fuerzas de atracción y cohesión existentes entre las partículas que componen algunos sólidos, generan una distribución regular y simétrica en el espacio. Estos sólidos reciben el nombre de sólidos cristalinos o cristales. Un cristal es una sustancia que posee un arreglo periódico, por ello, en cualquier parte del cristal, cada átomo, ión o molécula posee unos alrededores idénticos que pueden relacionarse con otros por sencillas operaciones de repetición (simetría). Un cristal puede ser representado por un conjunto infinito de puntos con masa ordenados homogéneamente en el espacio. A esta representación se la denomina sistema cristalino. Tan solo existen siete posibilidades en cuanto a combinaciones entre los valores de los parámetros de la red para un cristal (tabla 1). A cada uno de estos sistemas se los denomina sistemas cristalinos (27).

El científico francés Auguste Bravais demostró, que son únicamente posibles 14 redes de rotación tridimensionales y homogéneas, compatibles con las características de simetría de cada sistema cristalino; es decir, sólo existen 14 diferentes posibilidades (Figura 1) de asociar átomos, iones o moléculas para formar un cristal (28).

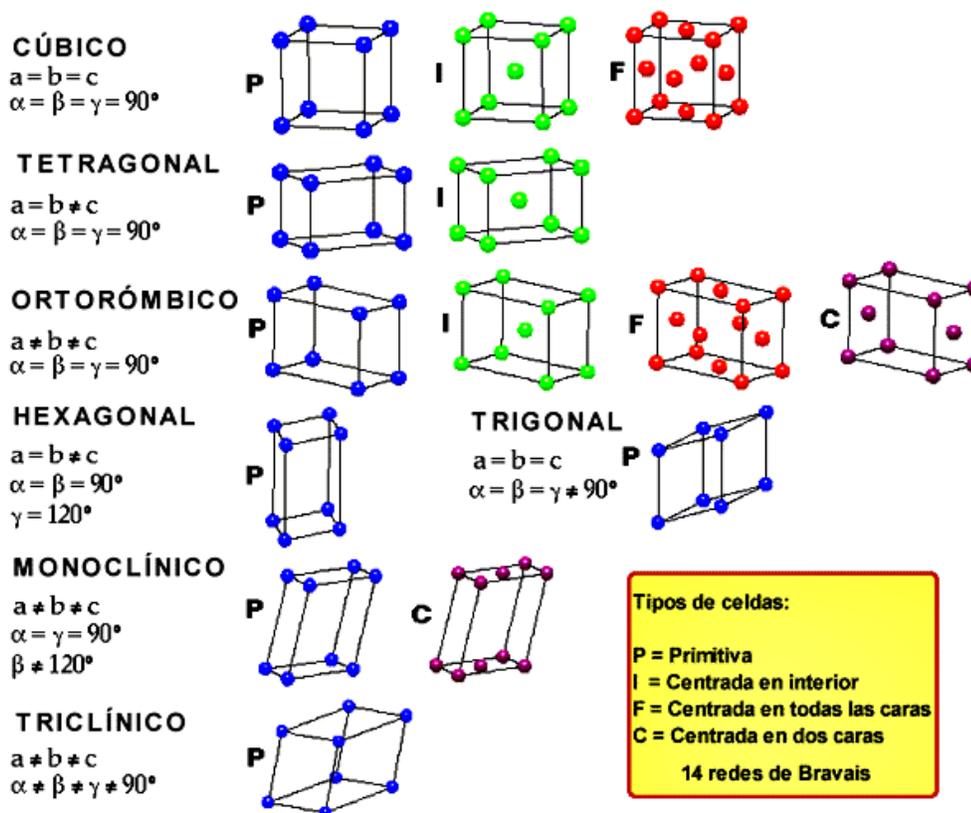


Figura 1. Redes de traslación tridimensional compatibles con las características de simetría de cada sistema cristalino.

No existen en la naturaleza dos cristales con distinta composición que posean los mismos valores de los parámetros cristalográficos (29).

4.2 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS SEMICONDUCTORES

Los semiconductores son aquellos materiales con una conductividad eléctrica menor que la de los metales, pero que pueden aumentarla con la temperatura o con un agente de excitación como la radiación (30). Una de sus propiedades más significativas es la producción de pares electrón-hueco por absorción de fotones, además de la distribución de estados electrónicos en su superficie.

4.3 CATÁLISIS

La catálisis estudia aquellos fenómenos que ocurren debido a la acción de catalizadores. Estos catalizadores pueden cambiar la velocidad de una reacción química. Se distinguen principalmente dos tipos de catálisis dependiendo del número de fases en las que ocurren los procesos catalíticos: la catálisis homogénea en la que existe una sola fase participante (gas o líquida) y la catálisis heterogénea en la que se encuentran dos o más fases (gas-sólido, líquido-sólido, gas-líquido-sólido, etc.) (31).

4.3.1 CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Los fenómenos fisicoquímicos que ocurren cuando un catalizador se encuentra en una fase diferente a la de las otras sustancias implicadas en el proceso, se denominan catálisis heterogénea. Esto ocurre cuando los reactivos se aproximan a la zona reactiva del catalizador, cambiando así su velocidad de transformación y selectividad química (31).

4.3.2 CATALIZADOR

Generalmente la catálisis heterogénea se lleva a cabo con un catalizador sólido y los reactantes en fase fluida, los cuales entran en contacto con la superficie de dicho catalizador.

Un catalizador es una sustancia que incrementa la velocidad de una reacción que avanza hacia el equilibrio, sin modificar la variación global de energía de Gibbs normal de dicha reacción y sin ser consumido en el proceso (31).

4.3.3 COMPONENTES DE UN CATALIZADOR

La mayoría de catalizadores están formados por varios componentes, aunque también se utilizan algunos en estado puro (agente activo). Los componentes más importantes de un catalizador son (31):

4.3.3.1 AGENTE ACTIVO: Es la sustancia principal con actividad catalítica, responsable de la aceleración de la reacción química. Estos agentes pueden ser conductores metálicos, aislantes y semiconductores.

4.3.3.2 SOPORTE: Es una sustancia muy poco activa en la reacción, posee una gran superficie de contacto y porosidad, su objetivo principal es aumentar el área del agente activo.

4.3.3.3 PROMOTOR: Es una sustancia química que se agrega al catalizador con el fin de llegar a mejorar sus propiedades catalíticas. Los promotores son muy poco activos o no activos, pero al ser adicionados aumentan significativamente la actividad, selectividad o resistencia a la desactivación de los agentes activos.

4.3.4 CARACTERÍSTICAS DESEABLES DE UN CATALIZADOR

Un buen catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico, dependiendo de la reacción que se busca catalizar. Las más importantes son: actividad, selectividad y estabilidad.

4.3.4.1 ACTIVIDAD CATALÍTICA: Se refiere a la velocidad con la cual se promueve a la reacción hacia el equilibrio químico y se define como la comparación de la velocidad de reacción que se presenta a las mismas condiciones (temperatura, presión, concentración, etc.) entre dos reacciones, una con catalizador y otra sin éste. La actividad puede incrementarse generalmente con aumentos de temperatura aunque en ocasiones esto puede llegar a afectar la vida útil del catalizador.

En las reacciones catalizadas se pueden producir efectos significativos sobre una gran cantidad de reactivos, empleando mínimas cantidades de catalizador, ya que estas no se consumen durante la reacción. La acción del catalizador se ve reflejada en el cambio de las constantes de velocidad; es usual que estos cambios sean proporcionales a la concentración del catalizador, es decir, la velocidad de la reacción que está siendo catalizada es proporcional a dicha concentración, como se observa en la ecuación 1.

$$u = k[C] \quad (1)$$

Donde k es función de la concentración del reactivo. En este caso, la velocidad de la reacción en ausencia del catalizador ha de ser cero. Sin embargo, hay muchos ejemplos en los que es necesario introducir un término adicional, independiente de la concentración del catalizador, a la ecuación de velocidad, de modo que:

$$u = k[C] + u_0 \quad (2)$$

Es decir, la reacción no catalizada, a concentración cero del catalizador, posee una velocidad u_0 (32).

Los catalizadores no poseen las propiedades necesarias para activar el inicio de una reacción, solamente contribuyen a que la energía de activación de esta disminuya, sin alterar la energía de Gibbs ni los productos finales generados por la reacción. De igual forma, los catalizadores no afectan los valores de las constantes de equilibrio debido a que no afectan el potencial de la reacción.

4.3.4.2 SELECTIVIDAD: se refiere a la capacidad que tiene un catalizador de acelerar la formación específica de productos deseados. Esta se ve afectada por la presión, temperatura, composición de los reactantes, extensión de la conversión y naturaleza del catalizador, y por ello se habla de selectividad en una reacción catalizada bajo ambientes específicos. La selectividad es el porcentaje de reactante consumido que logra transformarse en los productos deseados.

4.3.4.3 ESTABILIDAD: la estabilidad de un catalizador depende del tiempo que logre mantener sus características catalíticas en las condiciones específicas de la reacción, en especial la actividad y la selectividad. En general, la eficiencia del catalizador se ve afectada debido a cambios físicos y químicos que ocurren durante la reacción. La estabilidad puede ser definida como el tiempo de vida útil del catalizador. Si un catalizador presenta una buena estabilidad, es decir que se mantiene inalterado durante largos periodos de tiempo, se dice que es un buen catalizador.

4.4 MECANISMO GENERAL DE CATÁLISIS

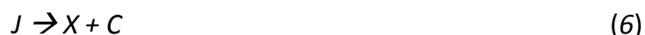
Aunque un catalizador no es consumido ni generado en las reacciones químicas, este si se ve muy implicado en ellas. Dependiendo del número de reactivos, un catalizador puede formar un complejo o llegar a involucrar varias moléculas mediante ligandos. Estos complejos formados son solo intermediarios que posteriormente se descomponen para dar productos, recuperando la forma original del catalizador.

La ecuación global de un proceso catalítico se escribe como:



Donde C es el catalizador, S el sustrato, CS el complejo de adición y X el producto.

En procesos catalíticos que implican el uso de ácidos y bases o enzimas, el complejo formado no es de adición entre el catalizador y el sustrato, sino con otra sustancia (W). El esquema general en este caso sería:



Existen dos posibilidades importantes en relación a la estabilidad del complejo intermedio J . En la primera, el complejo se puede volver a convertir en catalizador y sustrato, a una velocidad mayor que la velocidad de la reacción (6) para dar los productos finales. La segunda posibilidad es que el complejo intermedio reaccione para dar los productos finales a una velocidad similar a la velocidad de la reacción (5). Por esto la concentración de J se puede considerar constante durante la reacción (32).

4.5 FOTOCATÁLISIS

La fotocatalisis es un proceso que hace referencia a una reacción catalítica por medio de la absorción de luz solar. Esta técnica ha cobrado vital importancia y atención desde hace algunos años debido a que es considerada una técnica limpia que presenta altos porcentajes de eficiencia. Por otro lado, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental (7, 8); el proceso constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible.

Los métodos basados en la catálisis y la fotoquímica son llamados Procesos Avanzados de Oxidación (PAO). Los PAOs se basan en la generación de intermediarios altamente reactivos (p.e., radicales hidroxilos), los cuales son capaces de iniciar una secuencia de reacciones que pueden llegar a la mineralización de los contaminantes en agua, tierra y aire (33).

4.5.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea incluye una gran variedad de reacciones: oxidaciones suaves o totales, deshidrogenación, transferencia de hidrógeno, intercambio isotópico de oxígeno (con ^{18}O) e hidrógeno (con deuterio), depósito de metales, descontaminación de agua, remoción de contaminantes gaseosos, acción bactericida, etc.

Éste tipo de catálisis ha despertado interés en los investigadores a partir de los finales de la década de los 60. Esta técnica consiste en la absorción directa o indirecta por un sólido semiconductor de fotones de luz, visible o UV. El PAO se define como una fotorreacción acelerada por la presencia de un catalizador, el cual es activado por la absorción de la luz. Esta absorción acelera la interacción con la sustancia contaminante a través de un estado excitado (C^*) o mediante la aparición de pares electrón-hueco. Los electrones excitados se transfieren a

la especie reducible, a la vez que el catalizador acepta electrones de la especies oxidables que ocuparán los huecos; de esta forma, el flujo neto de los electrones es nulo y el catalizador permanece inalterado (figura 2). De esta manera se, genera reacciones de óxido-reducción que provocan la degradación y la mineralización de las sustancias tratadas (34).

La fotocatalisis heterogénea, a comparación de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes (9).

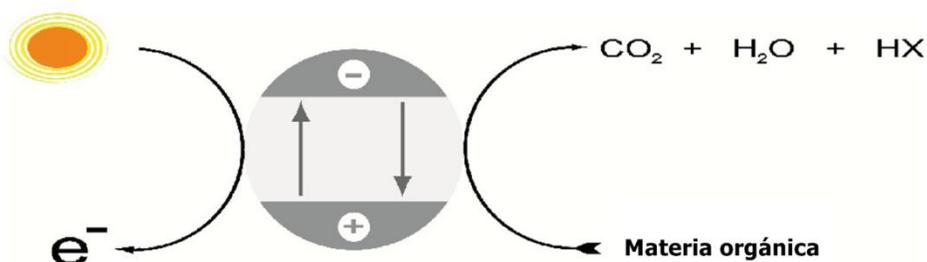


Figura 2. Mecanismo de acción de un fotocatalizador(34)

El proceso de fotocatalisis se basa en la transferencia de energía a través de la interacción entre un semiconductor excitado y una solución acuosa. En esta interfaz hay una densidad local de carga generada por el par electrón-hueco, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. De esta forma se lleva a cabo diferentes reacciones en la superficie del catalizador (30).

4.6 ESTRUCTURA DE BANDAS

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son óxidos o calcogenuros (sulfuros, seleniuros y telurios) sólidos donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos se extiende por toda la red, generando estados deslocalizados muy próximos entre sí, dando lugar a bandas de estados electrónicos permitidos. La construcción de la configuración electrónica se muestra en la Figura 3. Entre las bandas de valencia (BV) y de conducción (BC) hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos. Esta brecha es conocida como *band gap*. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos (en inglés, *highest occupied molecular orbital, HOMO*, y *lowest unoccupied molecular orbital, LUMO*) (30).

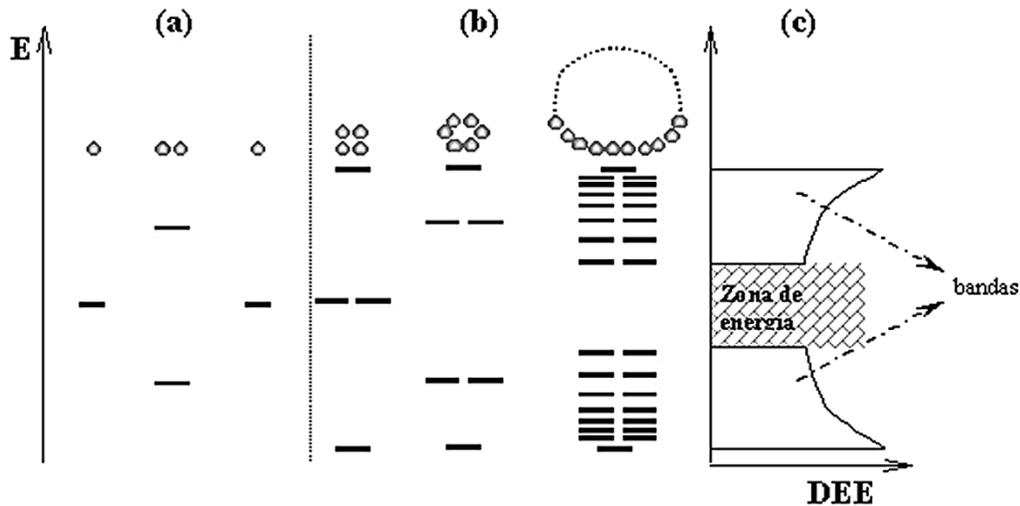


Figura 3. Niveles electrónicos resultante del enlace entre átomos idénticos. (a) Orbitales moleculares resultantes del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; (b) cadenas de 4, 6 y n átomos. (c) densidad de estados de energía (DEE) para una cadena infinita de átomos (30).

Los estados electrónicos en una red son dependientes del número de átomos que la conforman. Para una red infinita, la diferencia entre dos estados electrónicos es prácticamente cero y la configuración electrónica se expresa como bandas en lugar de orbitales. La función DEE representa la cantidad de niveles electrónicos que se encuentran presentes en un intervalo infinitesimal de energía.

4.7 ESTADOS LOCALIZADOS POR IMPUREZAS Y VACANCIAS

Mediante la introducción de impurezas es posible lograr niveles de energía intermedios. Los estados localizados que poseen electrones en exceso tienen una energía E_d la cual se encuentra próxima a la BC. Estas impurezas pueden oxidarse transfiriendo sus electrones a la BC del semiconductor. La densidad de electrones en la BC se ve aumentada por la presencia de impurezas. Las impurezas aceptoras, es decir que son deficientes en electrones, generan niveles localizados de energía vacíos, E_a , próxima a EV. Estos átomos pueden aumentar el número de huecos presentes reduciendo el número de electrones en la BV (30).

Las vacancias en los semiconductores también introducen estados localizados ionizables. Existen compuestos termodinámicamente estables no estequiométricos con deficiencia del anión, como es caso de varios óxidos y calcogenuros, (ZnO , Fe_2O_3 y TiO_2 , CdS). La estructura de estos compuestos puede compensar fácilmente las vacantes aniónicas con una disminución de la carga positiva de los cationes que le rodean. En el caso del TiO_{2-x} , las vacancias de oxígeno son formalmente compensadas por la adopción del estado de oxidación +3 por un número equivalente de átomos de titanio(30).

4.8 ETAPAS DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Cuando un catalizador semiconductor es iluminado con fotones que posean energía igual o superior a la de la energía del *bandgap*, ocurre una absorción de estos fotones y la creación de pares electrón-hueco dentro del conjunto, que se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción y en fotohuecos en la banda de valencia (figura 4) (35).

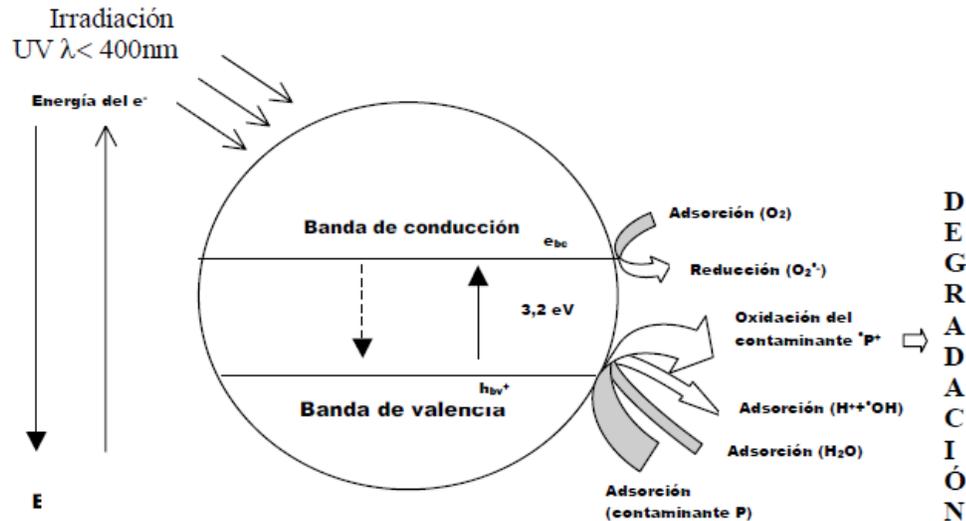


Figura 4. Diagrama de la banda de energía de una partícula esférica de TiO_2 . (E: energía (luz o calor)) (35).

Al mismo tiempo, en una fase fluida (gas o líquido) ocurre una adsorción espontánea entre el catalizador y las especies presentes en dicho fluido, la cual depende del potencial redox de cada una de estas, generando así una transferencia de electrones hacia las moléculas aceptoras, mientras el fotohuevo es transferido a las moléculas donadoras (en realidad la transferencia del hueco corresponde a la cesión de un electrón por parte de la molécula donadora).



Donde $h\nu$ es la energía cuantificada para lograr la excitación de un electrón de la BV para lograr la formación del par electrón (e^-) – hueco (h^+), los cuales reaccionan con sustancias reducibles (A) y oxidables (D).

Luego de las reacciones 7-9, los iones formados reaccionan para formar los intermediarios y los productos finales. El primer paso del sistema catalítico es la excitación fotónica del fotocatalizador por parte de un fotón con energía suficiente para promover un electrón de BV a BC. Por este motivo debe ser considerado como un reactivo y, el flujo de fotones como una fase electromagnética. En los procesos fotocatalíticos la energía de los fotones

incidentes debe ser de una magnitud específica para la excitación del fotocatalizador más no de los reactivos(35).

La fotocatalisis heterogénea puede realizarse en diferentes medios fluidos: fase gaseosa, fases líquidas orgánicas puras o disoluciones acuosas. La catálisis heterogénea clásica comprende cinco pasos independientes:

- 1) Transferencia de los reactivos de la fase del fluido a la superficie.
- 2) Adsorción de al menos uno de los reactivos.
- 3) Reacción de la fase adsorbida.
- 4) Desorción de los productos.
- 5) Remoción de los productos de la región interfacial.

La única diferencia entre la fotocatalisis heterogénea con la catálisis convencional es el modo de activación. En la primera la activación no es térmica, es fotónica. El modo de activación no influye en la transferencia de los reactivos del fluido a la superficie, en la adsorción de los reactivos, en la desorción de productos o en la remoción de los productos de la región interfacial, pero sí existen los fenómenos de fotoadsorción y fotodesorción de los reactivos, principalmente del oxígeno (35).

Se espera que el proceso de fotocatalisis aplicado a la degradación de compuestos orgánicos comprenda alguno de los siguientes pasos (25):

- 1) Un mecanismo directo en el que la oxidación de los compuestos orgánicos ocurre en los huecos de la banda de valencia del semiconductor.
- 2) El ataque a los compuestos orgánicos adsorbidos por el catalizador o cerca de la interface por parte de los radicales.

4.8.1 ABSORCIÓN DE LUZ

La promoción de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción es debida a la absorción de fotones de energía mayor que la energía *gap* (fotoexcitación). Los pares electrón-hueco ($e_{bc}^-h_{bv}^+$) fotogenerados poseen cargas opuestas que se recombinan rápidamente en ausencia de campos eléctricos generando calor debido al exceso de energía (recombinación no radiativa) y en algunos casos, emitiendo fotones (recombinación radiativa) (30).

Los pares electrón-hueco atrapados ubicados en estados superficiales pueden sobrevivir tiempos suficientemente largos como para reaccionar con agua u otras sustancias presentes en superficie del semiconductor, el tiempo de remanencia del electrón-hueco es de aproximadamente 10×10^{-14} s para partículas con tamaños de 4nm (11, 36). Esta es la base para el uso práctico de procesos como la fotoquímica y la fotocatalisis heterogéneas. Los posibles usos del semiconductor se definen mediante su espectro electromagnético de absorción.

Los semiconductores útiles en fotocatalisis son aquellos que tienen un *bandgap* de energía (E_g) cercana a la de los fotones de luz visible, o, en su defecto, de luz ultravioleta ($E_g < 3,5$ eV). Si se busca excitar al semiconductor con luz solar, la cola de la banda de absorción deberá coincidir con el espectro de la radiación solar en la superficie terrestre. La Figura 5 muestra algunos espectros de absorción de semiconductores (30).

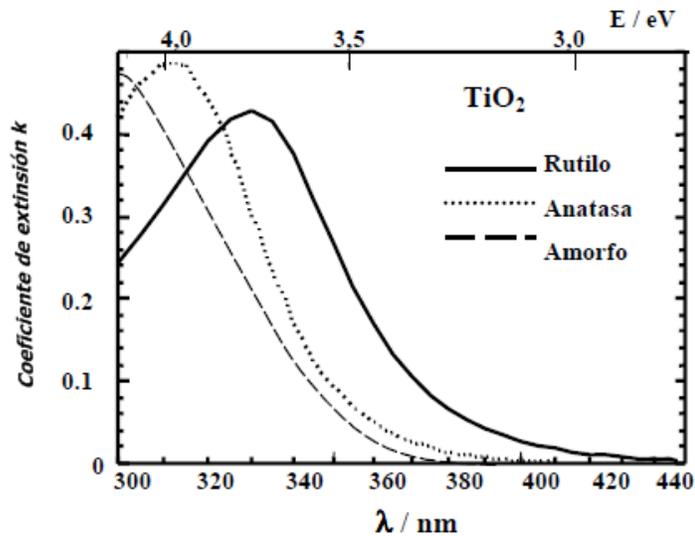


Figura 5. Espectros de absorción de algunos semiconductores empleables en fotocatalisis: películas de TiO_2 con distinta estructura cristalina (rutilo, anatasa y una estructura amorfa) (30).

4.9 CINÉTICA DE REACCIÓN

La cinética química, también llamada cinética de las reacciones, estudia las velocidades y los mecanismos de las reacciones químicas. La cinética de las reacciones tiene aplicaciones variadas, incluyendo la síntesis industrial, la destrucción de contaminantes y la producción industrial(37).

La cinética de las reacciones es establecida para reacciones irreversibles, entendiéndose por ello que las reacciones inversas son prácticamente nulas. En estas se tiene una temperatura y un volumen constante durante toda la reacción(38).

La cinética de primer orden se describe mediante la siguiente ecuación:

$$r = \frac{-1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (10)$$

Para una reacción de primer orden, la concentración de A decrece de forma exponencial con respecto al tiempo. La ecuación utilizada para el tratamiento gráfico de las cinéticas de orden 1 es la siguiente:

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A_0]}\right) = -K_A t \quad (11)$$

La ecuación de velocidad de una reacción indica el cambio de la concentración con respecto al tiempo en una reacción a una temperatura establecida. Todas las ecuaciones de velocidad se determinan de forma experimental (39). La velocidad de una reacción química se ve afectada por varios factores como la concentración de los reactivos, la temperatura, los catalizadores empleados y el estado físico de los reactivos implicados.

El orden de una reacción se refiere al exponente que acompaña a la concentración, u otra propiedad que se esté midiendo, en la ecuación de velocidad. La suma de estos órdenes es el orden global de la reacción (39).

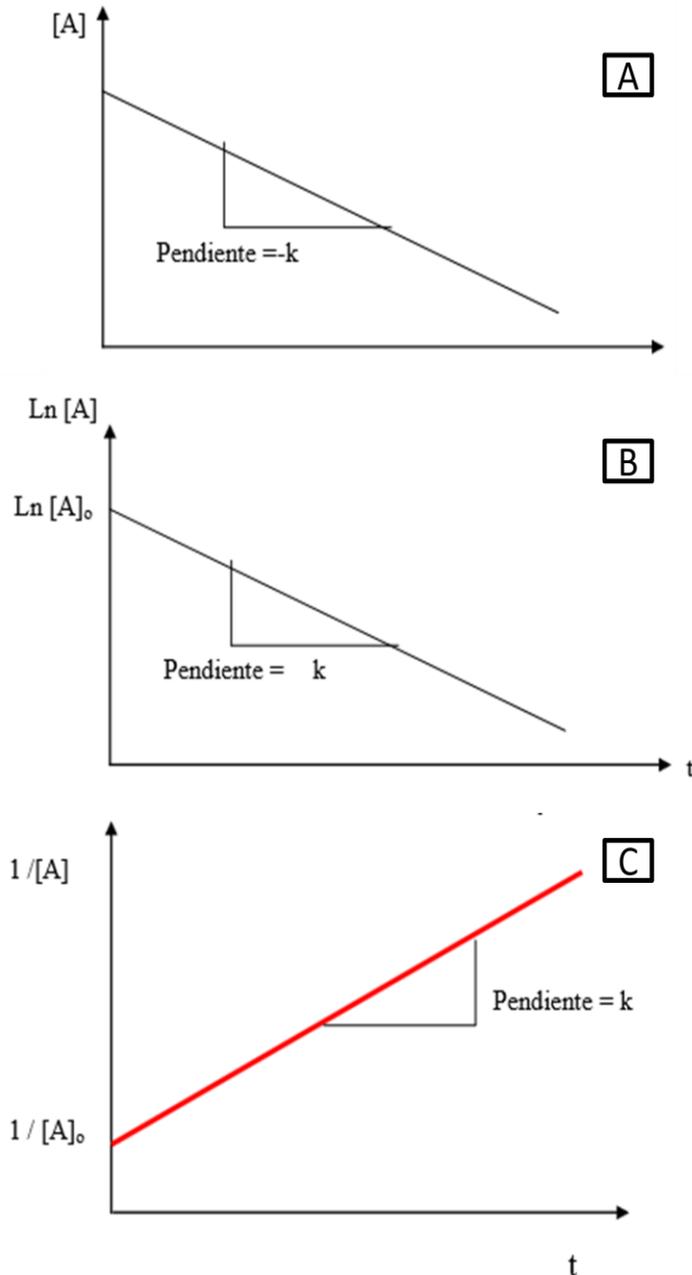


Gráfico 2. Órdenes de reacción. Orden cero A), orden uno B), orden dos C)

4.10 MÉTODO DE PECHINI

En 1967, Maggio Pechini desarrolló un proceso para la preparación de resinas de un precursor polimérico. En primer lugar, una mezcla de cationes se forma en un agente acomplexante orgánico, (ácido cítrico o ácido etilendiaminotetraacético, EDTA) junto con una solución de etilenglicol. En segundo lugar, los cationes se convierten en un quelato y se forma la resina polimérica. Finalmente este polímero se descompone a una temperatura alta de calcinación. Dos reacciones se ven involucradas: la formación del complejo entre el ácido cítrico o EDTA y los metales, y la esterificación entre el ácido

cítrico o EDTA y el etilenglicol. El objetivo de la red polimérica orgánica por esterificación es reducir cualquier segregación de los cationes (40).

El objetivo de este método es quelar diferentes cationes usando un ácido orgánico, como el ácido cítrico, junto con etilenglicol. El proceso de quelación ocurre simultáneamente con la formación del gel, a temperaturas menores de 80 °C. Este gel es formado por la poliesterificación que ocurre entre el ácido cítrico quelado y el etilenglicol, como se muestra en la figura 6. Cuando el gel es calentado la mayoría del exceso de agua es removido. La resina de polímero sólido es formada en este punto. Finalmente, la resina es calcinada a temperaturas lo suficientemente altas para remover todas las sustancias orgánicas. Luego se obtiene un óxido homogéneo, bien cristalizado y estequiométrico. Debido a la formación del precursor del polímero, este método es también llamado “precursor del polímero” o “técnica mezcla líquida”(41).

Este método es una alternativa de los métodos denominados sol-gel. La tecnología sol-gel, por la cual se fabrican materiales compuestos de materia orgánica e inorgánica y que son producidos a temperaturas relativamente bajas, implica la hidrólisis de los precursores moleculares constituyentes y la policondensación subsiguiente a la formación de cristales. Este método permite la formación de cristales homogéneos con inclusiones metálicas por medio del uso de sales metálicas como materia prima mezclada en una solución líquida. La ventaja más importante de este método es que los reactivos se mezclan principalmente a nivel atómico, lo que puede aumentar la velocidad de reacción y disminuir la temperatura de síntesis (40).

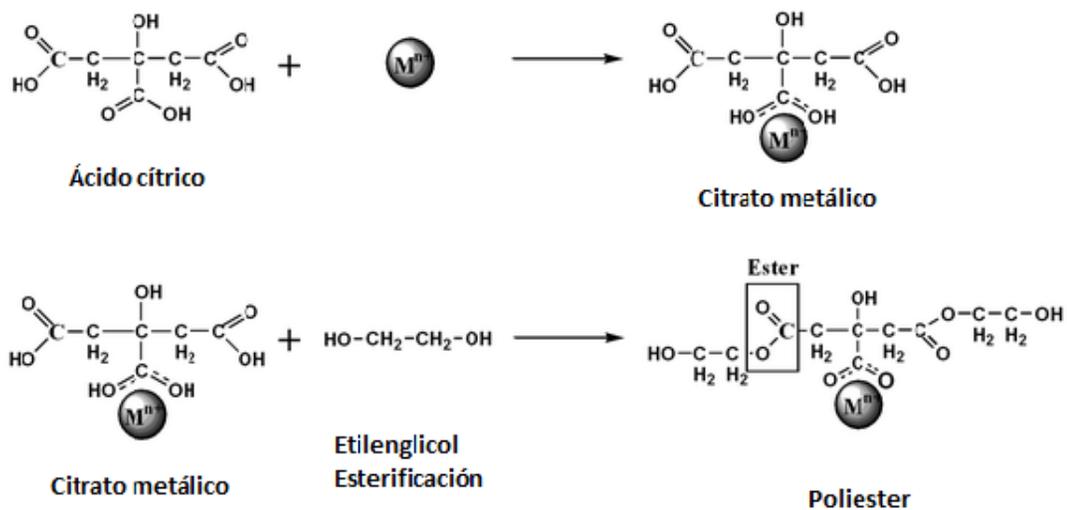


Figura 6. Quelación del ácido cítrico y formación del poliéster en el método de Pechini (23).

4.11 COLORANTE

Un colorante es un compuesto que le confiere un color más o menos permanente a un sustrato (textiles, papel, cuero, plástico o alimento) cuando se le es aplicado. Un colorante se puede aplicar en solución o dispersión y debe tener afinidad con el sustrato para ser retenido. Los colorantes en general son solubles en el medio en que son aplicados. El color depende de los grupos cromóforos, que son los que confieren visibilidad a una molécula

coloreada, que absorben luz en un determinado rango de longitud de onda. Los grupos auxocrómicos, que se encuentran ligados al cromóforo, modifican la afinidad de este para absorber la luz (42).

La clasificación más general de los colorantes es según su origen, pueden ser naturales, obtenidos de plantas y animales, o artificiales. Los colorantes sintéticos son muy usados en las industrias textiles, papeleras, farmacéuticas, alimentarias y cosméticas. Aproximadamente 10.000 colorantes son usados en la industria, se producen alrededor de 0,7 millones de toneladas al año de estas el 70% son tipo azo(42).

Una gran cantidad de colorantes son extremadamente persistentes en agua debido a su solubilidad y por su resistencia a la degradación, la cual está determinada por la complejidad de su estructura. Estos colorantes representan un grave problema de contaminación, ya que con tratamientos convencionales o biotratamientos, no pueden ser degradados en compuestos menos tóxicos y, en ocasiones generar compuestos más tóxicos que los iniciales (42).

Los colorantes que no son biodegradables se denominan compuestos recalcitrantes, xenobióticos, la mayoría de origen sintético (42).

4.12 VERDE DE MALAQUITA

El verde de malaquita es un colorante hidrosoluble. Posee un peso molecular de 364,91 g/mol. De aspecto sólido verde, con punto de fusión de aproximadamente 159 °C. Es utilizado para combatir los hongos que afectan a peces y huevos ornamentales gracias a su acción fungicida; es prohibido su uso en peces destinados al consumo humano debido a que es bioacumulable y tóxico para mamíferos. El verde de malaquita se utiliza en la tinción de esporas, al igual que como enjuagatorio para la detección de la placa bacteriana. Además es utilizado para colorear seda, lana, yute, cuero, algodón y papel. El nombre proviene de la similitud de su color al mineral malaquita. La leucomalaquita, producida a través de la transformación del verde de malaquita, puede persistir en tejidos de peces durante períodos prolongados (43).

Investigaciones recientes han indicado que el verde de malaquita puede ser tóxico para las células humanas y que promueve la formación de tumores de hígado en roedores. Debido a los efectos potencialmente nocivos para la salud humana, la *Food and Drug Administration* (FDA) de EE.UU denominó al verde de malaquita como producto químico de prioridad investigativa en materia tóxica y de pruebas de carcinogenicidad en 1993. Los resultados de los estudios con roedores encontraron anormalidades hepáticas, anemia y de la tiroides. La importancia de estos resultados para la salud humana no se conocen hasta el momento (43).

4.12.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS

Tabla 1. Información química del verde de malaquita (37).

INFORMACIÓN QUÍMICA DEL VERDE DE MALAQUITA.	
Denominación	Verde de malaquita oxalato.
Uso de la sustancia	Para usos de laboratorio, análisis, investigación y química fina
Fórmula	$C_{52}H_{54}N_4O_{12}$
Peso molecular	927,02 g/mol
Peligros y riesgos	Nocivo en contacto con la piel y por ingestión. Combustible.
PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS	
Aspecto	Sólido verde
Olor	Característico
pH	2,4 (10 g/L)
Punto de fusión	Aproximadamente 159 °C
Solubilidad	110 g/L en agua a 25°C
Información toxicológica	Toxicidad aguda.
Información ecológica	Riesgo para el medio acuático. Riesgo para el medio terrestre

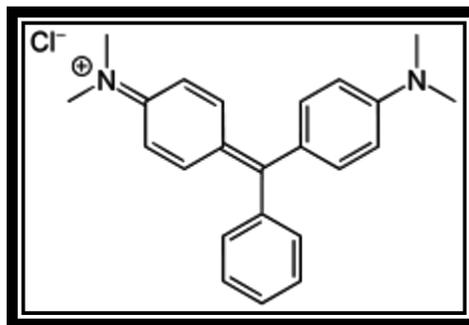


Figura 7. Estructura del colorante verde de malaquita.

4.13 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

4.13.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Un espectro IR es obtenido al pasar radiación infrarroja a través de una muestra; la fracción de radiación incidente absorbida determina el espectro. La energía particular a la que aparece cada pico en un espectro está directamente relacionada con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula. Esta absorción está relacionada con el estado vibracional de los enlaces. El espectro vibracional es una propiedad física única y característica de cada molécula (44).

Una molécula puede poseer diversos tipos de vibración, a mayor fuerza de vibración mayor el tamaño del pico producido en su espectro de IR. Se pueden presentar vibraciones hasta en 3 grados de libertad, estos pueden ser de estiramiento, balanceo, tijereteo, aleteo o torsión. Mientras más átomos diferentes compongan una molécula mayor será el número de modos normales de vibración.

La absorción a una longitud de onda específica permite conocer la naturaleza de los enlaces que conforman una molécula.

4.13.2 ESPECTROSCOPÍA ULTRA VIOLETA – VISIBLE (UV-VIS)

La absorción de radiación ultravioleta o visible corresponde a la excitación de los electrones enlazantes de las moléculas y por tanto, las longitudes de onda absorbidas corresponden con la naturaleza de las transiciones electrónicas que existen en las especies estudiadas. Ésta espectroscopia es por tanto valiosa para la identificación de los grupos funcionales de una molécula. Sin embargo, son más importantes las aplicaciones de la espectroscopia de absorción ultravioleta y visible para la determinación cuantitativa de compuestos que contienen grupos absorbentes llamados cromóforos(45).

4.13.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El método de producción más habitual de rayos X se basa en el fenómeno producido cuando una partícula de masa muy pequeña, que posee una gran energía cinética, choca con un material; una pequeña parte de dicha energía se invierte en la producción de rayos X. Las partículas más utilizadas para este bombardeo son los electrones, y el dispositivo instrumental utilizado se conoce con el nombre de tubo de rayos X. Existen distintos tubos de rayos X, pero los más utilizados son los de cátodo incandescente los cuales poseen un filamento capaz de emitir electrones por calentamiento, que hace de cátodo, y un ánodo metálico situados ambos dentro de una ampolla de vidrio en la que se ha hecho un elevado vacío.

Un mecanismo responsable de la atenuación de la radiación X al incidir ésta sobre la materia es la dispersión, que consiste en la desviación de la dirección del fotón con igual (dispersión elástica) o menor (dispersión inelástica) energía, por colisión con un electrón.

Los fenómenos de difracción se producen cada vez que la luz pasa a través de una estructura periódica que posee características que se repiten regularmente o cuando la luz es reflejada por una estructura de esta clase. Ya que en un cristal existen distintas familias de planos, con distintos espaciados, existirán también distintas direcciones de difracción. Se dice que el patrón de difracción es una huella dactilar de las sustancias cristalinas.

La información proporcionada por la difracción de rayos X posee dos aspectos claramente diferenciados y complementarios: la geometría de las direcciones de difracción, correspondiente al tamaño y la forma de la celda unitaria del cristal, con las cuales es posible conocer el sistema cristalino y las dimensiones de la celda. Por su parte la intensidad de los rayos difractados nos brinda información sobre la naturaleza de los átomos y las posiciones de estos en la red cristalina (46).

4.13.3.1 DIFRACCIÓN DE POLVOS O MÉTODO DEL POLVO POLICRISTALINO:

En este método la muestra se pulveriza tan finamente como sea posible y se asocia con un material amorfo en forma de eje acicular de 0.2 a 0.3 mm de diámetro. Esta muestra de polvo está formada idealmente por partículas cristalinas en cualquier orientación. Para asegurar que la orientación de estas pequeñas partículas sea totalmente al azar con respecto del haz incidente, la muestra generalmente se hace girar en el haz de rayos X durante la exposición. La cámara de polvo es una caja plana en forma de disco con una aguja ajustable en el centro de la misma para montar la muestra. El obturador para el haz de rayos X se encuentra en un cilindro junto con un colimador. Se sitúa la película dentro de la cámara, con dos agujeros perforados, de modo que el tubo del colimador y del obturador pasan a través de ellos una vez que la película se adapta adecuadamente a la superficie interna de la cámara (46).

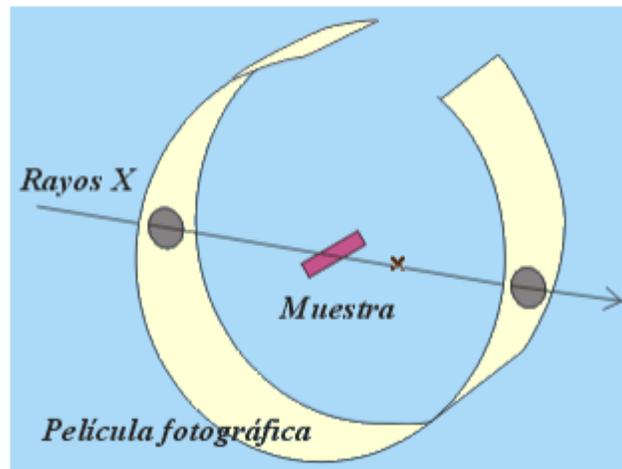


Figura 8. Esquema general de un difractómetro de rayos X (46)

4.13.4 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-VIS CON ESFERAS DE INTEGRACIÓN (DRS)

En la reflectancia externa la energía que penetra una o más partículas es reflejada en todas las direcciones y sus componentes son llamados “reflectancia difusa”. La celda usada en DRIFT refleja radiación al polvo y colecta la energía reflejada sobre un ángulo amplio. La luz esparcida puede ser colectada directamente del material en el recipiente de muestra o de manera alterna del material colectado usando un pad de muestreo abrasivo. La técnica DRIFT es muy útil para muestras en polvo o fibras, en la figura 10 se ilustra la reflectancia difusa de la superficie de una muestra (47).

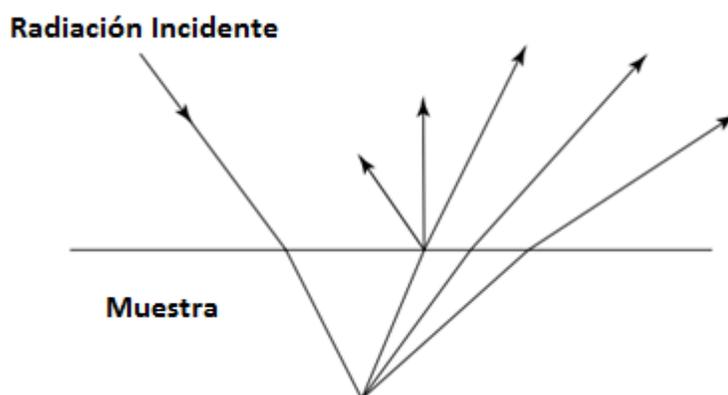


Figura 9. Ilustración del fenómeno de difracción.

Las medidas de reflectancia en condiciones normales están compuestas por dos tipos de reflexión: la especular y la difusa. La componente especular brinda muy poca información sobre la composición de la muestra por lo que su influencia en las medidas es minimizada por la posición del detector respecto a la muestra. Al contrario la componente difusa aporta información realmente útil acerca de la muestra. La luz que es reflejada en el mismo ángulo, pero en dirección opuesta, que la fuente de luz se denomina luz reflejada especularmente. La luz que es dispersada en muchas direcciones y que no es reflejada se denomina reflectancia difusa(48).

La superficie del objeto define la cantidad de reflectancia especular y de reflectancia difusa. La espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) es una técnica ampliamente usada ya que puede realizarse con pequeñas cantidades de muestra, de diversas temperaturas y estados físicos. La espectroscopia de reflectancia difusa puede ser dividida en dos categorías: reflexión interna y reflexión externa. En el método de reflexión interna es estudiada la interacción de la radiación electromagnética de la interface entre la muestra y el medio con una mayor refracción, mientras que la reflexión externa surge de la radiación reflejada de la muestra a la superficie. La reflexión externa abarca dos tipos de reflexión: La reflexión especular y la reflexión difusa (47).

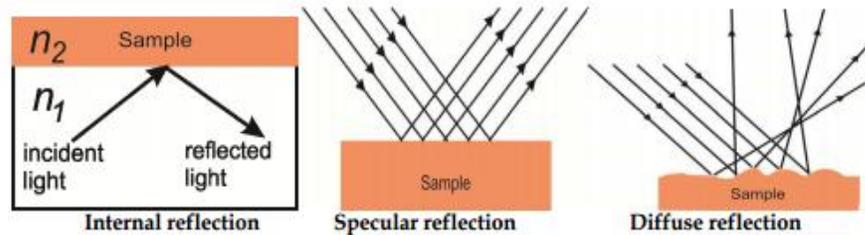


Figura 10. Descripción del fenómeno de Reflexión interna, especular y difusa(47).

4.13.5 BRUNAUER–EMMETT–TELLER (BET)

Esta técnica fue publicada por primera vez en el año 1938 por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, y Edward Teller. Su objetivo es explicar la absorción física de moléculas gaseosas sobre la superficie de un sólido. De esta forma es determinada la absorción de un sólido, y su área superficial(49) .

El análisis BET genera el área específica de un material mediante la absorción de un gas inerte generalmente nitrógeno. La cantidad de nitrógeno absorbida es cuantificada mediante la presión relativa en el medio (50).

La determinación del área superficial específica y el tamaño de los poros, al igual que conocer el área y el volumen de estos poros ayudan en el conocimiento de la porosidad del material. Dependiendo de ello el sólido puede ser empleado en actividades como desarrollo de huesos artificiales, catálisis, técnicas de filtración entre otras.

4.13.6 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopia electrónica de barrido es una de las técnicas analíticas más empleadas actualmente, tiene como finalidad principal la caracterización e identificación de las propiedades microestructurales de partículas sólidas a través de un análisis superficial. Se basa en incidir un rayo de electrones producido por un cañón termoiónico (generalmente de tungsteno o hexaboruro de lantano) o un cañón de emisión de campo FEG, de las siglas en inglés "*Field EmissionGun*", el cual realiza un barrido a través de la superficie de la muestra de forma horizontal; este rayo genera electrones primarios y secundarios propios de los elementos de la muestra. El tamaño de partícula que puede ser determinado se encuentra fuertemente ligado a la resolución del equipo empleado (51).

Una de las ventajas de la técnica "*Scanning Electron Microscopy*" (SEM) sobre la técnica de "*Transmission Electron Microscopy*" (TEM), radica en la sencillez de la preparación de las muestras, ya que no se necesita la transparencia ante los electrones(51).

Una de las líneas de trabajo más empleadas actualmente, se centra en el conocimiento de los variados mecanismos de actuación de las aberraciones de imagen y los límites de la resolución en la formación de imágenes a partir de haces de electrones. La

aberración en este caso se debe a la imposibilidad de concentrar los electrones secundarios en un solo punto y por tanto la imagen resultante se obtiene de forma distorsionada.

Los electrones secundarios son producidos cuando un electrón del haz incidido pasa muy cerca del núcleo de un átomo de la muestra, brindando la energía necesaria a uno o más de los electrones interiores para ser expulsados de la muestra. Estos electrones expulsados son de muy baja energía (por debajo de 5 eV), por lo que para ser detectados deben encontrarse muy cerca de la superficie de la muestra(52).

Por su parte los electrones retrodispersados son producidos cuando un electrón del haz choca de manera frontal contra el núcleo de un átomo de la muestra, siendo repelido en sentido contrario fuera de esta. La intensidad de este fenómeno varía proporcionalmente con el número atómico de la muestra. Como son de valores únicos, se utilizan para obtener mapas de información sobre la composición de las superficies de las muestras, muy usado esto en SEM (52).

4.13.6.1 ENERGY DISPERSIVE X-RAY (EDS)

La espectroscopía de rayos X de energía dispersiva es una técnica analítica utilizada para el análisis elemental o caracterización química de una muestra. Se basa en la interacción de una fuente de rayos X con esta. Las capacidades de esta caracterización se deben en gran parte al principio fundamental de que cada elemento presenta una estructura electrónica única, permitiendo un pico único en el espectro de rayos X (53).

El rayo incidente excita un electrón de la capa más interna de un átomo en estado basal, expulsándolo de su nivel de energía, el hueco formado es ocupado por un electrón de una capa externa de mayor energía y la diferencia de energía es cuantificada en forma de rayos X. Como las energías emitidas son características de las diferencias energéticas de las capas de un elemento, es posible determinar la composición elemental de una muestra (53).

4.14 LÍMITE DE DETECCIÓN

El límite de detección es la concentración o masa mínima del analito que puede ser detectada con un nivel de confianza conocido. Este límite depende de la relación entre la magnitud de la señal analítica y el tamaño de las fluctuaciones estadísticas en la señal blanco (54). El límite de detección encontrado para la curva de calibración de verde de malaquita realizada, fue fundamentado en la siguiente ecuación:

$$S_m = \overline{S_{bl}} + kS_{bl} \quad (12)$$

En donde:

S_m : Valor mínimo medible.

S_{bl} : Señal del blanco

K: Ecuación de Kaiser; variación en el blanco debida a errores aleatorios.

4.15 LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

El límite de cuantificación es la cantidad más pequeña del analito en una muestra que puede ser cuantitativamente determinada con exactitud aceptable. Se define como la cantidad de analito que proporciona una señal igual a la del blanco más diez veces la desviación estándar del blanco (54).

$$S_Q = \overline{S_{bl}} + 10S_{bl} \quad (13)$$

En donde:

S_m : Valor mínimo medible.

S_{bl} : Señal del blanco

10: Número de veces estimado para la desviación estándar del blanco, variación en el blanco debida a errores aleatorios.

4.16 GENERAL STRUCTURE ANALYSIS SYSTEM (GSAS)

General Structure Analysis System (GSAS) es un paquete de software empleado para la aproximación de modelos estructurales a rayos X y datos de difracción de neutrones. El método Rietveld puede ser usado con ambos métodos de difracción, cristal único y difracción de polvos (55). Un diagrama experimental de difracción en polvo viene normalmente dado por dos tablas con la forma $(2\theta_i, y_i)$. En el caso de datos que han sido previamente manipulados o normalizados es necesaria una tabla adicional $(2\theta_i, y_i, \sigma_i)$, donde σ es la desviación estándar asociada, según la estadística de Poisson, al valor de intensidad y_i . Este valor de σ es necesario a la hora de pensar adecuadamente los residuos en el proceso de mínimos cuadrados.

El método de Rietveld consiste en el refinamiento de la estructura cristalina y/o magnética de un determinado material, minimizando las diferencias al cuadrado ponderadas entre las intensidades observadas y las calculadas por los picos de Bragg. La función minimizada, para el caso simple de una estructura con parámetros sin restricciones, por el método de Rietveld la podemos escribir como:

$$X^2 = \sum_{i=1}^n w_i \{Y_i - Y_{ci}(\alpha)\}^2 \quad (14)$$

Donde $W_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$, Siendo σ_i^2 la varianza de la observación i-ésima.

El método de Rietveld permite resolver casos más complejos como considerar varios modelos estructurales simultáneamente o definir restricciones entre los parámetros (56).

4.17 EXPGUI

Es una interfaz gráfica empleada para la interfase de GSAS que es usado para modificar directamente los archivos experimentales de GSAS y para ejecutar programas específicos dentro de esta misma interfase. Ambos programas, GSAS y EXPGUI, son necesarios para el desarrollo del refinamiento (55).

5. METODOLOGÍA

Los procedimientos realizados en este proyecto tuvieron como finalidad la síntesis de TiO_2 dopado con nitrógeno a diferentes proporciones, así como la determinación de la eficiencia del método de síntesis y de las fuentes dopantes utilizadas, para su posterior evaluación fotocatalítica en la degradación del colorante verde de malaquita en agua bajo luz visible.

A continuación se describen los procedimientos en el orden que se realizaron además de los materiales, equipos y reactivos utilizados a lo largo de todo el trabajo.

5.1 MATERIALES Y EQUIPOS

Los siguientes materiales y equipos fueron utilizados durante el presente trabajo. Los materiales mencionados son los de mayor relevancia para el trabajo específico realizado, sin dejar de lado el material clásico de laboratorio. Algunos de los equipos empleados pertenecen a instituciones externas a la universidad: Universidad de Sao Paulo, Universidad Autónoma de México, Universidad del Quindío y Universidad Industrial de Santander.

5.1.1 MORTERO DE ÁGATA

El mortero de ágata fue empleado para la obtención de polvos más finos ya que éste no presenta poros en su superficie por lo cual no hay pérdida de material en el proceso de maceración. Este mortero pertenece al grupo de investigación en fotocatalisis y estado sólido (GIFES) de la Universidad Tecnológica de Pereira. Marca Fisher Scientific ref. 12-905^a, diámetro 65 mm.

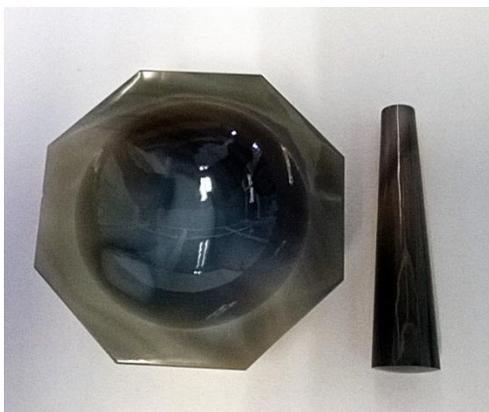


Figura 11. Mortero de ágata.

5.1.2 NAVE DE ALTA ALÚMINA

Debido a las altas temperaturas de síntesis empleadas se utilizó una nave de alta alúmina resistente a estas. Marca Sigma – Aldrich ref. Z561746-1EA, con capacidad de 10 mL.



Figura 12. Nave de alta alúmina.

5.1.3 MUFLA

Se utilizó en el proceso de síntesis a las temperaturas de 450 °C para una primera calcinación y 700 °C para asegurar la presencia de una sola fase y la eliminación de materia orgánica.



Figura 13. Muffa.

5.1.4 ESPECTROFOTÓMETRO IR

Con el fin de conocer las variaciones en las absorciones de los diferentes polvos sintetizados y comprobar las diferencias existentes entre ellos. Marca AGILENT CARY 360, modelo G8044AA CARY 360, serial US13061615.

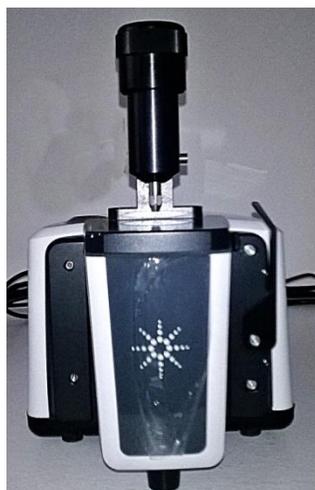


Figura 14. Espectrofotómetro IR AGILENT CARY 360.

5.1.5 DIFRACTOMETRO DE RAYOS X

El difractómetro de rayos X se empleó con el objetivo de conocer la fase cristalina de los polvos sintetizados. Dos equipos fueron utilizados: Difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance en la Universidad del Quindío y un difractómetro de rayos X Shimadzu XRD-7000 en la Universidad São Paulo.

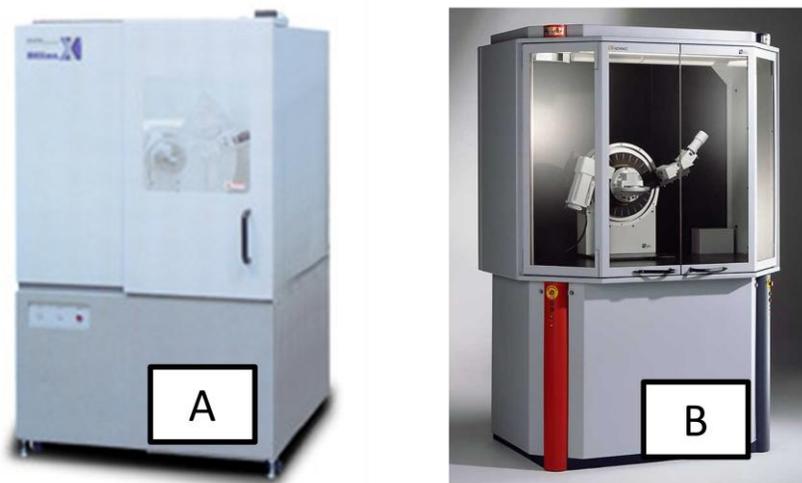


Figura 15. Difractómetro de rayos X A) Shimadzu XRD-7000. B) Bruker D8 Advance.

5.1.6 ESPECTRÓMETRO DE REFLECTANCIA DIFUSA

Este equipo fue usado con la finalidad de conocer la disminución del *band gap* de tres de las muestras sintetizadas para comprobar su dopaje. Equipo Varian Cary 5E UV-Vis-Nir.

5.1.7 ANALIZADOR DE ÁREA SUPERFICIAL

En el análisis de área superficial se utilizó un equipo de análisis BET para además conocer las características del poro. Marca Quantachrome NovaWin ref. Nova 1000e.



Figura 16. Equipo de análisis BET Quantachrome NovaWin.

5.1.8 ESPECTROFOTÓMETRO UV-VIS

Se emplearon dos equipos de espectroscopía UV-Vis, el primero con el fin de conocer los picos de absorción en un barrido espectral del colorante verde de malaquita; el segundo para realizar las mediciones de absorbancia durante el proceso de degradación a la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción. Marca Shimadzu, modelo UV 1700; Marca Genesis, modelo UV 20.



Figura 17. Espectrofotómetro UV-VIS, izquierda Genesis 20 (izquierda), Shimadzu UV 1700 (derecha).

5.1.9 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

El microscopio electrónico de barrido fue empleado para conocer el tamaño de las partículas sintetizadas y la composición elemental de los polvos. Marca Quanta, modelo 650 FEG SEM.

5.2 REACTIVOS

Los reactivos empleados en la realización de este trabajo son reactivos de alta pureza brindados por el grupo de investigación GIFES (grupo de investigación en fotocatalisis en estado sólido) y la Escuela de Química de la Universidad Tecnológica de Pereira.

Tabla 2. Reactivos empleados en el proceso de síntesis del TiO₂.

Reactivo	Pureza (%)	Marca
Urea	99,5	Merck
Nitrato de Amonio	99,8	Sigma- Aldrich
Ácido Cítrico	99,5	Merck
Etilenglicol	99,5	CARLO ERBA
Metanol	99,9	Merck
Cloruro de Titanio	99,9	Merck
Acetona	99,8	Fisher Chemical

5.3 SELECCIÓN DEL MÉTODO DE SÍNTESIS

Para la síntesis de cada una de las muestras fue seleccionado el método de Pechini, por su relativa simplicidad metodológica y facilidad respecto a los reactivos empleados. Además, ofrece ventajas respecto a los tradicionales métodos de síntesis sol-gel, ya que no utiliza alcóxidos, se obtienen tamaños de partícula pequeños, áreas superficiales grandes y altos niveles de pureza (11, 26, 40, 41).

5.4 DETERMINACIÓN DE LOS CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS

Para la síntesis de cada muestra se calculó la cantidad estequiométrica de nitrógeno dopante necesaria que debería introducirse en la red cristalina. Tomando como base la fórmula molecular $TiO_{2-x}N_x$, siendo x la cantidad de nitrógeno dopante con valores de 0,1; 0,4; 0,6 y 0,8 en fracción molar respectivamente. La tabla 3 muestra las cantidades estequiométricas de los reactivos. La pureza de los reactivos fue tomada en cuenta para la realización de los cálculos de síntesis.

Tabla 3. Cantidades estequiométricas para la síntesis de $TiO_{2-x}N_x$ en proporciones de nitrógeno de 0,0; 0,1; 0,4; 0,6 y 0,8 en fracción molar.

Reactivos necesarios para la síntesis de TiO_xN_y							
Masa de $TiO_{2-x}N_x$ (g)	Dopaje (x)	Urea (g)	Nitrato de amonio (g)	Etilenglicol (mL)	Ácido cítrico (g)	$TiCl_4$ (mL)	MeOH (mL)
2	0,1	0,0754	0,1006	9,3350	48,1606	2,7014	30
2	0,4	0,3040	0,4054	9,4094	48,5924	2,7218	30
2	0,6	0,4584	0,6112	9,4642	48,8266	2,7356	30
2	0,8	0,6142	0,8190	9,5134	49,0754	2,7496	30
1	0,0	0,0000	0,0000	4,6609	24,0463	1,3473	30
		1,4520	1,9362	42,3829	218,7013	12,2557	150

5.5 SÍNTESIS DEL $TiO_{2-x}N_x$

Se emplearon dos fuentes de nitrógeno dopante: urea y nitrato de amonio. La cantidad agregada de fuente dopante a cada muestra dependió del grado de dopaje de la misma. Todos los reactivos utilizados durante esta síntesis fueron de grado analítico y todos los materiales se mantuvieron limpios y secos durante los procedimientos realizados. Siguiendo el procedimiento del método de Pechini, los polvos de $TiO_{2-x}N_x$ se prepararon siguiendo una proporción estequiométrica de 10:1 molar en (etilenglicol) $C_6H_8O_7$: TiO_2 y 6:1 molar en (ácido cítrico) $C_2H_6O_2$: TiO_2 , esto para la preparación del precursor de la resina polimérica. En cada una de las síntesis realizadas se emplearon cantidades cercanas a las estequiométricas para la obtención de dos gramos de $TiO_{2-x}N_x$, respectivamente, y un gramo de TiO_2 . Inicialmente se mezclaron, en una cápsula de porcelana limpia y seca con agitación constante las cantidades precisas de $C_2H_6O_2$, $TiCl_4$ y metanol. Consecutivamente se agregó la cantidad necesaria de $C_6H_8O_7$ y la respectiva cantidad de fuente dopante (urea o nitrato de amonio). Se continuó la agitación en una manta de calentamiento, sin llegar a

sobrepasar los 80°C. La mezcla se agitó hasta obtener una solución homogénea de un tono amarillo traslucido y sin ningún sólido visible. Luego de lograr dicha solución, se aumentó el calentamiento para obtener el polímero; la agitación se llevó a cabo hasta que la viscosidad de la solución lo permitió y se observó un burbujeo constante. Todos los procesos de la síntesis se realizaron bajo cabina de extracción. Cada una de las muestras se introdujo a una mufla a 200°C durante una hora y posteriormente se aumentó la temperatura con una rampa de 5°C por minuto hasta 400°C, los cuales se mantuvieron por dos horas. Las capsulas se retiraron de la mufla y su contenido se maceró en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino. Esta maceración se llevó a cabo con la ayuda de acetona como dispersante. El polvo obtenido de cada muestra se introdujo a una mufla en una cápsula de alta alúmina y se sometió a una temperatura de 550 °C durante una hora, posteriormente esta se aumentó hasta 700 °C durante seis horas. Una vez terminado el calentamiento cada uno de los polvos fue almacenado en un eppendorf limpio y seco. De cada uno de estos polvos obtenidos se tomaron muestras para realizar análisis posteriores. La ilustración 1 muestra el diagrama de flujo de la síntesis de $TiO_{2-x}N_x$. Nueve muestras fueron obtenidas por medio de esta síntesis: una sin dopar, cuatro de $TiO_{2-x}N_x$ dopadas con urea en proporciones 0,1; 0,4; 0,6 y 0,8 en fracción molar, y cuatro de $TiO_{2-x}N_x$ dopadas con nitrato de amonio en proporciones 0,1; 0,4; 0,6 y 0,8 en fracción molar.

Las temperaturas iniciales se emplearon para eliminar progresivamente la materia orgánica correspondiente al gel formado y así permitir la formación del óxido. La temperatura de 700 °C se empleó para obtener una fase de rutilo pura ya que a temperaturas inferiores pueden obtenerse mezclas entre las fases anatasa-rutilo (11).



Ilustración 1. Diagrama de flujo para el proceso de síntesis de los polvos de TiO_2

5.6 DISEÑO DE FOTORREACTOR DE LUZ VISIBLE

Se construyó un reactor de madera, el cual pudiera albergar de manera correcta la lámpara de luz visible. Este se pintó de color blanco con un recubrimiento de aluminio en su interior, para evitar pérdidas por luz absorbida por las paredes. Las dimensiones de este reactor son: 60 cm x 40 cm x 40 cm. En su interior de igual forma se albergaron dos agitadores magnéticos. El reactor cuenta con un reflector LED de luz visible de 50W, modelo LG 714, voltaje AC 85-265V.



Figura 18. Reactor fotocatalítico de luz visible con lámpara LED

5.7 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Cada una de las muestras fue enviada al difractor de rayos X de la Universidad del Quindío, donde se les realizó difracción de rayos X sin refinamiento en un difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance, con goniómetro vertical, detector centelleo (NaI), tubo con ánodo de Cu, monocromador de grafito a la entrada del detector, filtro de Ni para la línea Kb del Cu, y portamuestras de nueve posiciones. Los análisis realizados fueron medidos entre 5° y 90°, con un paso de 0,02° y un tiempo de paso de 0,4 segundos.

Posteriormente, análisis de difracción de rayos X fueron llevados a cabo en la Universidad de São Paulo, Brasil, sin refinamiento. Fueron medidos en un equipo Shimadzu XRD-7000, entre 5° y 80°, con una velocidad de 0,002° por minuto, con filtros D1 en la fuente, S1 en el detector y un monocromador con un espesor de 0,15 mm. Estos últimos fueron realizados únicamente para las muestras sintetizadas que presentaron impurezas en el análisis inicial luego de ser sometidas a un proceso de purificación.

5.8 PURIFICACIÓN DE MUESTRAS

Debido a las impurezas encontradas en la difracción de rayos X preliminar realizado en la Universidad del Quindío, se procedió a la purificación de dichas muestras. Para ello cada muestra se sometió a un lavado con agua desionizada con agitación constante durante dos horas; de allí se filtró y se llevó a una estufa con una temperatura de 250 °C durante dos horas. Para comprobar la purificación se realizó una nueva toma de la difracción de rayos X por cada muestra en la Universidad de São Paulo, Brasil.

5.9 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA

Esta prueba se realizó en un equipo Agilent Cary 360, modelo G8044AA Cary 360, serial US13061615 de la Universidad Tecnológica de Pereira. Se llevó a cabo el análisis de espectro infrarrojo para cada una de las nueve muestras sintetizadas, tanto las muestras dopadas con urea como con nitrato de amonio. Para las muestras que presentaron impurezas en la difracción de rayos X, el espectro de IR fue realizado antes y después de su purificación.

5.10 ESPECTROSCOPÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA (DRS)

El análisis de reflectancia difusa se llevó a cabo a las muestras de TiO₂ sin dopar y dopadas en proporciones 0,1 y 0,4 en proporción molar a partir de urea.

5.11 ANÁLISIS DE ÁREA SUPERFICIAL (BET)

Este análisis se llevó a cabo en un equipo Nova 1000e de Quantachrome, en la universidad de São Paulo, Brasil. Los análisis realizados fueron área superficial, isoterma de absorción y determinación del tamaño de poro. Se empleó gas de nitrógeno a 160 °C, con un barrido de sección de 16,2 Å utilizando una cell ID 33. La duración del análisis fue de 24 horas. El análisis fue realizado para la muestra de TiO₂ con dopaje de 0,6 a partir de nitrato de amonio.

5.12 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

Este análisis fue realizado para las muestras de TiO₂ sin dopar, con dopaje de 0,4 a partir de urea y 0,6 a partir de nitrato de amonio. Cada una de las muestras fue colocada en un porta-muestras individual usando cinta de carbono doble faz para su fijación. La adquisición de las imágenes se realizó con un Microscopio Electrónico Quanta FEG 650 ambiental (ESEM), trabajando en el modo de alto vacío utilizando el Detector de Electrones Secundarios “Everhart-Thornley Detector” (ETD) y el detector de electrones retrodispersados “BackscaterElectron Detector” (BSED).

5.12.1 ANÁLISIS QUÍMICO (EDS)

Los análisis puntuales, fueron realizados gracias a que este instrumento está acoplado a un detector EDAX APOLO X que tiene una resolución de 126.1 eV (en. Mn K α) para realizar análisis EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy), proporcionando información cualitativa y semi-cuantitativa de los elementos químicos presentes en los materiales. Los elementos químicos detectados mediante el EDS se rastrearon en los puntos de interés, revelando las posibles concentraciones elementales.

5.12.2 EXPERIMENTAL

Las muestras suministradas fueron montadas en el porta-muestras e insertadas en un Quanta 650 FEG SEM ambiental (ESEM) (Microscopio Electrónico de Barrido). El análisis de las muestras se realizó bajo las siguientes condiciones analíticas:

5.12.2.1 IMÁGENES DE ELECTRONES RETRODISPERSADOS (BSED): Voltaje de aceleración 10 KV, tamaño de spot 2, 3.

5.12.2.2 ANÁLISIS QUÍMICO (EDS): Usando el detector SDD Apollo X, voltaje de aceleración 20 KV tamaño de spot 4, distancia de trabajo 10 mm.

Durante el procedimiento, se tomaron imágenes SE y BSE a 1000, 5000, 20000 y 100000X de magnificación, y se realizó el análisis EDS a una magnificación de 20000x en dos puntos.

5.13 REFINAMIENTO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA

El refinamiento de las muestras se realizó con el objetivo de establecer la proximidad de los dopajes reales obtenidos tanto con el TiO_2 teórico como con el TiO_2 dopado teórico basado en la estequiometría elegida para dicho dopaje.

El refinamiento se llevó a cabo con el programa *GSAS*. Mediante este trabajo se refinaron los patrones de difracción de las muestras de $\text{TiO}_{1.4}\text{N}_{0.4}$ dopada con urea y $\text{TiO}_{1.1}\text{N}_{0.6}$ dopada con nitrato de amonio y posteriormente purificada. Esto fue realizado con respecto a TiO_2 puro en su fase rutilo y TiO_2 dopado con nitrógeno en fase rutilo con las proporciones estequiométricas planteadas. Se utilizó el grupo espacial $P4_2/mnm$ y cuyos parámetros de red a , b y c son: 4,593, 4.593 y 2,959 Å y ángulos de celda α , β y γ con valores de 90°, 90° y 90° respectivamente. La ocupación fue definida con base a las relaciones estequiométricas en cada caso. El número de ciclos empleados fue 10.

El refinamiento empleado fue basado en dos tipos de métodos analíticos de regresión de mínimos cuadrados; ellos son: El método de Rietveld y el método de Le Bail. Los parámetros refinados en el método de Rietveld fueron:

- Zero
- Background
- Fase (celda unitaria, posición, vibración térmica y ocupación)
- GU, GV, LX, LY, ASYM, LD.

Una vez establecidos los parámetros de cada una de las redes, fue realizado el diseño de cada una de las celdas mediante el programa *Diamond 3.0*. Esto con la finalidad de conocer el volumen de la celda y el ángulo metal-oxígeno-metal, además de comparar las celdas teóricas con las experimentales y observar la conformación elemental de las celdas obtenidas.

5.14 PROCESO DE DEGRADACIÓN

El proceso de degradación del verde de malaquita fue llevado a cabo en el fotorreactor de luz visible. El tiempo empleado para cada degradación fue de 200 minutos, cada ensayo se realizó por triplicado, exceptuando la fotodegradación con urea que se realizó por duplicado.

5.14.1 PREPARACIÓN SOLUCIONES COLORANTE VERDE DE MALAQUITA

Para la preparación de las soluciones del colorante verde de malaquita se tomo como referencia una concentración de 6 mg/L para su posterior fotodegradación. Debido a la naturaleza del colorante en cuestión, las concentraciones para cada solución preparada variaron ligeramente con respecto a la concentración teórica establecida para el análisis, sin llegar a ser esto un obstáculo para llevar a cabo exitosamente el proceso de fotodegradación.

5.14.2 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN MADRE

Para la preparación de la solución madre se tomó como base una solución de 14 mg/L. Para ello se pesó con exactitud 14 mg del colorante verde de malaquita y se disolvieron en un litro de agua destilada.

5.14.3 DETERMINACIÓN DE MÁXIMO ABSORCIÓN

La determinación del máximo de absorción se llevó a cabo mediante un barrido espectral en un espectrofotómetro Shimadzu UV 1700, desde 400 nm a 800 nm, de la solución madre de 14 mg/L. Se utilizaron celdas equivalentes para este procedimiento.

5.14.4 PREPARACIÓN DE PATRONES

Se prepararon patrones a partir de la solución madre de 14 mg/L del colorante verde de malaquita de concentraciones 1,12; 1,96; 4,2; 6,16; 8,12; 10,08 y 12,04 mg/L tomando volúmenes 43, 36, 29, 22, 15, 7 y 4 mL y llevando a 50 mL con agitación constante hasta su homogenización.

5.14.5 CURVA DE CALIBRACIÓN

Con las dos longitudes de onda de máxima absorción encontradas, 618 nm y 427 nm, se realizó la medición de ABS de una alícuota de cada uno de los patrones preparados en un espectrofotómetro UV Genesis 20. Se utilizaron celdas equivalentes para cada uno de los patrones. Finalmente se presentó gráficamente los resultados de Absorbancia vs. Concentración para obtener la curva de calibración y por medio de regresión lineal conseguir la ecuación que describe el comportamiento de la recta.

5.14.6 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN REAL DEL COLORANTE VERDE DE MALAQUITA

Al encontrarse que el verde de malaquita logra absorciones de luz visible a dos longitudes de onda (427 y 618 nm) fue necesaria la determinación de la concentración

real dependiente de una sola especie. Para ello se llevó una solución madre de verde de malaquita de 384 mg/L a pH ácido (1,86) y básico (11,17) para asegurar la presencia de solo una de las formas absorbentes. Pero esto no fue posible ya que a pH ácido aún coexisten ambas y a pH muy básico la solución se torna incolora con increíble rapidez, es por esto que la fotodegradación solo es analizable a la longitud de onda de mayor absorción, es decir a 618 nm.

5.14.7 FOTODEGRADACIÓN

Para la fotodegradación con luz visible del colorante verde de malaquita se tomaron 100 mL de la solución preparada de 6 mg/L anteriormente. Este volumen fue transferido a un erlenmeyer de 100 mL, posteriormente se le adicionaron 70 mg del fotocatalizador de TiO_2 correspondiente. Antes de la adición del fotocatalizador, se midió la ABS inicial de cada una de las muestras. Se llevó durante 20 minutos a oscuridad completa. A ninguna de las muestras fotodegradadas se les modificó el pH original para asegurar que la fotodegradación correspondiera exclusivamente a la acción del fotocatalizador. Luego de este tiempo se introdujo cada muestra al fotorreactor con luz visible con un reflector led de 50 W, modelo LG 714, voltaje AC 85-265 V. Cada 20 minutos se muestrearon 2 mL de la solución, los cuales fueron filtrados con un filtro Fisherbrand con un diámetro de poro de 0,22 μm , cuatro veces cada vez antes de ser llevados al espectrofotómetro UV Genesis 20 para medir su absorbancia a las dos longitudes de onda halladas anteriormente, esto con el fin de comprobar la disminución en la concentración de ambas especies aunque para el análisis solo se consideró la longitud de onda de mayor absorción. El filtro debía ser saturado al inicio de cada fotodegradación. Se usaron celdas equivalentes en cada una de las mediciones realizadas. La duración total de cada fotodegradación fue de 200 minutos. Cada muestra se mantuvo con agitación magnética constante durante todo el proceso. Los datos obtenidos fueron tabulados para su posterior análisis gráfico.

5.14.8 CINÉTICA DE LA REACCIÓN

La cinética de las reacciones de fotocatalisis llevadas a cabo se realizó mediante la ley integral de velocidad. Se determinó el grado de cada cinética mediante la comparación del valor de r en cada gráfica, siendo los valores más cercanos a 1 los determinantes de la cinética. Se realizaron tres gráficas por ensayo, siendo estas: concentración vs tiempo, $\ln(\text{concentración})$ vs tiempo y $1/\text{concentración}$ vs tiempo, para orden cero, uno y dos respectivamente.

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO

A continuación se muestran los resultados obtenidos para la difracción de rayos X para todas las muestras sintetizadas. Este análisis fue llevado a cabo en la Universidad del Quindío. Estos espectros fueron interpretados con el programa *Match! 2* y graficado con *OriginPro 8*, fueron comparados el patrón de difracción [96-900-1682] para $O_2Ti_{0,992}$ Rutile de la International Centre for Diffraction Data (ICDD) de 2009. En el gráfico 2 el patrón de difracción superior es el obtenido para la muestra experimental, en este caso TiO_2 sin dopar, mientras el inferior, la comparación con la fase de rutilo de la base de datos, mencionada anteriormente de la ICDD. En el gráfico 3 se presentan los espectros de difracción obtenidos de todas las muestras sintetizadas, dopadas con urea y con nitrato de amonio. En este se puede observar la obtención de una única fase, correspondiente a la fase rutilo para TiO_2 .

En todos los casos los patrones de difracción son similares. Lo que indica la obtención de una sola fase (rutilo). Aun así, seis de las nueve muestras sintetizadas obtuvieron reflexiones que no están indicadas en la fase rutilo. Estas reflexiones pertenecen entonces a impurezas o contaminaciones posiblemente por un exceso de fuente de nitrógeno. La falta de desplazamientos de las principales reflexiones y las ausencias sistemáticas que no correspondan con la fase de rutilo de cada patrón de difracción asegura la formación de esta fase. Reflexiones con índices de Miller para los planos: [1 1 0], [0 1 1], [1 1 1], [1 2 1], [2 2 0] y [1 1 2] corresponden a rutilo según la base de datos empleada, estos presentaron picos bien definidos que aseguran buena cristalinidad.

La cantidad de fuente dopante, además, puede llegar a generar reflexiones alternas, que se comportan como impurezas. La intensidad de los picos presenta un incremento en cuanto aumenta la cantidad de fuente dopante adicionada. La urea, como fuente dopante, favorece la cristalinidad del óxido de titanio en comparación con el nitrato de amonio. Esto se evidencia en la disminución de las intensidades de algunos picos en los patrones de difracción presentados en el gráfico 3 y en el acercamiento al patrón de difracción de la base de datos consultada (No presenta picos diferentes).

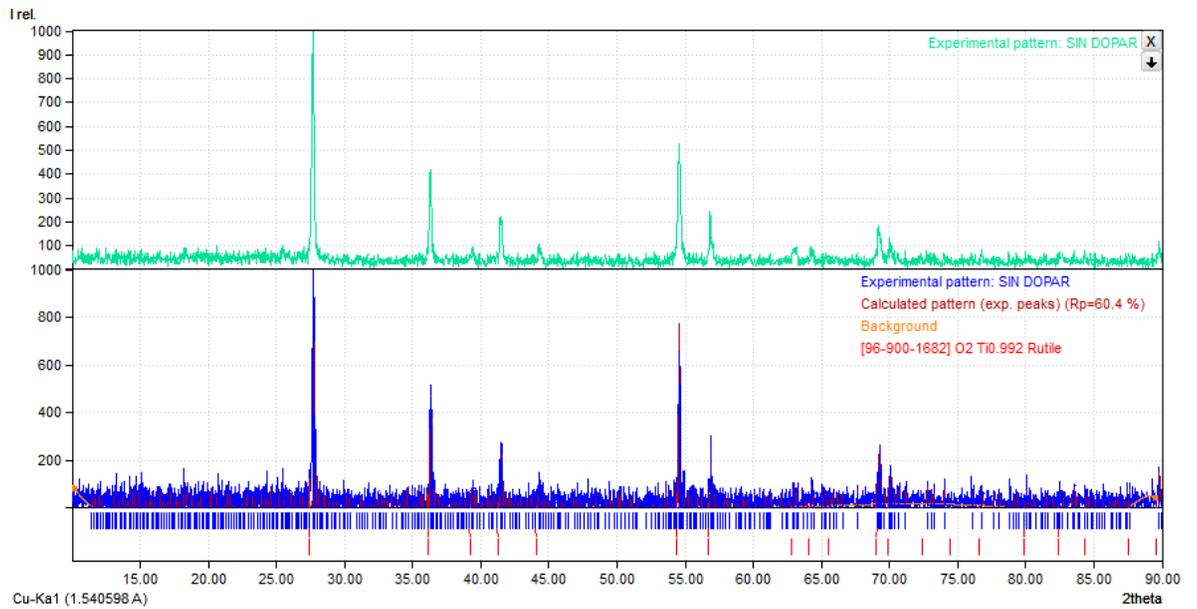


Gráfico 3. Comparación del patrón de difracción de la muestra sintetizada sin dopar con Rutilo [96-900-1682] de la ICDD

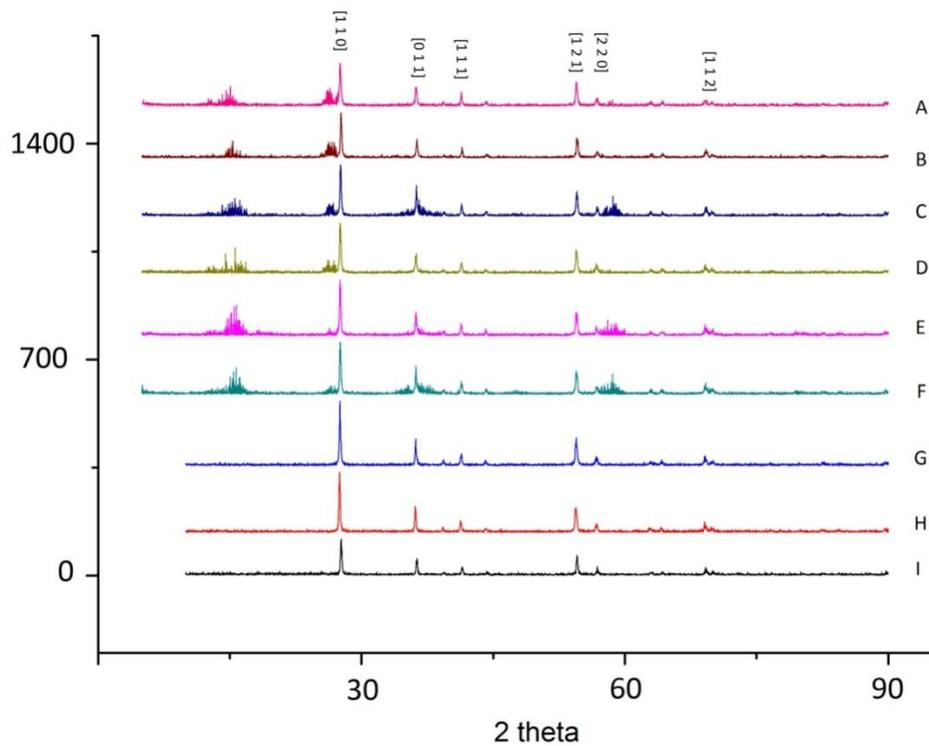


Gráfico 4. Comparación de los patrones de difracción de las muestras sintetizadas a partir de las dos fuentes dopantes con los índices de Miller correspondientes a rutilo: A) dopaje 0,8 con nitrato de amonio, B) dopaje 0,6 con nitrato de amonio, C) dopaje 0,4 con nitrato de amonio, D) dopaje 0,1 con nitrato de amonio, E) dopaje 0,8 con urea, F) dopaje 0,6 con urea, G) dopaje 0,4 con urea, H) dopaje 0,1 con urea, I) muestra sin dopar.

Después de realizada la purificación de cada una de las muestras que no presentaron un patrón de difracción de fase rutilo puro, se repitieron los análisis de DRX en la universidad de Sao Paulo, Brasil, a las muestras dopadas con nitrato de amonio. Los resultados obtenidos que se muestran en el gráfico 4 se observan completamente limpios.

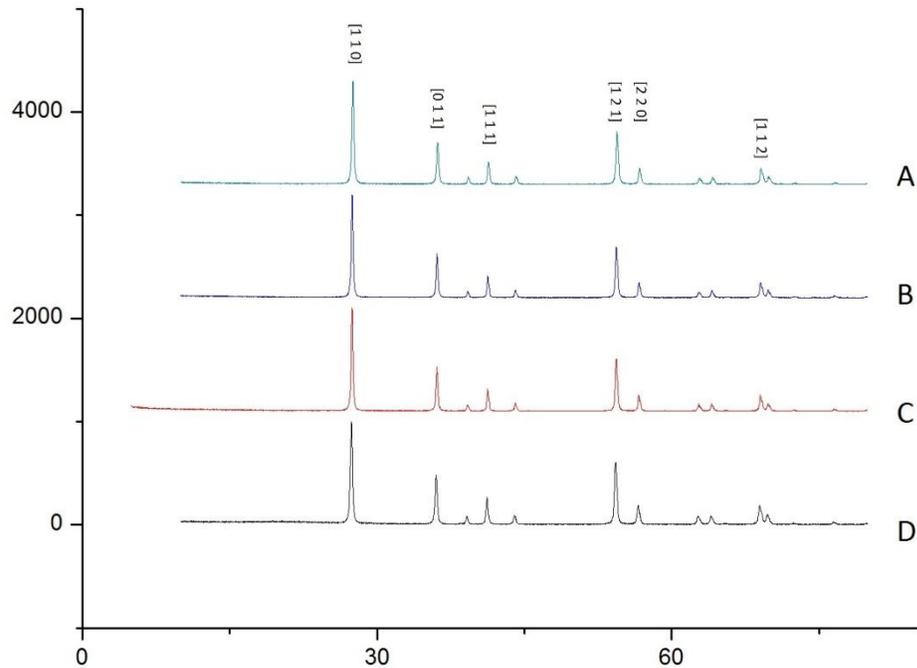


Gráfico 5. Patrones de difracción obtenidos para las muestras dopadas con nitrato de amonio luego de su purificación: A) dopaje 0,8, B) dopaje 0,6, C) dopaje 0,4, D) dopaje 0,1.

Luego de la purificación se observa en los patrones de difracción obtenidos la desaparición de los picos correspondientes a impurezas con respecto a los tomados inicialmente. Esto indica que las impurezas presentaban solubilidad en agua, por lo que se descarta que se trate de residuos de carbono (ya que la solubilidad de este en agua es baja) o que la impureza se encuentre tanto dentro de la estructura cristalina como enlazada a ella, por tanto estas impurezas pueden ser debidas a residuos de la sal usada como fuente dopante. La intensidad y el desplazamiento de las difracciones no se ven afectados por el proceso de purificación.

Gracias al proceso de purificación se observa una homogeneidad en los nuevos patrones de difracción obtenidos, lo que garantiza la eficiencia del proceso, la eliminación total de impurezas y la confirmación de la intervención de estas en los análisis de DRX.

6.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Para comprobar los cambios en la absorción de cada una de las muestras y la incidencia del dopante sobre las vibraciones, se realizó un análisis de espectroscopía infrarroja, el cual permitió diferenciar picos característicos de los compuestos y su absorbancia. Este análisis se llevó a cabo antes (gráficos 5 y 6) y después de la purificación (gráficos 7 y 8) de los compuestos que así lo necesitaron.

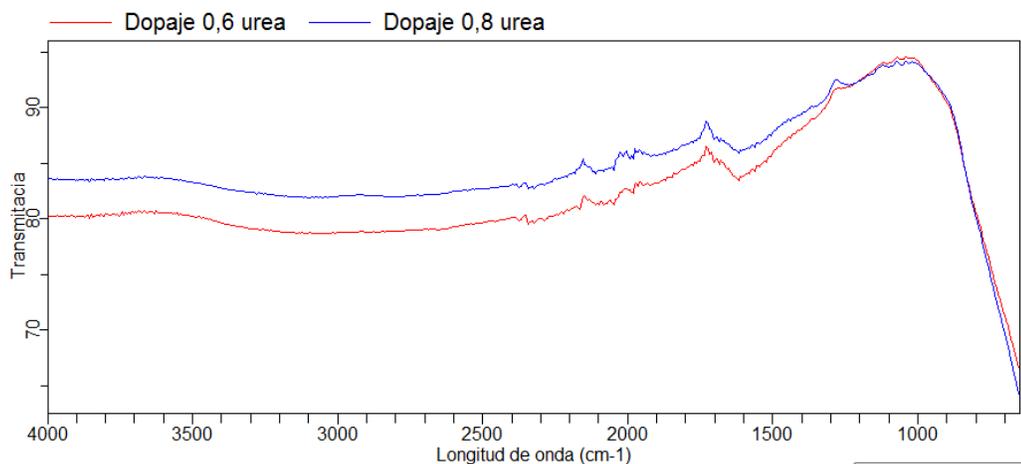


Gráfico 6. Espectro IR para las muestras dopadas con urea

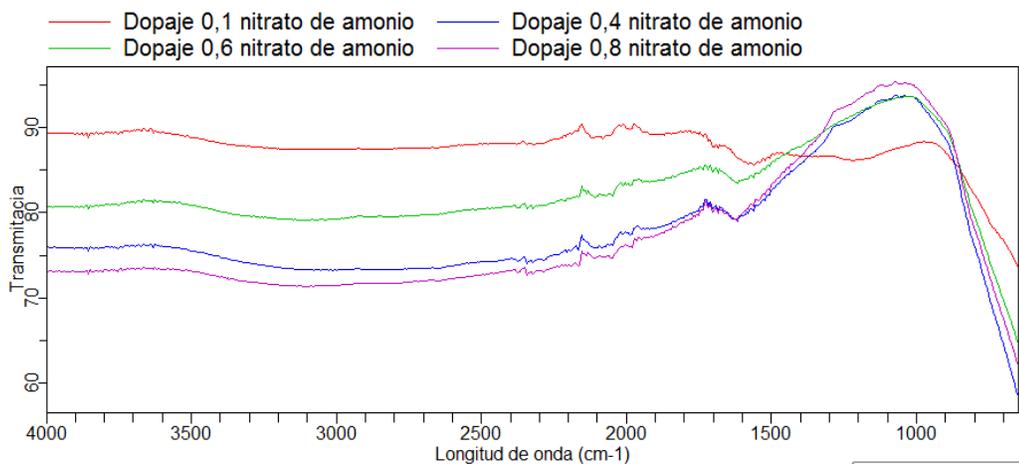


Gráfico 7. Espectro de IR para todos los dopajes con nitrato de amonio sin purificar

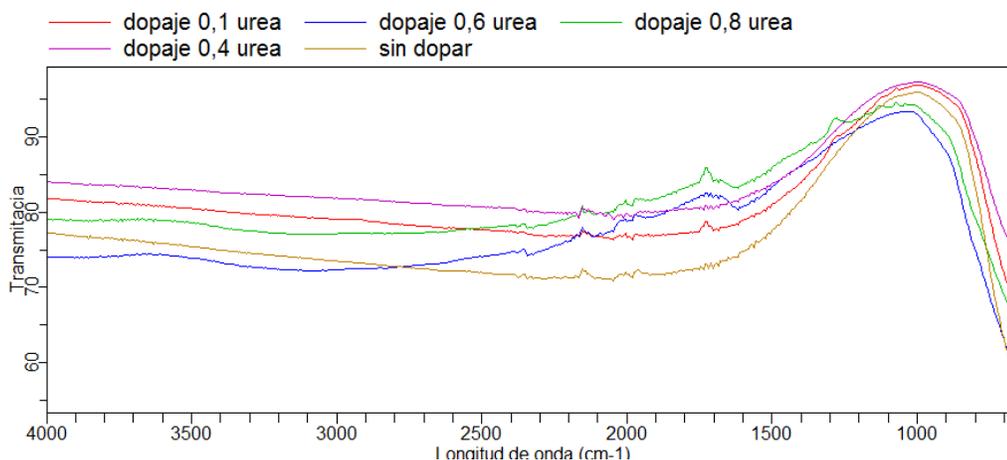


Gráfico 8. Espectro de IR para dopajes con urea de muestras purificadas y sin dopar

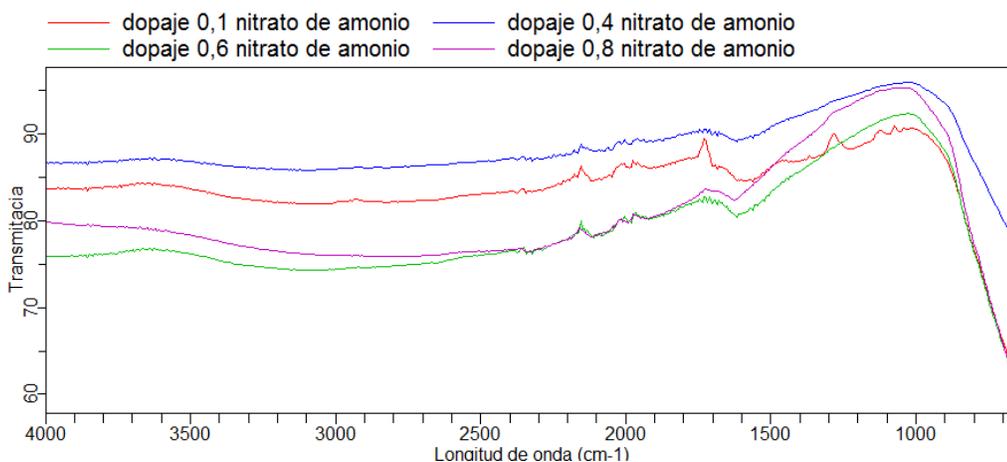


Gráfico 9. Espectro IR de muestras dopadas con nitrato de amonio purificadas

De acuerdo a las observaciones realizadas de los espectros de IR no se aprecian bandas intensas de grupos funcionales específicos entre 4000 y 2000 cm^{-1} ; descartándose así la presencia de compuestos orgánicos al finalizar la síntesis.

Se encuentra un desplazamiento de las bandas de vibración de las muestras dopadas en comparación al espectro de la muestra sin dopar, alrededor de la región de los 1000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} . Esto confirmaría la presencia de átomos de nitrógeno en la estructura, causantes de las variaciones en la cantidad de energía absorbida; este fenómeno se presenta en las muestras dopadas con ambas fuentes. De igual forma se encuentran vibraciones correspondientes al enlace Ti-O-Ti en el intervalo de los $650 - 450\text{ cm}^{-1}$ (57). La ausencia de bandas a longitudes cercanas a 1250 cm^{-1} indican que no hubo nitruración del material (58).

Se presenta un aumento en la absorción para las muestras sintetizadas que se doparon con urea en comparación con las dopadas con nitrato de amonio. Todas las muestras, antes y después de la purificación, muestran un aumento de absorción en longitudes de onda inferiores a 1000 cm^{-1} .

Al realizar la comparación de los espectros de IR antes y después de la purificación de las muestras (gráfico 6 y gráfico 8) se observa un cambio significativo en los desplazamientos de los espectros. Las absorciones para las muestras dopadas con urea, después de la purificación, son diferenciables, ya que hay un mayor espaciamiento entre ellas. Además los patrones de absorción de las muestras con dopajes de 0,1 y 0,4 en fracción molar con urea presentan un comportamiento similar, al igual que en las muestras con dopajes de 0,6 y 0,8 en fracción molar con urea. Lo que indica que la cantidad de fuente dopante afecta la capacidad de absorción de las muestras en el espectro infrarrojo.

En las muestras dopadas con nitrato de amonio no se encuentra una relación entre la absorción y la cantidad de fuente dopante adicionada. Se observa una mayor diferenciación entre cada una de las líneas de los espectros. Para las muestras con dopajes de 0,4 y 0,6 fracción molar a partir de nitrato de amonio se observa un aumento en la absorción, al contrario de lo presentado para la muestra dopada 0,8 en fracción molar a partir de nitrato de amonio, ya que esta presenta una disminución significativa. Esto indica la presencia de dopaje en la estructura cristalina debido al aumento de absorción en longitudes mayores de energía (58).

La diferencia entre las transmitancias analizadas se debe a que no se realizó una toma de muestra de manera cuantitativa, además de las variaciones normales de medición entre muestra y muestra.

6.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA (DRS)

A continuación se muestran los resultados obtenidos para la muestra sin dopar y para las muestras dopadas con urea de 0,1 y 0,4 en fracción molar (gráfico 9). De igual manera se presenta el tratamiento gráfico correspondiente a cada muestra para la determinación del valor de su *band gap* (gráfico 10, 11 y 12).

Al comparar las muestras de 0,1 y 0,4 en fracción molar dopadas a partir de urea contra la muestra sin dopar, es evidente un corrimiento del máximo de absorción hacia longitudes de onda mayores, lo que indica una disminución en la radiación electromagnética necesaria para su excitación (gráfico 9).

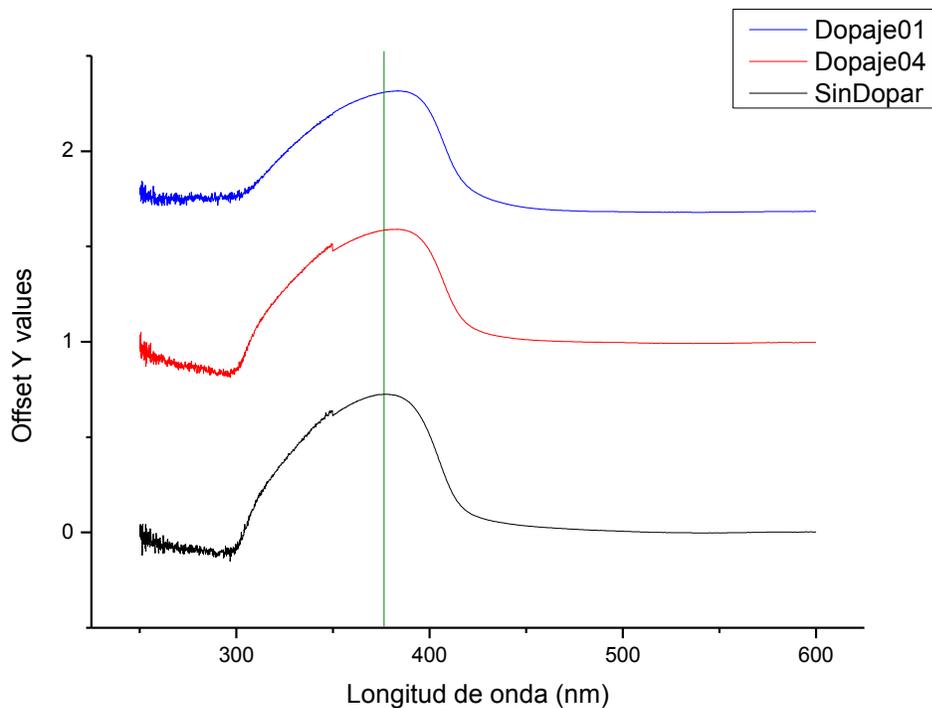


Gráfico 10. Comparación de los espectros de reflectancia difusa para la muestra sin dopar y las muestras dopadas con urea 0,1 y 0,4

Para la determinación del *band gap* de cada una de las muestras analizadas, es necesario realizar un gráfico de $h * \nu$ vs $\sqrt{Abs * h * \nu}$. Donde:

- h es la constante de Planck en eV *s ($4.13566733 \times 10^{-15}$).
- ν es la frecuencia en s^{-1} .
- *Abs* son los valores de absorción.

Una vez realizado el gráfico se seleccionó la parte lineal de este y por medio de una regresión lineal se halló la ecuación de dicha recta, la cual fue prolongada hasta el eje x. El valor medido en la intersección con el eje X corresponde al *band gap* de la muestra analizada. Igualmente este valor fue hallado por medio de la ecuación de la recta (15, 25).

A continuación la tabla 4 muestra los valores del *band gap* para cada una de las muestras.

Tabla 4. Valores del *band gap* para cada una de las muestras sintetizadas.

Muestra	<i>band gap</i> (eV)
Sin dopar	2,78
Dopada 0,1 con Urea	2,79
Dopada 0,4 con Urea	2,75

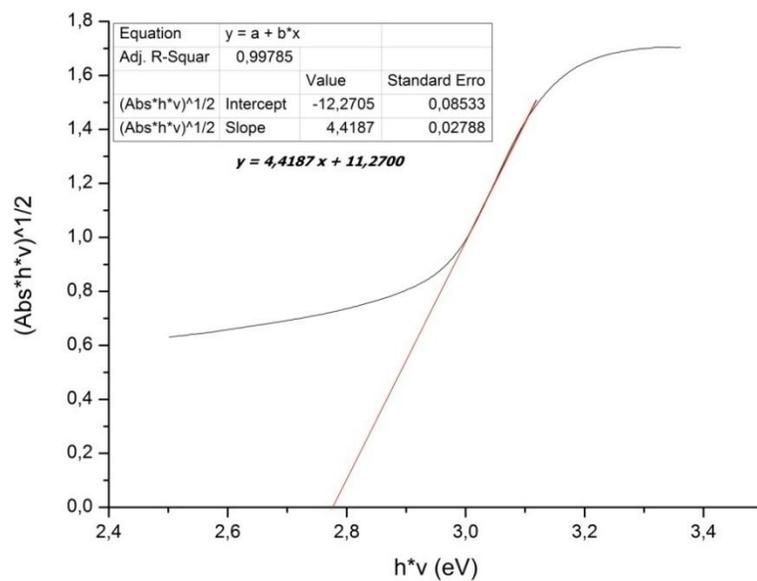


Gráfico 11. Tratamiento gráfico para la determinación del *band gap* en la muestra sin dopar

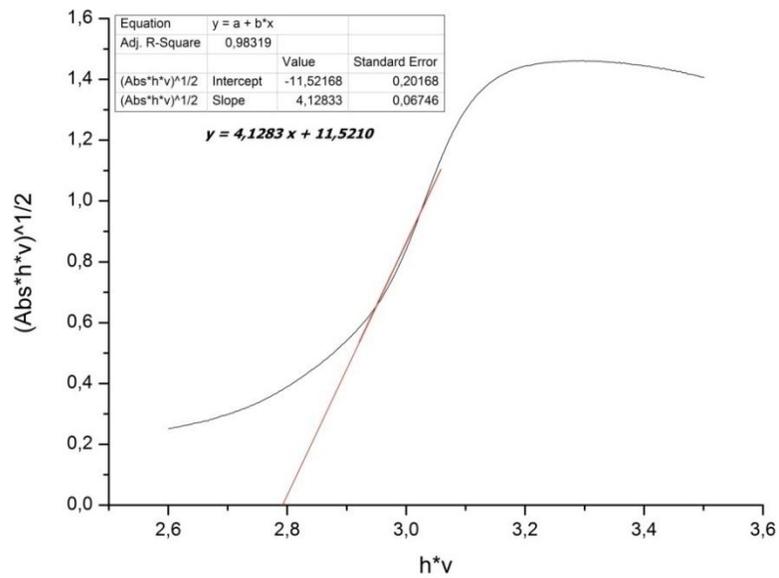


Gráfico 12. Tratamiento gráfico para la determinación del band gap en la muestra dopada 0,1 con urea.

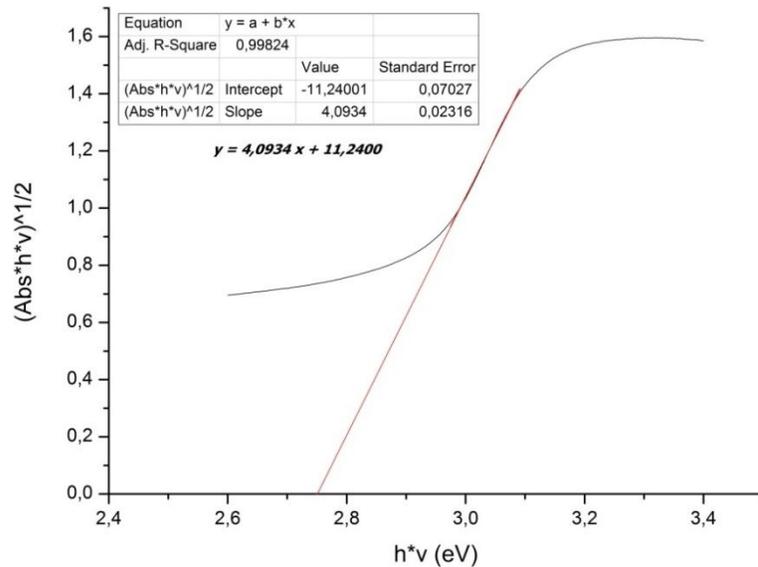


Gráfico 13. Tratamiento gráfico para la determinación del band gap en la muestra dopada 0,4 con urea

Comparando cada uno de los valores para el *band gap* obtenido, se observa que el *band gap* de la muestra sin dopar presenta un valor muy cercano al reportado en la literatura (3,0 eV) (30) presentándose una ligera diferencia debida a las condiciones y método de síntesis.

El valor del *band gap* obtenido para la muestra dopada en proporción 0,1 en fracción molar con nitrógeno a partir de urea fue de 2,79 eV, lo que indica un aumento en el valor del *band gap* respecto a la muestra sin dopar, demostrando el no dopaje con nitrógeno en la estructura cristalina.

Para la muestra de $\text{TiO}_{1,4}\text{N}_{0,4}$ dopada a partir urea el valor del *band gap* fue de 2,75 eV. Esta disminución respecto al *band gap* presentado por la muestra sin dopar es significativa ya que indica un dopaje efectivo en dicha muestra. La disminución del *band gap* es debida a la adición de estados intermedios entre la banda de valencia y la banda de conducción del material. Esta adición se presenta gracias a los pares aislados de los electrones aportados por el nitrógeno (dopaje sustitucional) electrones aportados por los átomos de nitrógeno dopante, los cuales generan estados intermedios no enlazantes dentro del *band gap* del semiconductor, debido a la hibridación de los estados 2p del O y los estados 2p del N (59, 60).

6.4 ANÁLISIS DE ÁREA SUPERFICIAL POR EL MÉTODO BET

Este análisis se realizó en la muestra con dopaje de $\text{TiO}_{1,1}\text{N}_{0,6}$ con nitrato de amonio en un equipo Nova 1000e de Quantachrome en la Universidad de Sao Paulo, Brasil. Los análisis realizados fueron análisis de área superficial, isoterma de adsorción y determinación del tamaño de poro.

El área superficial determinada para esta muestra fue de 17,309 m^2/g , lo que indica que el método de síntesis empleado es efectivo en la obtención de polvos con un área superficial promedio para catálisis.

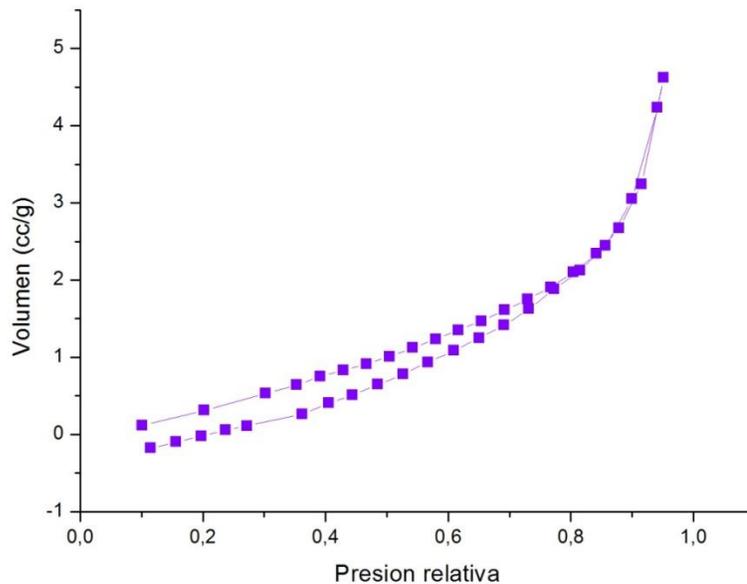


Gráfico 14. Isoterma de absorción de la muestra $\text{TiO}_{1,1}\text{No}_{0,6}$ dopada con nitrato de amonio

Comparando la isoterma con los tipos de isoterma BET posibles en la literatura (gráfico 13) se aprecia que su forma es del tipo II (61), característica de sólido mesoporosos o con la ausencia de poros. Además no se presenta histéresis de ningún tipo, ya que los cambios observados gráficamente corresponden a cambios de presión poco significativas.

El área superficial obtenida entonces, se debe al tamaño y forma de partícula lograda, el cual se aprecia en el análisis de SEM más adelante.

6.5 FOTODEGRADACIÓN

A continuación se presentan los resultados de los procesos fotodegradativos llevados a cabo y de las pruebas y metodologías empleadas para dichos procesos.

6.5.1 BARRIDO ESPECTRAL

Se llevo a cabo una curva de calibración del colorante verde de malaquita. Los picos máximos de absorción obtenidos en el barrido espectral realizado a una solución de verde de malaquita en el espectrofotómetro UV-VIS, desde 400 nm hasta 800 nm, fueron 618 nm y 427 nm respectivamente, siendo el mayor pico

encontrado a 618 nm. Esto indica la presencia de dos especies absorbentes en el colorante verde de malaquita, como se muestra en el gráfico 14.

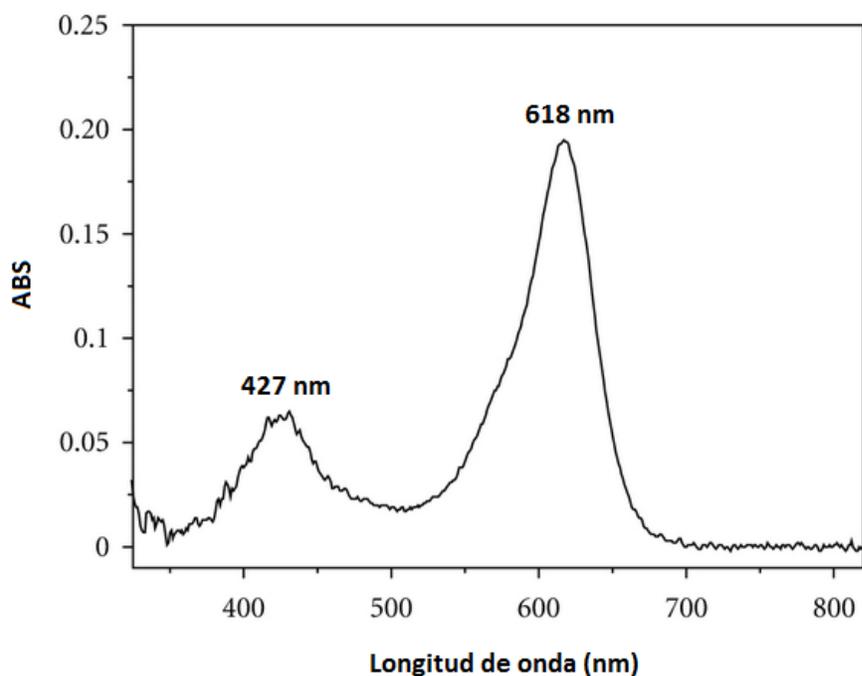


Gráfico 15. Barrido espectral para el colorante verde de malaquita

6.5.2 CURVA DE CALIBRACIÓN

Se prepararon patrones del colorante para realizar la curva de calibración especificadas en el numeral 6.15.4 mostrados en la tabla 5, se graficaron dos curvas de calibración simultaneas para el colorante verde de malaquita, correspondientes a cada uno de los máximos de absorción encontrados (618 nm y 427 nm), con las cuales mediante regresión lineal se obtuvieron las ecuaciones ABS vs. Concentración.

Tabla 5. Datos para construcción de la curva de calibración a longitudes de onda de 618 nm y 427 nm

Concentración (mg/L)	$\lambda = 618$ nm	$\lambda = 427$ nm
	ABS	ABS
1,12	0,119	0,024
1,96	0,200	0,046
4,20	0,425	0,094
6,16	0,648	0,138
8,12	0,805	0,177
10,08	1,006	0,213

12,04	1,208	0,256
14,00	1,484	0,316

A continuación se presenta el tratamiento gráfico realizado a los datos de la tabla 6 para la obtención de las curvas de calibración.

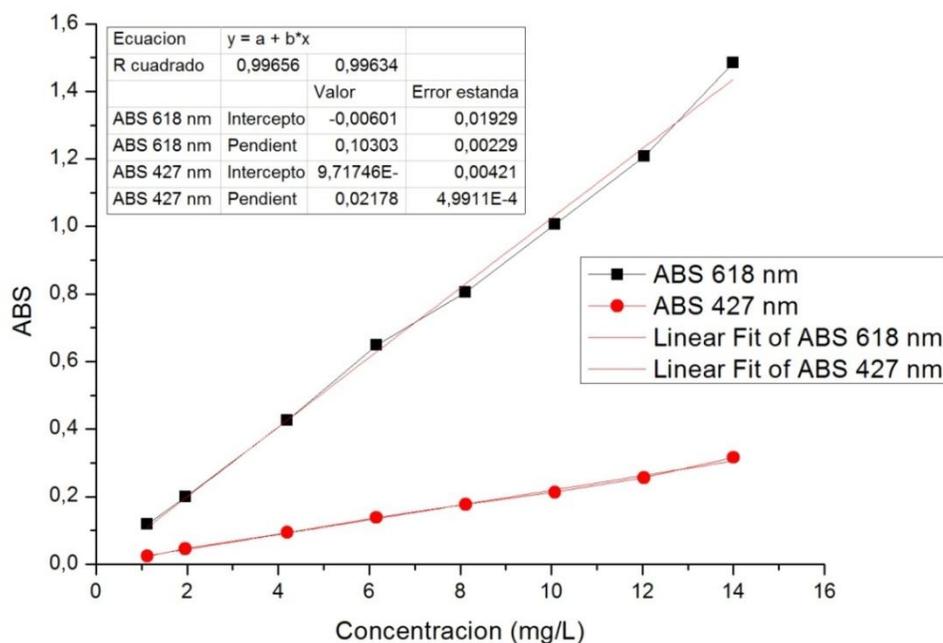


Gráfico 16. Representación gráfica de la curva de calibración del colorante verde de malaquita a una longitud de onda de 618 nm y de 427 nm

Como se observa en el gráfico 15, ambas curvas presentan un comportamiento lineal con un alto grado de correlación entre los datos ($r_{618\text{ nm}} = 0,99828$, $r_{427\text{ nm}} = 0,99817$), garantizando tanto el correcto tratamiento de los datos como su uso como método de seguimiento de la fotodegradación. Se determinó la presencia de ambas especies absorbentes a pH ácido y la pérdida de absorción de la solución a pH básico, siendo imposible la obtención de una única especie absorbente aún con los cambios drásticos de pH llevados a cabo, por lo cual el análisis fotodegradativo solo realizó con la longitud de onda de mayor absorción: 618 nm.

El límite de detección y de cuantificación fue determinado para las dos longitudes de onda máximas de absorción, especificadas anteriormente para el colorante verde de malaquita. Obteniendo de esta manera un límite de detección igual a 0,17605mg/L en una longitud de onda igual a 427 nm. El límite de detección

hallado para la longitud de onda de 618 nm se encuentra por debajo del límite de detección hallado anteriormente por lo que consideramos que este debe ser el límite de detección establecido para el método analítico.

De esta manera puede deducirse que todos los datos calculados dentro de la curva de calibración se encuentran dentro del límite de detección mínimo establecido, haciendo de este un método confiable.

El límite de cuantificación hallado para la longitud de onda de 427 nm fue de 0,40905 mg/L. El límite de cuantificación hallado para la segunda longitud de onda fue menor que el hallado anteriormente por lo que se establece este como el límite de cuantificación para el método analítico.

El límite de cuantificación determina que todas las medidas realizadas se encuentran dentro del rango aplicable, garantizando así la correcta medida de todo el analito presente en cada una de las muestras.

Con el fin de determinar la estabilidad del colorante verde de malaquita al ser expuesto ante la luz visible dentro del fotorreactor, se sometió una solución de aproximadamente 6 mg/L a radiación visible y simultáneamente que se realizaron las fotodegradaciones con catalizador. Los resultados de este proceso se muestran a continuación en la tabla 6.

Tabla 6. Resultados proceso de fotodegradación del colorante verde de malaquita sin catalizador a 618 nm

Tiempo (min)	Ensayo 1		Ensayo 2		Ensayo 3	
	ABS	Concentración (mg/L)	ABS	Concentración (mg/L)	ABS	Concentración (mg/L)
0	0,602	5,9029	0,602	5,9029	0,602	5,9029
20	0,567	5,5631	0,581	5,6990	0,582	5,7087
40	0,564	5,5340	0,572	5,6117	0,569	5,5825
60	0,555	5,4466	0,563	5,5243	0,557	5,4660
80	0,551	5,4078	0,555	5,4466	0,552	5,4175
100	0,538	5,2816	0,544	5,3398	0,536	5,2621
120	0,525	5,1553	0,535	5,2524	0,525	5,1553
140	0,516	5,0680	0,516	5,0680	0,52	5,1068
160	0,514	5,0485	0,517	5,0777	0,514	5,0485
180	0,507	4,9806	0,515	5,0583	0,51	5,0097
200	0,509	5,0000	0,508	4,9903	0,503	4,9417
220	0,499	4,9029	0,504	4,9515	0,499	4,9029

Para el tratamiento gráfico de los datos mostrados en la tabla 7 se construyó una tabla de concentraciones relativas y a partir de estos datos se obtuvo el porcentaje

de degradación que se obtiene sin catalizador alguno, es decir por única acción de la luz visible sobre el colorante verde de malaquita.

Tabla 7. Datos de concentración relativa de la evaluación fotodegradativa del colorante verde de malaquita sin fotocatalizador

Tiempo (min)	$\lambda = 618 \text{ nm}$			Promedio
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	
20	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
40	0,9948	0,9847	0,9779	0,9858
60	0,9791	0,9693	0,9575	0,9686
80	0,9721	0,9557	0,9490	0,9589
100	0,9494	0,9370	0,9218	0,9360
120	0,9267	0,9216	0,9031	0,9171
140	0,9110	0,8893	0,8946	0,8983
160	0,9075	0,8910	0,8844	0,8943
180	0,8953	0,8876	0,8776	0,8868
200	0,8988	0,8756	0,8656	0,8800
220	0,8813	0,8688	0,8588	0,8697

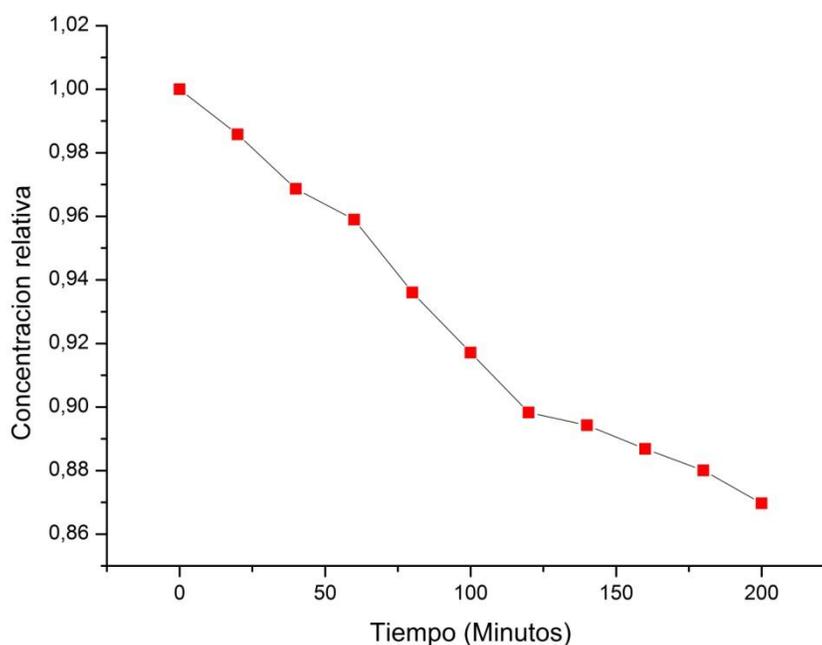


Gráfico 17. Curva de degradación del colorante verde de malaquita a una longitud de onda de 618 nm sin fotocatalizador

EL gráfico 16 muestra el promedio de los ensayos realizados para la fotodegradación del colorante verde de malaquita sin la acción de un

fotocatalizador. Para determinar el porcentaje de degradación se empleó la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Colorante degradado} = \frac{\text{Concentración inicial} - \text{Concentración final}}{\text{Concentración inicial}} * 100 \quad (18)$$

Tabla 8. Porcentaje de degradación del colorante verde de malaquita sin fotocatalizador a 618 nm

Sin fotocatalizador a 618 nm			
Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Promedio
11,87%	13,12%	14,12%	13,03%

El verde de malaquita sin la acción de un fotocatalizador bajo la acción de luz visible dentro del reactor tuvo una degradación del 16,66 % en los 200 minutos del ensayo. Este valor se debe tener en cuenta al analizar los datos obtenidos en las fotodegradaciones que incluyeron TiO₂ dopado y sin dopar.

6.5.3 FOTODEGRADACIÓN DEL COLORANTE VERDE DE MALAQUITA CON TiO₂ SIN DOPAR

Se realizó la fotodegradación, por triplicado, en el reactor de luz visible, de 100 mL de soluciones de colorante verde de malaquita de concentraciones 6,12; 7,62 y 7,62 mg/L empleando una concentración de 700 mg/L de catalizador. La duración del proceso fue de 200 minutos, tomando alícuotas cada 20 minutos y midiendo la absorbancia de estas a los máximos de absorción encontrados.

En la tabla 9 se muestran los resultados de los análisis fotodegradativos del colorante verde de malaquita con TiO₂ sin dopar. Cada uno de los datos de concentración mostrados en la tabla 9 fue calculado mediante la ecuación de la recta obtenida en la curva de calibración que se observa en el gráfico 15.

Tabla 91. Resultados del proceso de fotodegradación del colorante verde de malaquita con TiO₂ sin dopar a 618 nm

Tiempo (min)	Ensayo 1		Ensayo 2		Ensayo 3	
	ABS	Concentración (mg/L)	ABS	Concentración (mg/L)	ABS	Concentración (mg/L)
0	0,624	6,1165	0,779	7,6214	0,779	7,6214
20	0,567	5,5631	0,687	6,7282	0,707	6,9223
40	0,581	5,6990	0,665	6,5146	0,681	6,6699
60	0,581	5,6990	0,665	6,5146	0,667	6,5340
80	0,578	5,6699	0,645	6,3204	0,669	6,5534
100	0,495	4,8641	0,624	6,1165	0,624	6,1165

120	0,494	4,8544	0,625	6,1262	0,603	5,9126
140	0,48	4,7184	0,593	5,8155	0,448	4,4078
160	0,451	4,4369	0,477	4,6893	0,533	5,2330
180	0,399	3,9320	0,537	5,2718	0,57	5,5922
200	0,403	3,9709	0,498	4,8932	0,487	4,7864
220	0,362	3,5728	0,495	4,8641	0,482	4,7379

Con los datos mostrados en la tabla 9 se obtuvieron, mediante tratamiento matemático, los datos de la tabla 10, con los cuales se procedió a graficar el promedio de las concentraciones relativas en los ensayos fotodegradativos utilizando TiO_2 sin dopar como fotocatalizador, esto se muestra en el gráfico 17.

Tabla 102. Datos de concentración relativa de la evaluación fotodegradativa del colorante verde de malaquita con TiO_2 sin dopar

Tiempo (min)	$\lambda = 618 \text{ nm}$			Promedio
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	
20	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
40	0,8828	0,9076	0,9083	0,8996
60	0,8548	0,8742	0,8752	0,8680
80	0,8548	0,8562	0,8573	0,8561
100	0,8293	0,8588	0,8599	0,8493
120	0,8025	0,8010	0,8025	0,8020
140	0,8038	0,7741	0,7758	0,7846
160	0,7631	0,5751	0,5783	0,6388
180	0,6153	0,6842	0,6866	0,6620
200	0,6917	0,7317	0,7338	0,7191
220	0,6420	0,6252	0,6280	0,6317

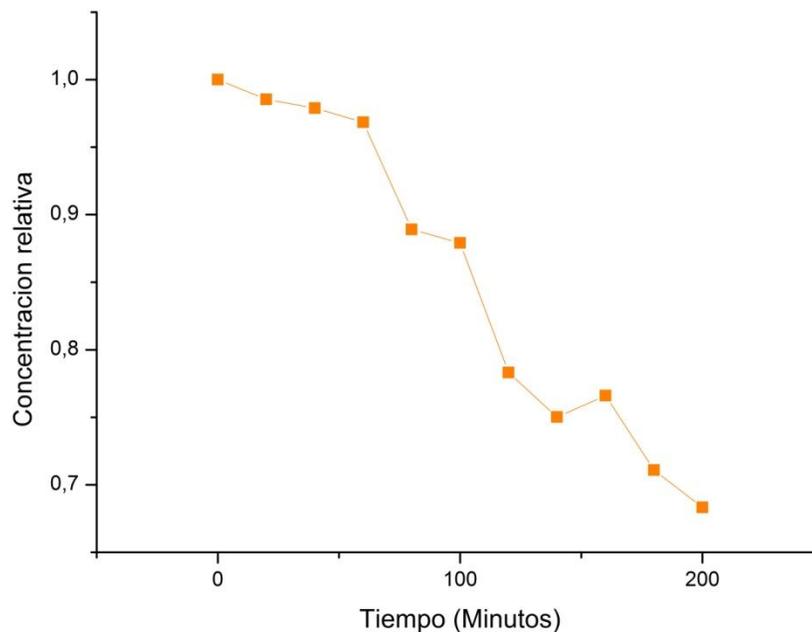


Gráfico 18. Curva de degradación del colorante verde de malaquita a una longitud de onda de 618 nm con TiO₂ sin dopar

Se determinó la eficiencia del catalizador por medio del porcentaje de degradación presentado, el cual se muestra en la tabla 11, utilizando la ecuación 18.

Tabla 31. Porcentaje de degradación del colorante verde de malaquita con TiO₂ sin dopar a 618 nm

TiO ₂ sin dopar a 618 nm			
Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Promedio
35,78%	27,71%	31,56%	31,68%

A pesar de que el TiO₂ sin dopaje presenta menor eficiencia como fotocatalizador bajo la acción de longitudes de onda menores al UV respecto a los demás ensayos realizados, es evidente un aumento en su efectividad frente a TiO₂ que no es sintetizado por el método de Pechini. La eficiencia de este fotocatalizador en específico también puede ser debida a las condiciones en que fueron llevados los ensayos tales como pH, temperatura, concentración de colorante, concentración del catalizador, cantidad de luz incidente, distancia de la fuente de luz y estructura del reactor. El porcentaje de degradación obtenido con TiO₂ sin dopar es bastante alto en comparación con los observados en la literatura, lo cual permite deducir que el método de Pechini permite la obtención de polvos más efectivos fotocatalíticamente.

La tabla 12 muestra los datos obtenidos mediante el tratamiento matemático necesario para la determinación de la cinética química de reacción. Con estos datos se realizó el tratamiento gráfico que se muestra en los gráficos 18, 19 y 20 para orden cero, uno y dos respectivamente.

Tabla 12. Datos para la obtención de la cinética química de la reacción de degradación del verde de malaquita con TiO₂ sin dopar

Tiempo (min)	[VdM] ⁽¹⁾	Ln [VdM]	[VdM] ⁻¹
0	1,0000	0,0000	1,0000
20	0,9002	-0,1051	1,1109
40	0,8872	-0,1197	1,1271
60	0,8813	-0,1264	1,1347
80	0,8720	-0,1369	1,1467
100	0,8001	-0,2230	1,2498
120	0,7911	-0,2343	1,2641
140	0,7043	-0,3506	1,4199
160	0,6758	-0,3919	1,4798
180	0,6894	-0,3719	1,4504
200	0,6398	-0,4467	1,5631
220	0,6147	-0,4867	1,6269

(1) [VdM] se refiere a la concentración relativa promedio de verde de malaquita.

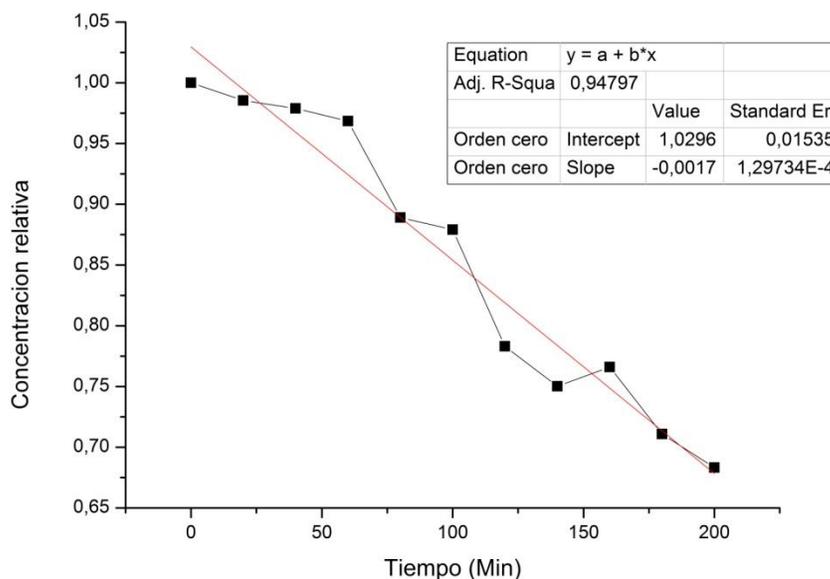


Gráfico 19. Cinética química de la fotodegradación de orden cero del verde de malaquita con TiO₂ sin dopar

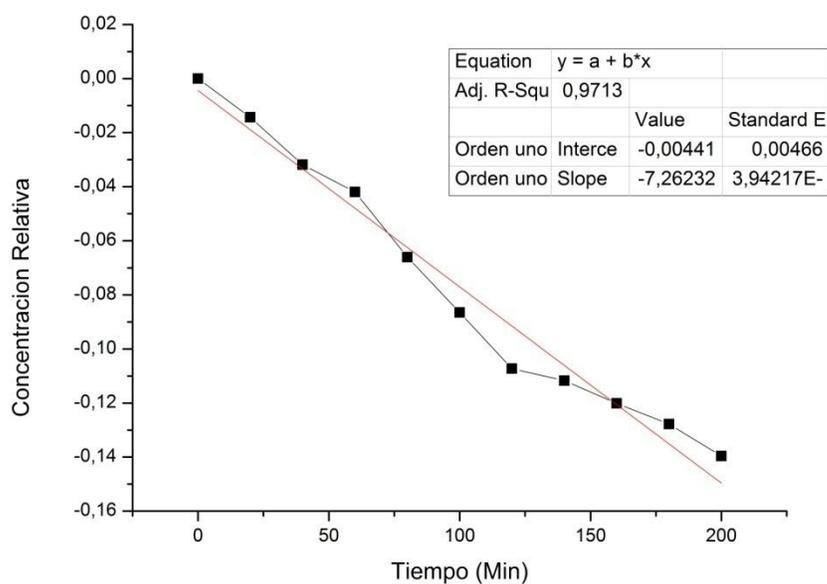


Gráfico 20. Cinética química de la fotodegradación de primer orden del verde de malaquita con TiO_2 sin dopar

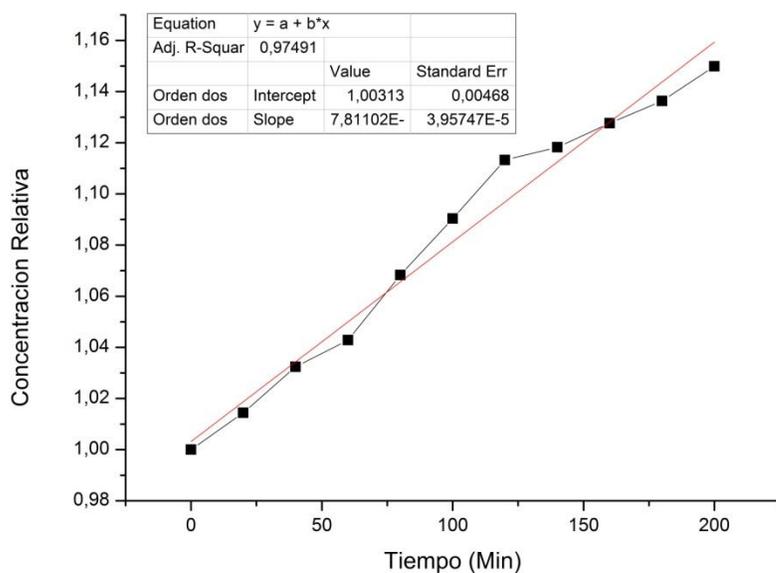


Gráfico 21. Cinética química de la fotodegradación de segundo orden del verde de malaquita con TiO_2 sin dopar

Se determinó el orden de reacción, siendo así la cinética de segundo orden la que mejor cumple con dicho juicio ($r = 0,97491$).

6.5.4 FOTODEGRADACIÓN DEL COLORANTE VERDE DE MALAQUITA CON $\text{TiO}_{1,4}\text{N}_{0,4}$ DOPADO CON UREA

En la fotodegradación del colorante verde de malaquita con TiO_2 dopado a partir de urea ($\text{TiO}_{1,4}\text{N}_{0,4}$) se llevaron a cabo dos ensayos en un reactor con una lámpara de luz visible. EL volumen de solución de colorante degradado fue de 100 mL con concentraciones de 8,262 mg/L en cada uno de los ensayos respectivamente; utilizando una concentración de 700 mg/L de catalizador. La duración del proceso fue de 200 minutos, tomando alícuotas cada 20 minutos y midiendo la absorbancia de estas al mayor máximo de absorción encontrado. Los resultados de ambos ensayos se muestran en la tabla 13.

Tabla 13. Datos experimentales de la fotodegradación del colorante verde de malaquita con $\text{TiO}_{1,4}\text{N}_{0,4}$ dopado a partir de urea.

Alícuota	Tiempo (min)	$\lambda = 618 \text{ nm}$			
		ABS	Concentración mg/L	ABS	Concentración mg/L
--	0	0,857	8,379	0,857	8,379
1	20	0,853	8,340	0,845	8,262
2	40	0,844	8,252	0,830	8,117
3	60	0,820	8,019	0,818	8,000
4	80	0,816	7,981	0,801	7,835
5	100	0,804	7,864	0,798	7,806
6	120	0,807	7,893	0,786	7,689
7	140	0,772	7,553	0,770	7,534
8	160	0,754	7,379	0,765	7,485
9	180	0,804	7,864	0,768	7,515
10	200	0,752	7,359	0,764	7,476
11	220	0,751	7,350	0,749	7,330

A partir de los datos experimentales mostrados en la tabla 13 y la curva de calibración, fue posible la determinación de las concentraciones del colorante verde de malaquita a través del tiempo midiendo la ABS a una longitud de onda de 618 nm. Estos datos de concentración son relacionados en la tabla 14, que se muestra a continuación.

Tabla 144. Concentraciones relativas halladas para el proceso de degradación del colorante verde de malaquita con $\text{TiO}_{1,4}\text{N}_{0,4}$ dopado con urea.

Tiempo (min)	$\lambda = 618 \text{ nm}$		Promedio
	Ensayo 1	Ensayo 2	
0	1,0000	1,0000	1,0000

20	0,9895	0,9824	0,9859
40	0,9616	0,9683	0,9649
60	0,9569	0,9483	0,9526
80	0,9430	0,9448	0,9439
100	0,9464	0,9307	0,9386
120	0,9057	0,9119	0,9088
140	0,8847	0,9060	0,8954
160	0,9430	0,9095	0,9262
180	0,8824	0,9048	0,8936
200	0,8813	0,8872	0,8842

Con el promedio de las concentraciones relativas determinadas se graficó el proceso de fotodegradación para $\text{TiO}_{1,4}\text{N}_{0,4}$ en el gráfico 21, para observar su comportamiento.

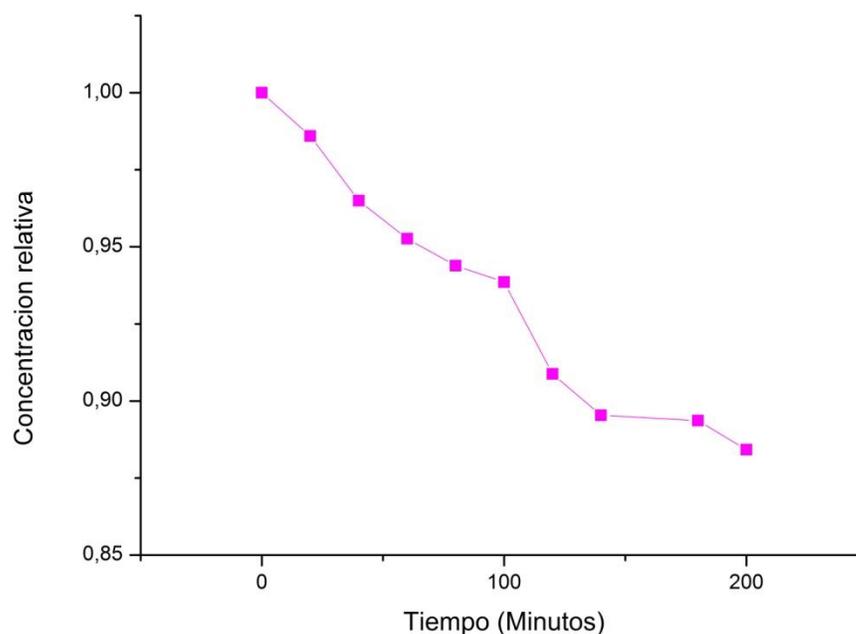


Gráfico 22. Fotodegradación del colorante verde de malaquita con $\text{TiO}_{1,4}\text{N}_{0,4}$ dopado a partir de urea

El porcentaje de degradación obtenido en este ensayo fue del 11,58%, indicando una disminución significativa respecto al ensayo llevado a cabo sin presencia de catalizador. Este fenómeno puede ser atribuido a la absorción de luz por parte del catalizador, evitando la degradación del verde de malaquita al obviar la ruta fotocatalítica esperada, la cual es la producción de radicales $\cdot\text{OH}$. Es así que el dopaje con urea por el método de Pechini se convierte en un inhibidor

fotocatalítico, lo cual aleja a la urea como posible fuente dopante por el método de Pechini para la obtención de un fotocatalizador activo bajo la acción de luz visible.

Tabla 155. Porcentaje de degradación del verde de malaquita luego de 200 minutos con $\text{TiO}_{1,4}\text{N}_{0,4}$ dopado con urea

$\text{TiO}_{1,4}\text{N}_{0,4}$ dopado a partir de urea a 618 nm		
Ensayo 1	Ensayo 2	Promedio
11,87%	11,28%	11,58%

Se estableció la cinética de reacción para la fotodegradación del colorante verde de malaquita con $\text{TiO}_{1,4}\text{N}_{0,4}$ dopado a partir de urea mediante el tratamiento de los datos obtenidos en el proceso de degradación. El tratamiento de los para la obtención de la cinética química se muestra en la tabla 16.

Tabla 16. Datos calculados para la obtención del orden de la cinética química de la fotodegradación del colorante verde de malaquita

Tiempo (min)	$\lambda = 618 \text{ nm}$		
	[VdM]	Ln[VdM]	1/[VdM]
0	1,0000	0,0000	1,0000
20	0,9907	-0,0093	1,0094
40	0,9768	-0,0234	1,0237
60	0,9560	-0,0450	1,0461
80	0,9438	-0,0578	1,0595
100	0,9351	-0,0671	1,0694
120	0,9299	-0,0727	1,0754
140	0,9004	-0,1050	1,1107
160	0,8870	-0,1199	1,1274
180	0,9177	-0,0858	1,0896
200	0,8853	-0,1218	1,1296
220	0,8760	-0,1324	1,1415

De acuerdo a los datos obtenidos en la tabla 16 y al realizar la regresión lineal de cada uno de estos datos, se obtuvo una cinética de orden 1, ya que esta presentó una mayor linealidad ($r = 0,96071$) frente a las demás, esto indica que el $\text{TiO}_{1,4}\text{N}_{0,4}$ cumple con el orden cinético esperado para una reacción de catálisis, sin embargo los resultados obtenidos no concuerdan con lo esperado. Cada una de las linealizaciones para la obtención de la cinética se muestra en los gráficos 22, 23 y 24.

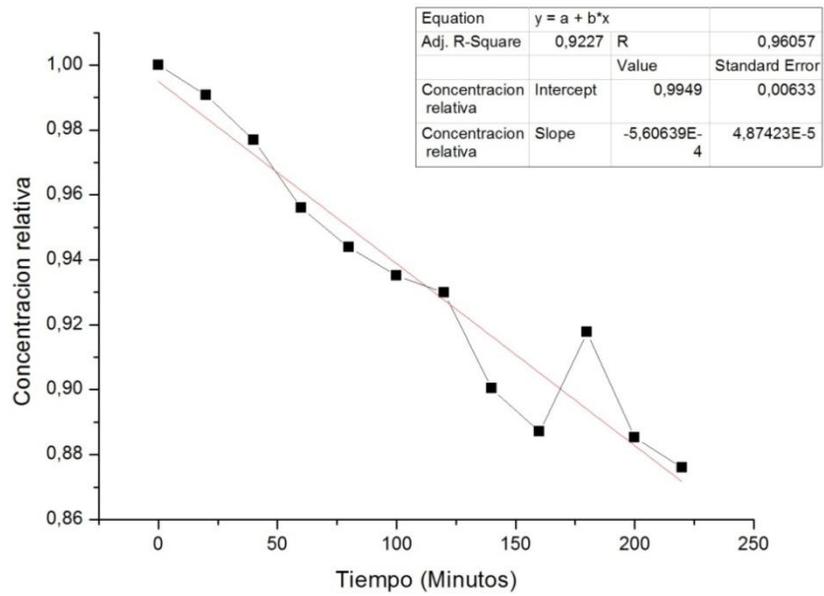


Gráfico 23. Cinética de reacción de orden cero para el $\text{TiO}_{1,4}\text{N}_{0,4}$ dopado con urea

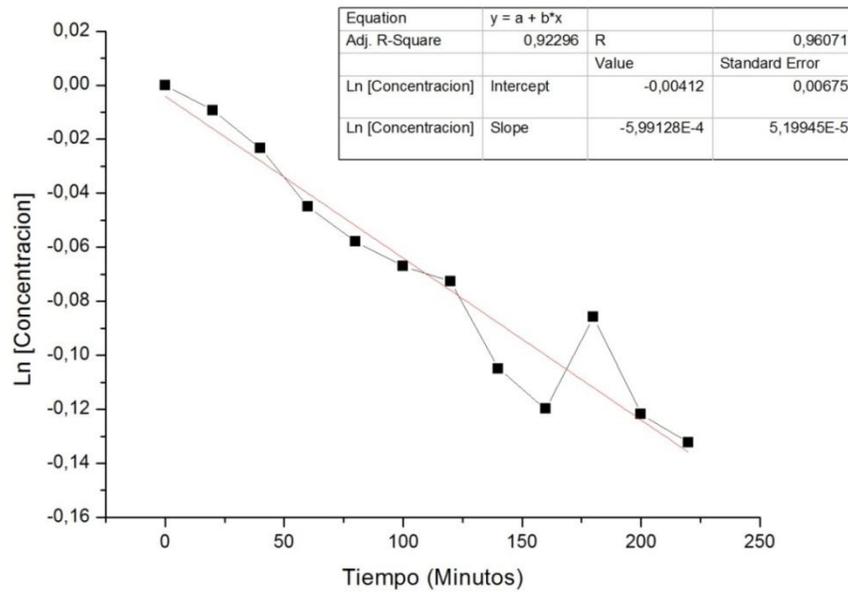


Gráfico 24. Cinética de reacción de primer orden para el $\text{TiO}_{1,4}\text{N}_{0,4}$ dopado con urea

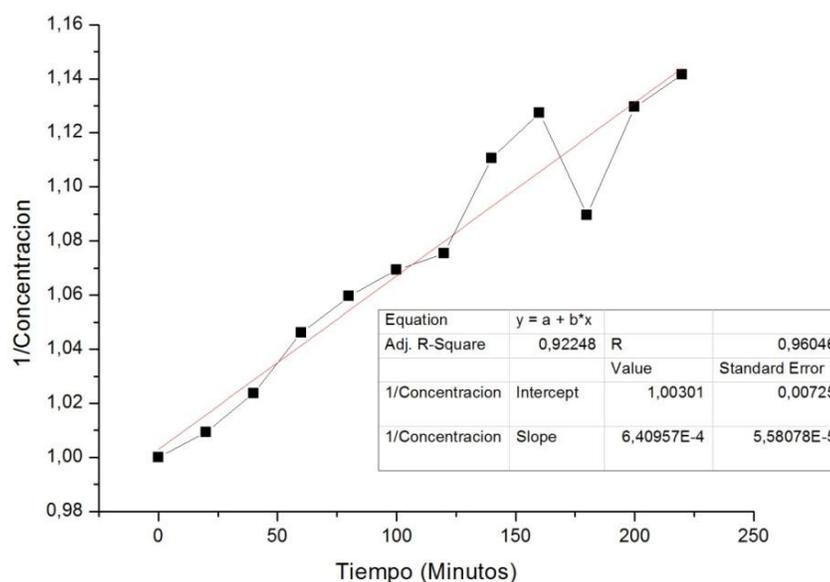


Gráfico 25. Cinética de reacción de segundo orden para el $\text{TiO}_{1,4}\text{N}_{0,4}$ dopado con urea

6.5.5 FOTODEGRADACIÓN DEL COLORANTE VERDE DE MALAQUITA CON $\text{TiO}_{1,1}\text{N}_{0,6}$ DOPADO CON NITRATO DE AMONIO

Para fotodegradación del colorante verde de malaquita con $\text{TiO}_{1,1}\text{N}_{0,6}$ dopado con nitrato de amonio se llevaron a cabo tres ensayos en un reactor de luz visible. El volumen de solución de colorante degradado fue de 100 mL con concentraciones de 4,09; 4,33 y 4,08 mg/L utilizando una concentración de 700 mg/L de catalizador. La duración del proceso fue de 200 minutos, tomando alícuotas cada 20 minutos y midiendo la absorbancia de estas a los máximos de absorción encontrados.

En la tabla 17 se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de la fotodegradación del colorante verde de malaquita. Los datos de concentración fueron obtenidos a partir de la curva de calibración obtenida anteriormente.

Tabla 176. Resultados del proceso de fotodegradación del colorante verde de malaquita con TiO_2 dopado con nitrato de amonio a 618 nm

Tiempo (min)	Ensayo 1		Ensayo 2		Ensayo 3	
	ABS	Concentración (mg/L)	ABS	Concentración (mg/L)	ABS	Concentración (mg/L)
0	0,415	4,0874	0,440	4,3301	0,414	4,0777
20	0,296	2,9320	0,212	2,1165	0,299	2,9612

40	0,277	2,7476	0,237	2,3592	0,234	2,3301
60	0,210	2,0971	0,213	2,1262	0,180	1,8058
80	0,165	1,6602	0,184	1,8447	0,142	1,4369
100	0,130	1,3204	0,136	1,3786	0,123	1,2524
120	0,076	0,7961	0,081	0,8447	0,099	1,0194
140	0,047	0,5146	0,054	0,5825	0,080	0,8350
160	0,029	0,3398	0,050	0,5437	0,065	0,6893
180	0,025	0,3010	0,041	0,4563	0,055	0,5922
200	0,020	0,2524	0,036	0,4078	0,051	0,5534
220	0,011	0,1650	0,030	0,3495	0,042	0,4660

A partir de los datos mostrados en la tabla 17, mediante tratamiento de ajuste matemático se obtuvo la tabla 18, de la cual resultó el gráfico 25, que representa el proceso de degradación del colorante a partir del promedio de las concentraciones relativas halladas.

Tabla 18. Datos de concentraciones relativas de los ensayos de degradación del $\text{TiO}_{1,1}\text{N}_{0,6}$ dopado a partir de nitrato de amonio

Tiempo (min)	$\lambda = 618 \text{ nm}$			Promedio
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	
20	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
40	0,9371	1,1147	0,7869	0,9462
60	0,7152	1,0046	0,6098	0,7766
80	0,5662	0,8716	0,4852	0,6410
100	0,4503	0,6514	0,4230	0,5082
120	0,2715	0,3991	0,3443	0,3383
140	0,1755	0,2752	0,2820	0,2442
160	0,1159	0,2569	0,2328	0,2019
180	0,1026	0,2156	0,2000	0,1727
200	0,0861	0,1927	0,1869	0,1552
220	0,0563	0,1651	0,1574	0,1263

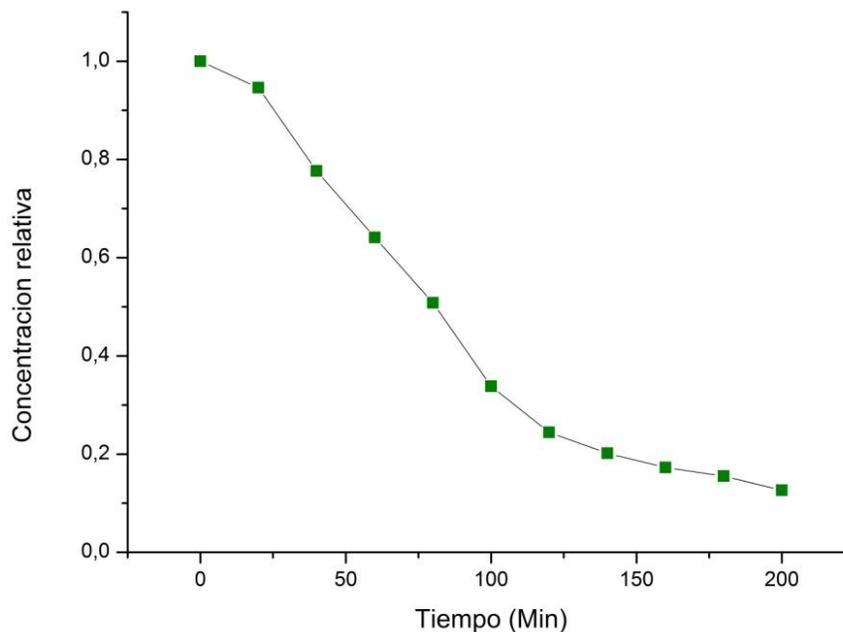


Gráfico 26. Curva de degradación del colorante verde de malaquita a una longitud de onda de 618 nm con $\text{TiO}_{1,1}\text{N}_{0,6}$ dopado con nitrato de amonio

Se determinó la eficiencia del fotocatalizador por medio de su porcentaje de degradación, en la siguiente tabla se muestran los valores de cada ensayo y el promedio general para el desempeño del catalizador.

Tabla 19. Porcentaje de degradación del colorante verde de malaquita con $\text{TiO}_{1,1}\text{N}_{0,6}$ dopado con nitrato de amonio a 618 nm

$\text{TiO}_{1,1}\text{N}_{0,6}$ dopado a partir de nitrato de amonio a 618 nm			
Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Promedio
83,49%	83,49%	84,26%	87,37%

Como se presenta en los resultados de porcentaje de degradación fotocatalítica del $\text{TiO}_{1,1}\text{N}_{0,6}$ dopado a partir de nitrato de amonio; es apreciable que los porcentajes de degradación son considerablemente mayores en comparación a los registrados por el TiO_2 sin dopar. Las mejoras con respecto al proceso fotocatalítico son notablemente atribuidas a la eficiencia de absorción de luz visible por parte del fotocatalizador; esto proviene del método de síntesis empleado y de la fuente dopante.

El orden de la cinética de degradación del colorante verde de malaquita fotocatalizada por medio de $\text{TiO}_{1,1}\text{N}_{0,6}$ dopado con nitrato de amonio se conoció utilizando un análisis gráfico de los datos obtenidos del proceso.

En la tabla 20 se observan los datos resultantes del tratamiento matemático necesario para la determinación de la cinética química de reacción de la fotodegradación. Con estos datos se realizó el tratamiento gráfico que se muestra en los gráficos 26, 27 y 28 para orden cero, uno y dos respectivamente.

Tabla 70. Datos para la obtención de la cinética química de la reacción de degradación del verde de malaquita con $\text{TiO}_{1,1}\text{N}_{0,6}$ dopado con nitrato de amonio a 618 nm

Tiempo (min)	$\lambda = 618 \text{ nm}$		
	[VdM]	Ln[VdM]	1/[VdM]
0	1,0000	0,0000	1,0000
20	0,6441	-0,4399	1,5525
40	0,5962	-0,5172	1,6774
60	0,4823	-0,7292	2,0733
80	0,3949	-0,9292	2,5326
100	0,3162	-1,1514	3,1627
120	0,2133	-1,5451	4,6887
140	0,1551	-1,8639	6,4491
160	0,1259	-2,0722	7,9419
180	0,1081	-2,2248	9,2520
200	0,0972	-2,3308	10,2866
220	0,0785	-2,5452	12,7452

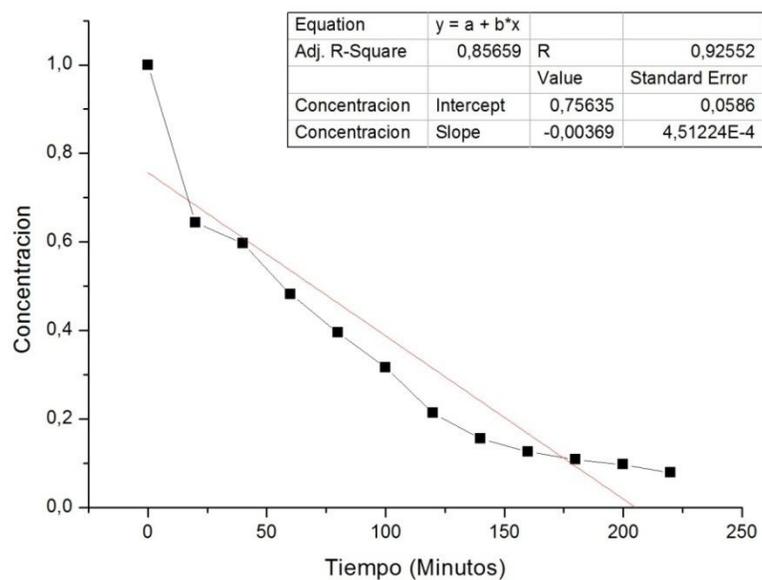


Gráfico 27. Cinética química de la fotodegradación de orden cero del verde de malaquita con $\text{TiO}_{1,1}\text{N}_{0,6}$ dopado con nitrato de amonio

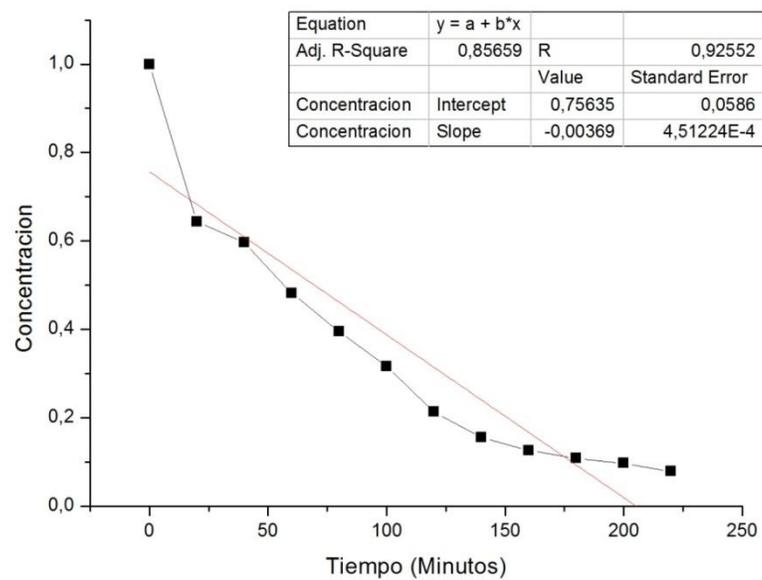


Gráfico 28. Cinética química de la fotodegradación de primer orden del verde de malaquita con $\text{TiO}_{1,1}\text{N}_{0,6}$ dopado con nitrato de amonio.

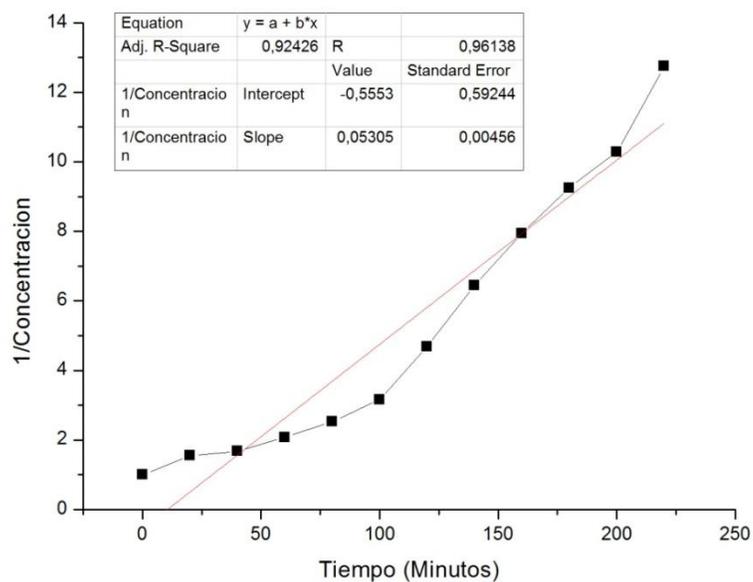


Gráfico 29. Cinética química de la fotodegradación de segundo orden del verde de malaquita con $\text{TiO}_{1,1}\text{N}_{0,6}$ dopado con nitrato de amonio.

El resultado obtenido fue una cinética de orden 1, ya que este valor de r obtenido en la regresión lineal es el más cercano a uno (0,992773892). Cabe resaltar que la eficiencia del $\text{TiO}_{1,1}\text{N}_{0,6}$ fue la mejor obtenida en este trabajo y esto se debe a la naturaleza de la fuente dopante, lo cual le sitúa como de gran interés para los trabajos fotocatalíticos bajo la acción de luz visible.

El gráfico 29 presenta de forma comparativa los ensayos fotocatalíticos realizados. En él se observa la enorme diferencia entre los valores obtenidos respecto al uso de catalizadores efectivos y la ausencia de estos.

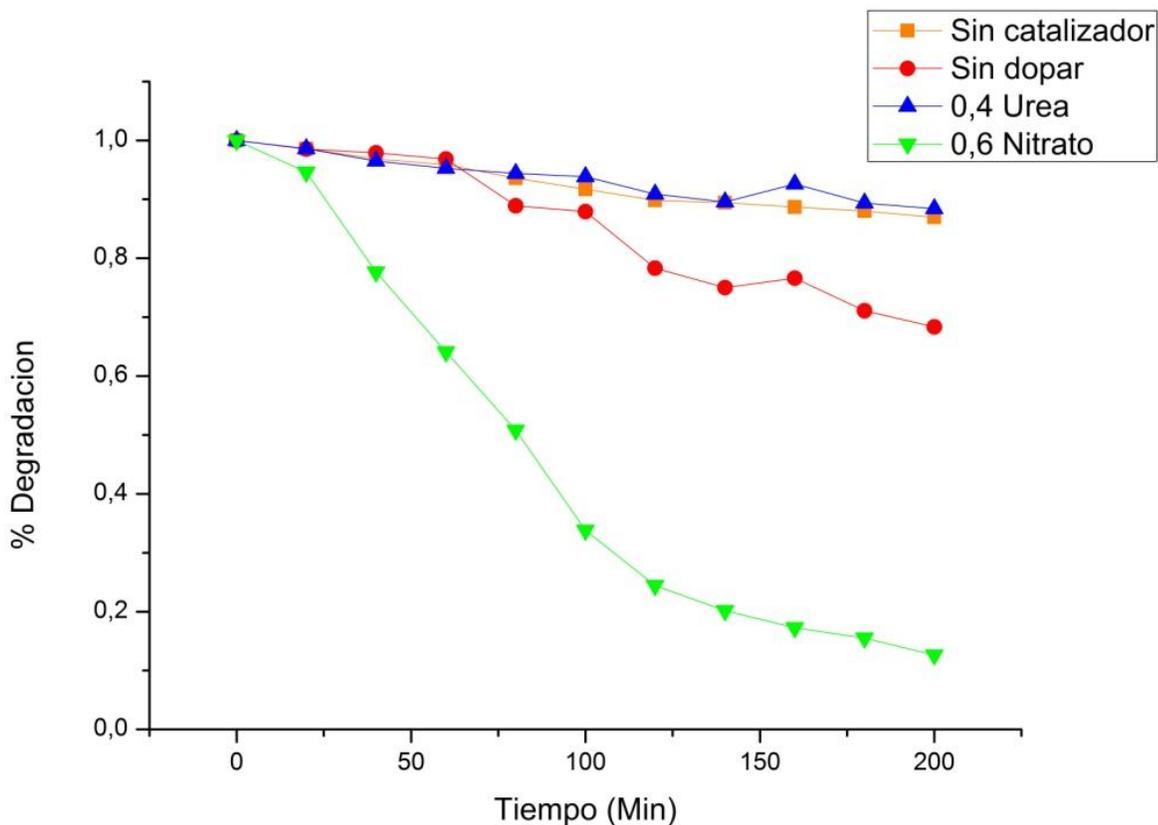


Gráfico 30. Gráfica comparativa de los ensayos degradativos del colorante verde de malaquita.

6.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Se llevó a cabo el análisis SEM a tres muestras de las sintetizadas inicialmente, siendo estas una muestra de TiO_2 sin dopar, una de $\text{TiO}_{1,4}\text{N}_{0,4}$ dopada a partir de urea y una última de $\text{TiO}_{1,1}\text{N}_{0,6}$ dopada a partir de nitrato de amonio. A cada muestra se les realizó micrografías con barridos a diferentes enfoques: desde $100\ \mu\text{m}$ hasta $500\ \text{nm}$.

De acuerdo con las micrografías obtenidas para el TiO_2 sin dopar, mostradas en la figura 19, es posible deducir que las partículas observadas son amorfas, de igual manera se observan aglomeraciones de partículas. Las partículas se encuentran de forma polidispersa. Como se observa en la figura 1 F; el material sintetizado no es poroso, presenta una superficie accidentada con forma granular. En sus bordes enseña superficies rugosas y bordes agudos con ángulos muy marcados. La porosidad real solo es observable en la micrografía F de la figura 19. Las anteriormente descritas son algunas de las características físicas deseadas para los polvos sintetizados, ya que es visible en ellos una buena funcionalidad. Igualmente se aprecian dos tipos diferentes de materiales, debido a la diferencia de contrastes resaltada. Uno de ellos, el más fino, se encuentra adherido a la superficie del otro; de acuerdo a las micrografías D, E y F de la figura 19. Esto revela la

posible presencia de una estructura o compuesto diferente en proporciones no apreciables en análisis anteriores.

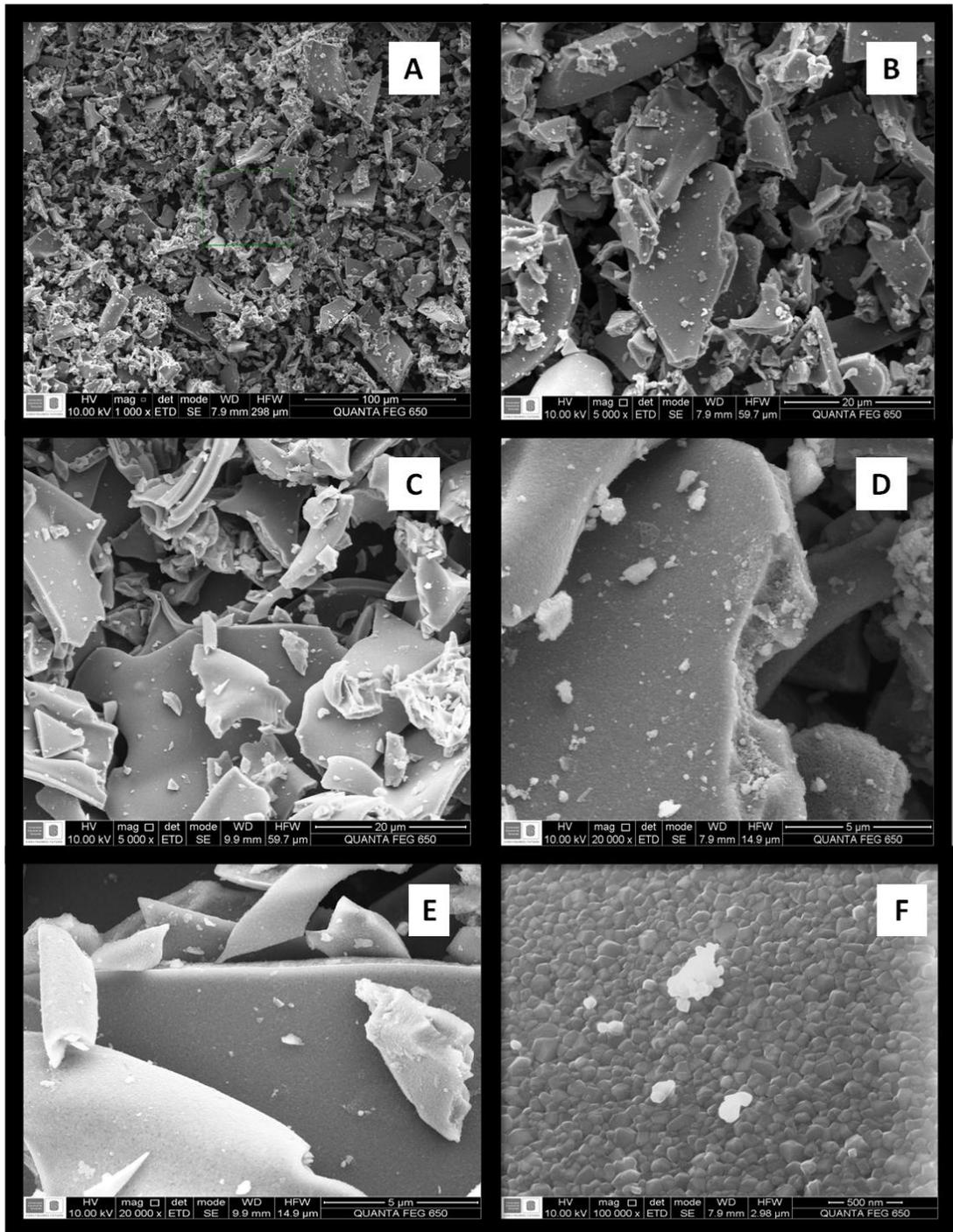


Figura 19. Micrografías tomadas para el TiO₂ sin dopar a diferentes enfoques. A). Enfoque a 100μm. B). Enfoque a 20 μm. C). Enfoque a 20 μm. D). Enfoque a 10μm. E). Enfoque a 5μm. F). Enfoque a 500 nm

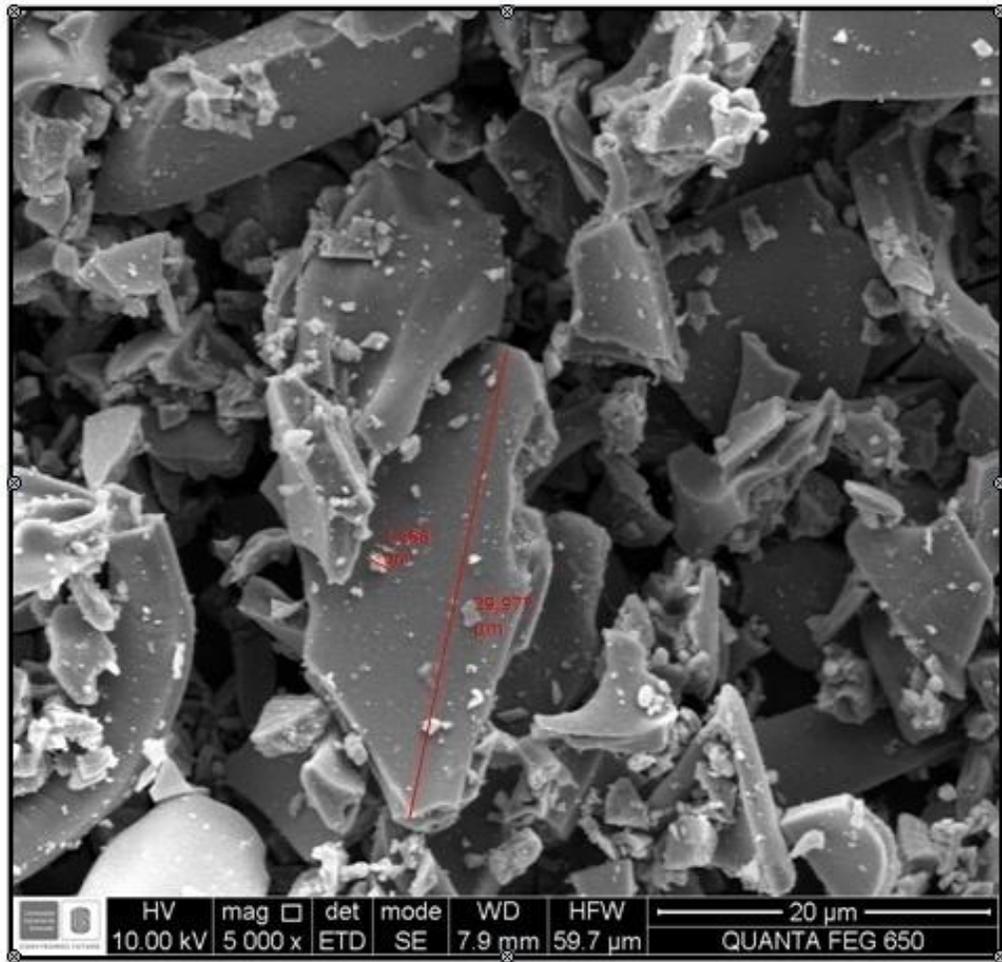


Figura 20. Distancias relativas en micrografía tomada para el TiO_2 sin dopar

De acuerdo con lo presentado en la figura 20, el fotocatalizador sintetizado presenta aglomeraciones con tamaños aproximados de $30 \mu\text{m}$, caracterizándose así como “polvo muy fino” así mismo se aprecia un tamaño de partícula de aproximadamente de 100 nm (figura 19 F), siendo éste pequeño lo cual explica la gran área superficial obtenida para las muestras sintetizadas. Los tamaños pequeños de las partículas del catalizador facilitan el área de contacto del mismo y por ende la mejora de su rendimiento.

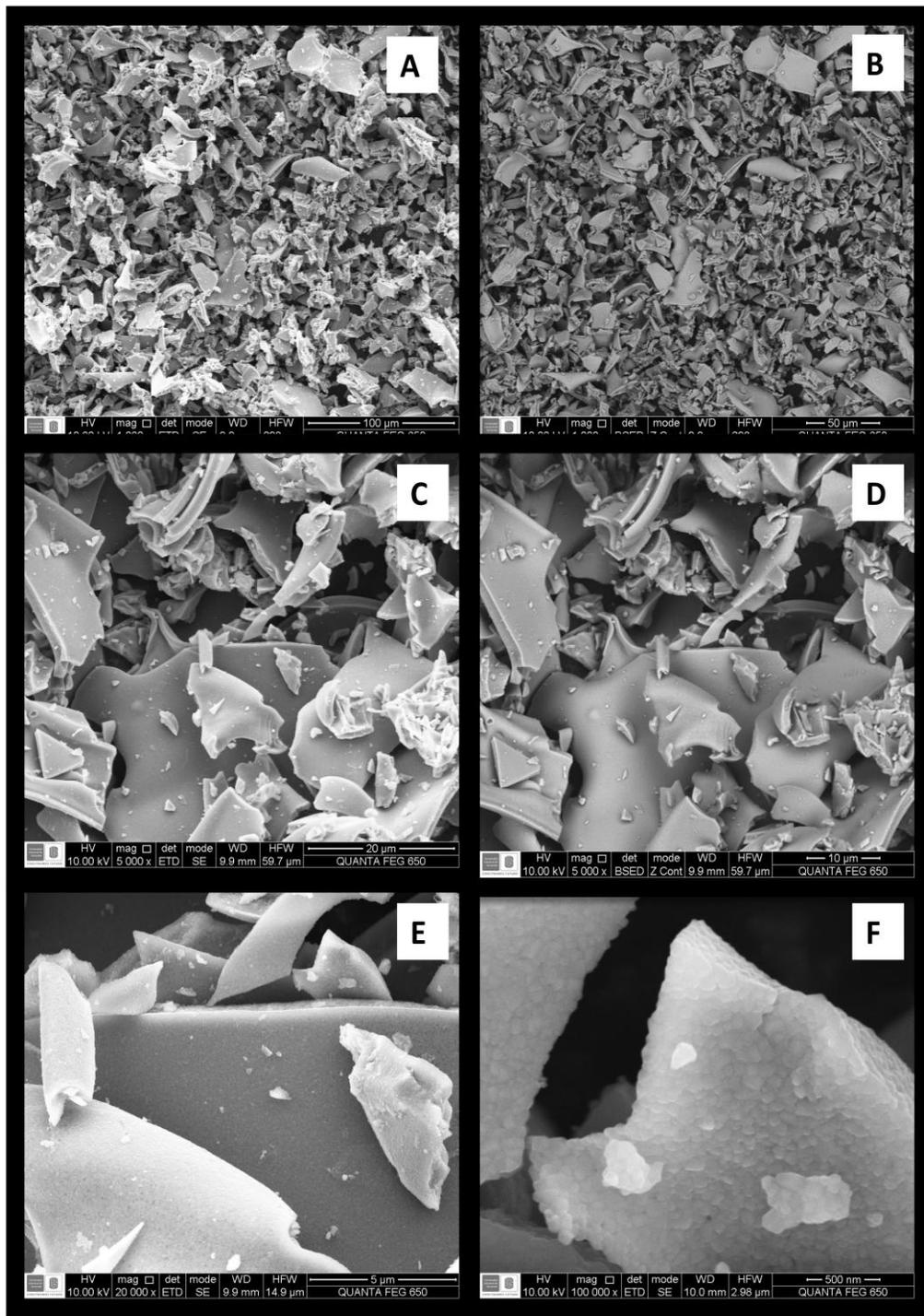


Figura 21. Micrografías tomadas para el $\text{TiO}_{1.4}\text{N}_{0.4}$ dopado a partir de urea a diferentes enfoques. A). Enfoque a $100\mu\text{m}$. B). Enfoque a $50\mu\text{m}$. C). Enfoque a $20\mu\text{m}$. D). Enfoque a $10\mu\text{m}$. E). Enfoque a $5\mu\text{m}$. F). Enfoque a 500nm

La muestra de $\text{TiO}_{1.4}\text{N}_{0.4}$ dopada a partir de urea, mostrada en la Figura 21, presenta características similares a las descritas para el TiO_2 sin dopar mostrado en la Figura 19. La estructura de su superficie es igualmente granulada con grandes espacios de reacción.

Microscópicamente no se observan anomalías que expliquen su acción como inhibidor de la degradación del colorante. El tamaño de partícula encontrado es similar al obtenido en la muestra de TiO_2 sin dopar.

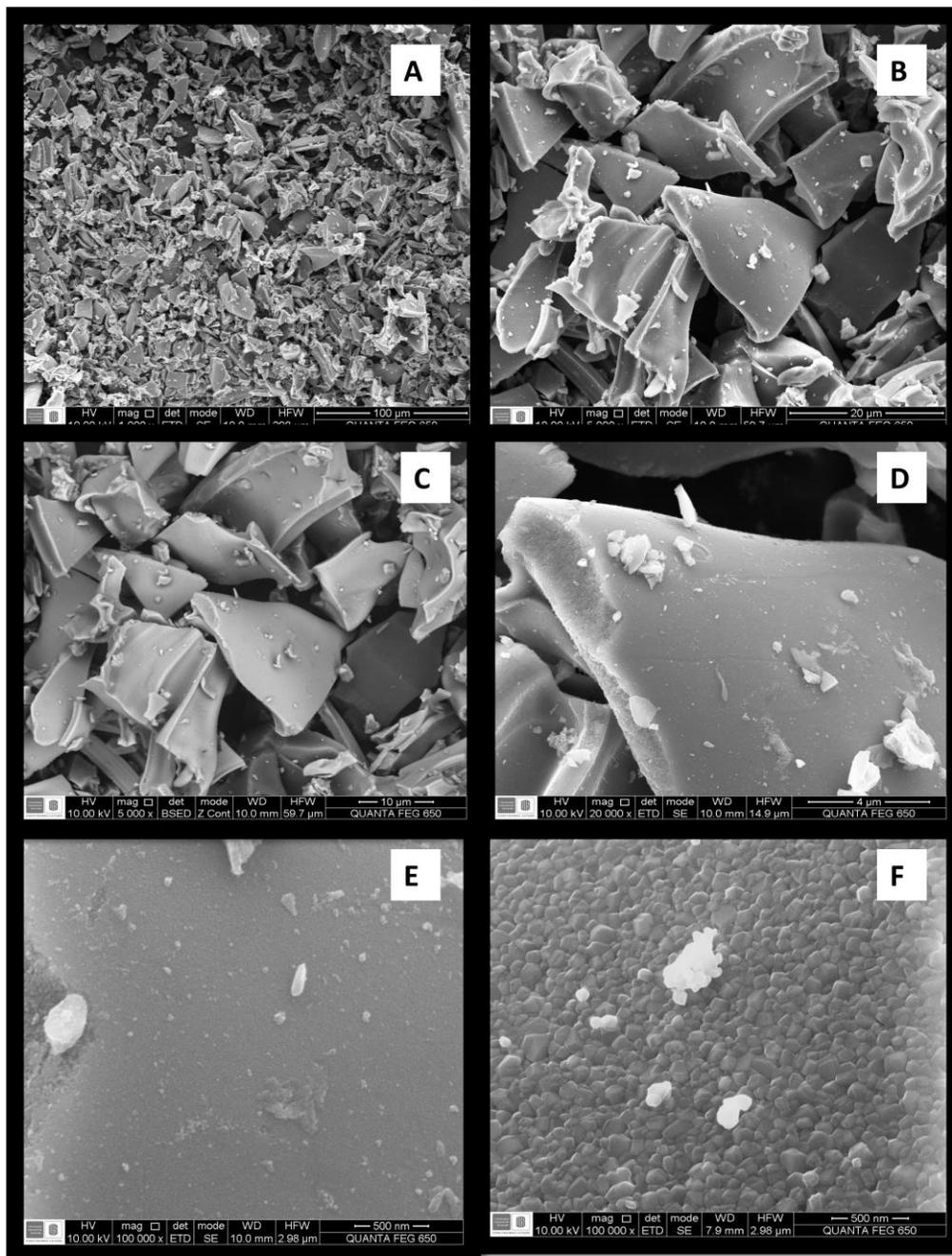


Figura 22. Micrografías tomadas para el $\text{TiO}_{1.1}\text{N}_{0.6}$ dopado a partir de nitrato de amonio a diferentes enfoques. A). Enfoque a 100 μm. B). Enfoque a 50 μm. C). Enfoque a 20 μm. D). Enfoque a 10 μm. E). Enfoque a 5 μm. F). Enfoque a 500 nm

En general, se observa una superficie de apariencia rugosa, pero es posible encontrar superficies lisas (Figura 22 F). Las superficies rugosas son indicios de la obtención de mayores áreas superficiales, lo cual es comprobado mediante los resultados obtenidos a través del análisis BET.

En las micrografías de la muestra sin dopar (Figura 19) se observan las partículas de manera dispersa, con tamaños pequeños, variables y aglomerados. Por su parte la muestra de $\text{TiO}_{1,4}\text{N}_{0,4}$ dopada con urea (Figura 21) presentó aglomeraciones de tamaños considerables, lo cual puede repercutir en su eficiencia como fotocatalizador. Aunque presenta superficies rugosas, las formas en las que se encuentra este fotocatalizador son variadas e irregulares. Por último, la muestra de $\text{TiO}_{1,1}\text{N}_{0,6}$ dopada con nitrato de amonio (Figura 22) no presenta una morfología uniforme, posee tamaños de partícula comparables a la muestra sin dopar y una alta rugosidad en sus aglomerados. A partir de estas micrografías se puede deducir que la muestra con mejor comportamiento fotocatalítico, basándose en sus características de superficie, será la muestra de $\text{TiO}_{1,1}\text{N}_{0,6}$ dopada a partir de nitrato de amonio, lo cual es comprobado por los porcentajes de degradación obtenidos con este polvo.

No está de más enfatizar que las vistas de las micrografías aquí presentadas dependen de la región enfocada por el microscopio y que estas propiedades pueden presentar variaciones en otras zonas.

Las variaciones presentadas respecto a rugosidad y tamaño de partícula, entre las tres muestras, se atribuyen a la fuente dopante utilizada, o la ausencia de esta, en la síntesis de cada una. La presencia de urea no mejoró de manera alguna la superficie obtenida al compararse con el fotocatalizador sin dopaje, caso contrario con el nitrato de amonio que permitió la obtención de una superficie mejor y mayor área apreciable. Dependiendo de la naturaleza y cantidad de la fuente dopante es posible facilitar la cristalinidad del material, la permanencia del átomo de nitrógeno en el proceso así como la facilidad de obtención de su forma iónica. Todos los procedimientos de síntesis fueron llevados a cabo de manera idéntica para todas las muestras en este trabajo; exceptuando el tratamiento de purificación para la remoción del exceso de nitrógeno aplicado a todas las muestras de $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ dopadas con nitrato de amonio.

Las tres muestras sintetizadas guardan una gran correlación en las características de superficie, por lo que se deduce que el método empleado es repetible y reproducible.

6.7 ANÁLISIS ELEMENTAL (EDS)

El análisis EDS se llevó a cabo de manera simultánea con la toma de micrografías de las tres muestras mencionadas, mediante un detector SDD Apollo X como se observa en la Figura 23. Con este análisis se obtuvo la composición elemental de las muestras, obteniéndose altos porcentajes tanto de titanio como de oxígeno correspondientes a la

fase cristalina del rutilo. A una energía aproximada de 4,5 eV y a 0,5 keV (Figura 26), se encuentran los picos correspondientes al titanio y al oxígeno respectivamente.

Los porcentajes en masa de cada uno de los elementos presentes en cada muestra, los cuales se encuentran en relación directa con los picos de los espectros, varían en cada toma realizada, pero guardan correlación entre las proporciones encontradas de titanio y oxígeno.

Cabe resaltar que las diferencias porcentuales presentadas pueden ser debidas a la zona específica donde se realizó el análisis, ya que al cotejar con las micrografías se observa una gran heterodispersión de las partículas de los polvos. Los altos porcentajes de titanio pueden deberse al alto peso molecular con respecto al oxígeno.

Se pueden observar picos correspondientes a carbono, los cuales se deben a la presencia de materia orgánica remanente del proceso de síntesis, ya que el proceso de calcinación elimina la mayor parte de esta materia aunque existe la posibilidad de encontrar trazas en el polvo resultante. Estos rastros de carbono pueden llegar a dar coloraciones oscuras a los polvos sintetizados, pero pueden ser eliminadas mediante el proceso de purificación descrito anteriormente o con un tiempo mayor de calcinación.

Es preciso hacer una corrección (ZAF) en función de tres factores: número atómico (Z), absorción (A) y fluorescencia (F) antes de extraer los resultados cuantitativos; de igual forma como es mostrado en la figura 24 se realiza la corrección porcentual de Background necesaria en todo tipo de análisis.

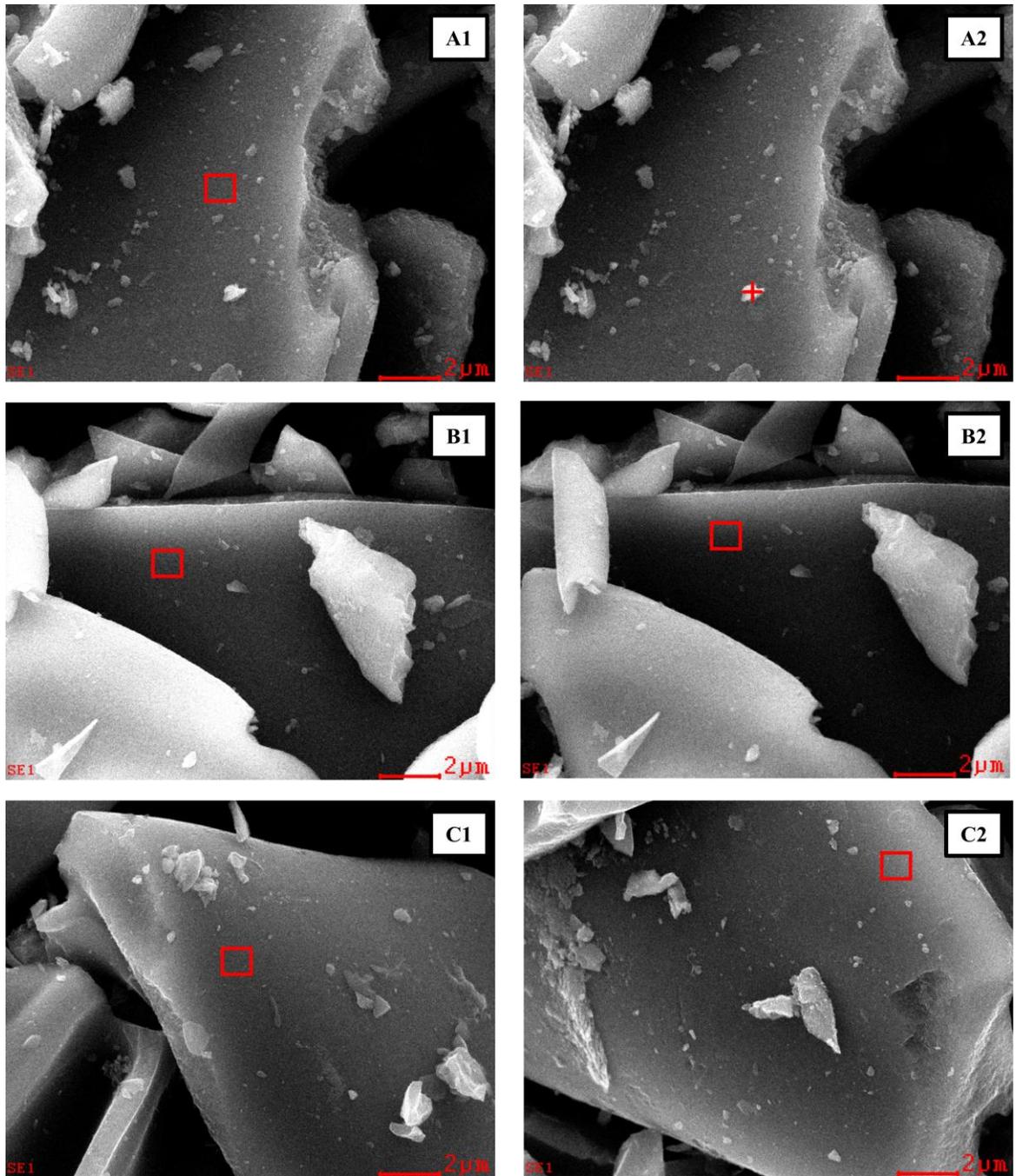


Figura 23. Microscopías electrónicas de barrido (SEM). A1), A2). TiO_2 sin dopar. B1), B2). $\text{TiO}_{1.4}\text{N}_{0.4}$ dopado con urea. C1), C2). $\text{TiO}_{1.1}\text{N}_{0.6}$ dopado con nitrato de amonio

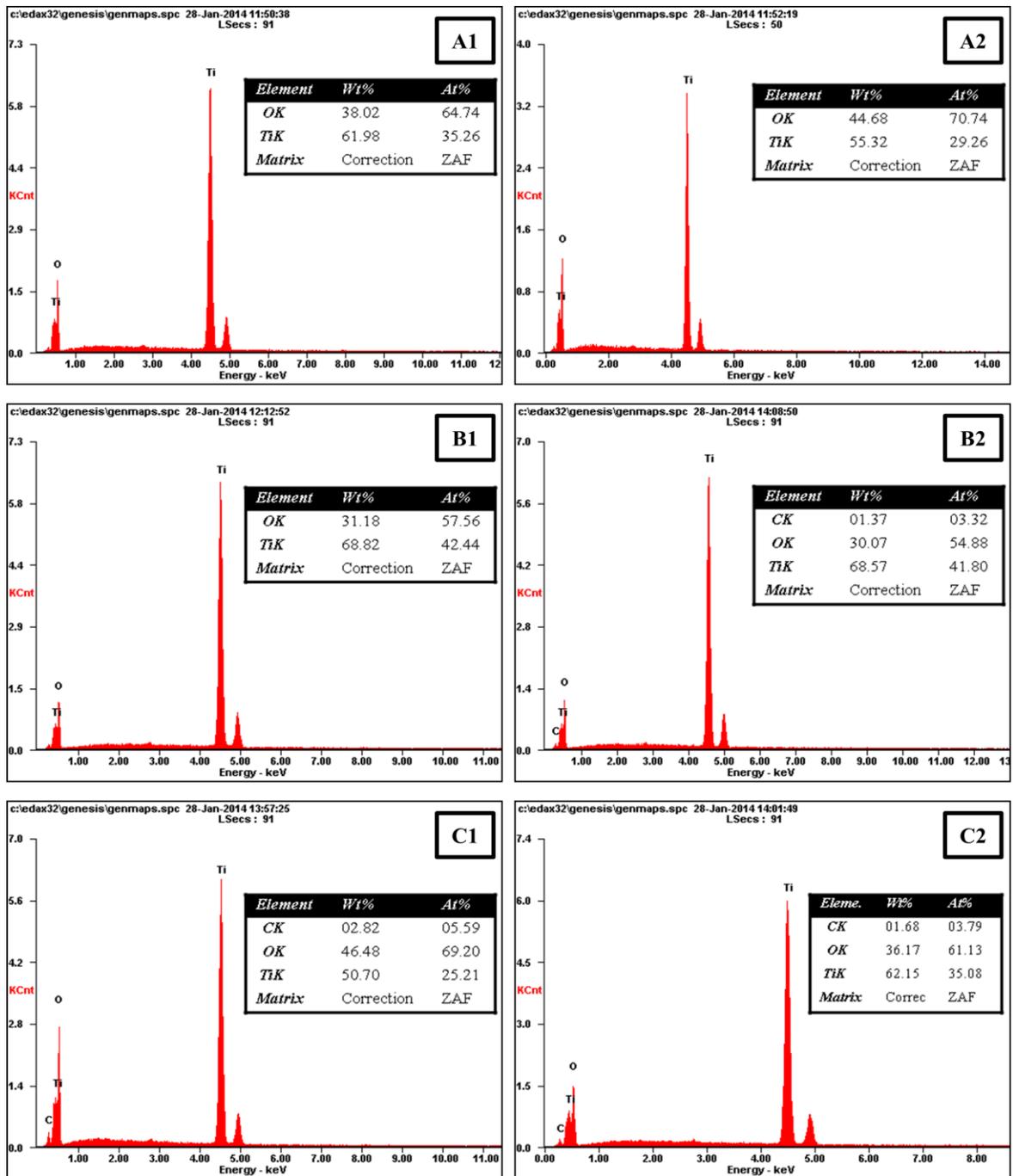


Figura 24. Espectros EDXA. A1), A2). TiO_2 sin dopar. B1), B2). $\text{TiO}_{1,4}\text{N}_{0,4}$ dopado con urea. C1), C2). $\text{TiO}_{1,1}\text{N}_{0,6}$ dopado con nitrato de amonio

Los resultados del EDS sugieren la ausencia de nitrógeno en las tres muestras analizadas, pero esto puede deberse al lugar de toma de muestra o simplemente a que la cantidad real de nitrógeno dopante presente en la fase cristalina es muy pequeña y no puede ser detectada por este método. Este método presenta un límite de detección de 1 y 0,1% si se aseguran condiciones favorables tales como espesor de la muestra, número atómico,

fluorescencia etc (62). Al comparar los resultados de otros análisis contra el EDS se descarta que no se haya logrado un dopaje efectivo.

6.8 REFINAMIENTO DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS

El procedimiento de refinamiento fue llevado a cabo de la misma manera para cada una de las estructuras cristalinas aproximadas, garantizando así un resultado verídico para el análisis de cada una de ellas. El refinamiento se hizo sobre el grupo espacial P 42/m n m (136) tetragonal para el TiO₂ correspondiente a rutilo, estos valores iniciales se muestran en la tabla 21. Mediante este refinamiento se definieron parámetros como CHI² y wRp, los cuales fueron esenciales para la determinación de la proximidad en cada uno de los espectros experimentales analizados. Los datos obtenidos se muestran en la tabla 22.

Tabla 81. Parámetros de refinamiento iniciales

Parámetros iniciales		
Grupo espacial	P 42/ m n m (136) tetragonal	
Celda	a	4,5937
	b	4,5937
	c	2,9587
Posiciones de Wyckoff	Ti	4f
	O	2a
Oxidación	Ti	4
	O	-2

Tabla 92. Parámetros de refinamiento finales

Parámetros de refinamiento							
TiO _{1.4} N _{0.4} dopado con urea				TiO _{1.1} N _{0.6} dopado con nitrato de amonio			
TiO ₂		TiO _{1.4} N _{0.4}		TiO ₂		TiO _{1.1} N _{0.6}	
CHI ²	wRp	CHI ²	wRp	CHI ²	wRp	CHI ²	wRp
5,3690	0,4521	5,6860	0,4654	1,0170	0,2362	1,1240	0,2450

Tabla 103. Parámetros de red finales en cada refinamiento.

Parámetros de Celda					
TiO _{1.4} N _{0.4} dopado con urea					
TiO ₂			TiO _{1.4} N _{0.4}		
a	b	c	a	B	c
4,590775	4,590775	2,96014	4,594150	4,594150	2,959390
α	β	γ	α	β	γ
90°	90°	90°	90°	90°	90°

TiO _{1.1} N _{0.6} dopado con nitrato de amonio					
TiO ₂			TiO _{1.1} N _{0.6}		
a	b	c	a	b	C
4,593684	4,593684	2,959641	4,593575	4,593575	2,95959762
α	β	γ	α	β	Γ
90°	90°	90°	90°	90°	90°

Los valores de CHI² fueron de 1,07017; 1,124; 5,369 y 5,686 para TiO_{1.1}N_{0.6} a partir de nitrato de amonio sin dopar y dopado, y como TiO_{1.4}N_{0.4} a partir de urea sin dopar y dopado respectivamente. Como se puede apreciar en la tabla 22 los valores de CHI² obtenidos son mayores en la síntesis a partir de urea lo que indica una lejanía de la estructura obtenida con la real teórica. De igual forma puede verse que los parámetros de cada una de las estructuras sin dopar se encuentran mucho más cercanas de la idealidad de la estructura cristalina teórica del TiO₂ en fase rutilo. Sin embargo hay una cercanía de los CHI² relacionados entre las mismas especies dopantes lo que indica la influencia de esta en la cristalización.

Los factores wRp (initial weighted R-factor) obtenidos varían de forma similar al CHI² guardando la correlación necesaria entre ambos. Los valores de wRp obtenidos fueron: 0,2362; 0,2450; 0,4521 y 0,4654; para el refinamiento de TiO₂ a partir de nitrato de amonio sin dopaje y con dopaje, y TiO₂ a partir de urea sin dopaje y con dopaje respectivamente. Los valores de wRp obtenidos a partir de nitrato de amonio fueron considerablemente menores en comparación a los obtenidos por urea, indicando así que el uso de nitrato de amonio como fuente dopante mediante el método de Pechini genera una mayor cercanía con la red cristalina del TiO₂ en fase rutilo de lo que puede obtenerse empleando urea (tabla 22).

En la tabla 23 se observan los patrones de difracción de las muestras sintetizadas a partir de urea y nitrato de amonio presentan una proximidad de los parámetros *a*, *b* y *c*. hacia la forma base del TiO₂ en cada uno de los ensayos, lo que confirma la presencia de una única fase cristalina, rutilo.

Es apreciable que los refinamientos en base a TiO₂ en fase rutilo sin dopaje tanto a partir de urea como de nitrato de amonio presentan valores de wRp ligeramente menores en comparación a las mismas especies dopadas. Esto revela que ambas especies presentan una proximidad mayor del peso de la estructura cristalina deseada, al igual que en el análisis obtenido del factor CHI²

Las gráficas obtenidas del proceso de refinamiento se muestran a continuación, siendo los gráficos 30 y 31 para la muestra dopada con urea comparadas con TiO₂ y TiO_{1.4}N_{0.4}

respectivamente y los gráficos 32 y 33 para la muestra dopada con nitrato de amonio comparadas con TiO_2 y $\text{TiO}_{1,1}\text{N}_{0,6}$. Como se aprecia en dichas graficas la reducción del error, representada por la línea azul inferior, es considerada alta ya que la reducción de este es considerable en los cuatro casos estudiados. La proximidad entre las líneas calculadas y observadas (rojas y negras respectivamente) es bastante alta, garantizando que el método empleado logró una correlación importante entre los datos teóricos y los experimentales. Las intensidades observadas son generalmente mayores que las calculadas debido a posible impurezas, sin embargo la cercanía de los picos es tan alta que dichas impurezas son irrelevantes.

Al comprar los refinamientos, sin dopar y dopado, de cada muestra se observan grandes similitudes tanto en la ubicación como en la intensidad de los picos. Esto puede explicarse por la tendencia del método de Pechini como método de síntesis para obtener fases cristalinas uniformes.

Comparando las muestras dopadas con urea respecto a las dopadas con nitrato de amonio se observan intensidades mucho más altas en esta última, deduciéndose que la naturaleza de las especies dopantes es muy influyente en el proceso de cristalización del TiO_2 . La alta pureza de la muestra obtenida de la síntesis con nitrato de amonio también corresponde al proceso de purificación al que fue sometido.

El refinamiento no permite esclarecer o confirmar el dopaje de la estructura cristalina, esto es gracias a la cercanía de los radios atómicos del nitrógeno y el oxígeno; haciendo que los análisis de DRX no sean lo suficientemente específicos como para presentar una diferenciación precisa de ello. Es por ello que solo es posible deducir la existencia de fase rutilo debido a la cercanía de los parámetros obtenidos luego de ser realizado el refinamiento de los patrones de difracción.

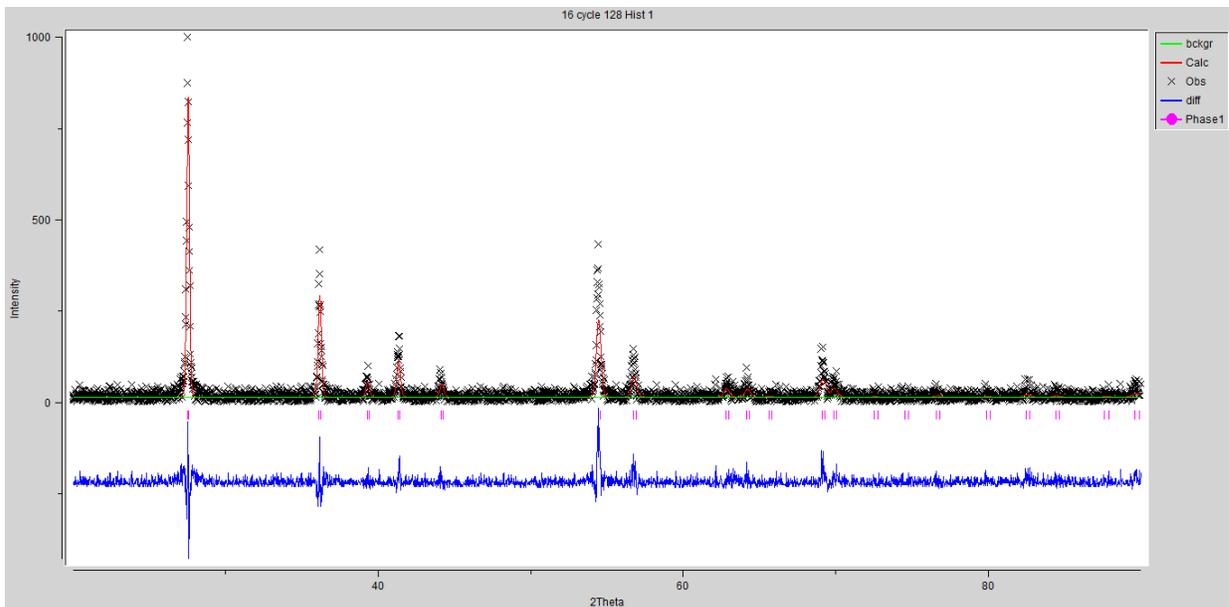


Gráfico 31. Refinamiento de la muestra dopada con urea como TiO₂ puro en fase rutilo

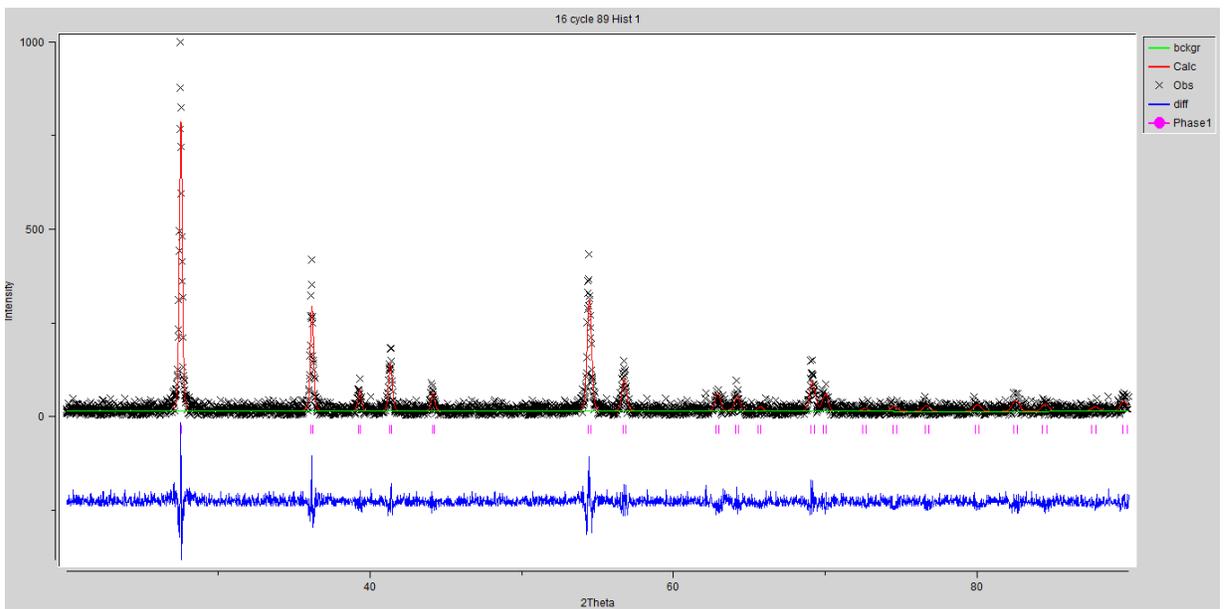


Gráfico 32. Refinamiento de la muestra dopada con urea como TiO_{1.4}N_{0.4}

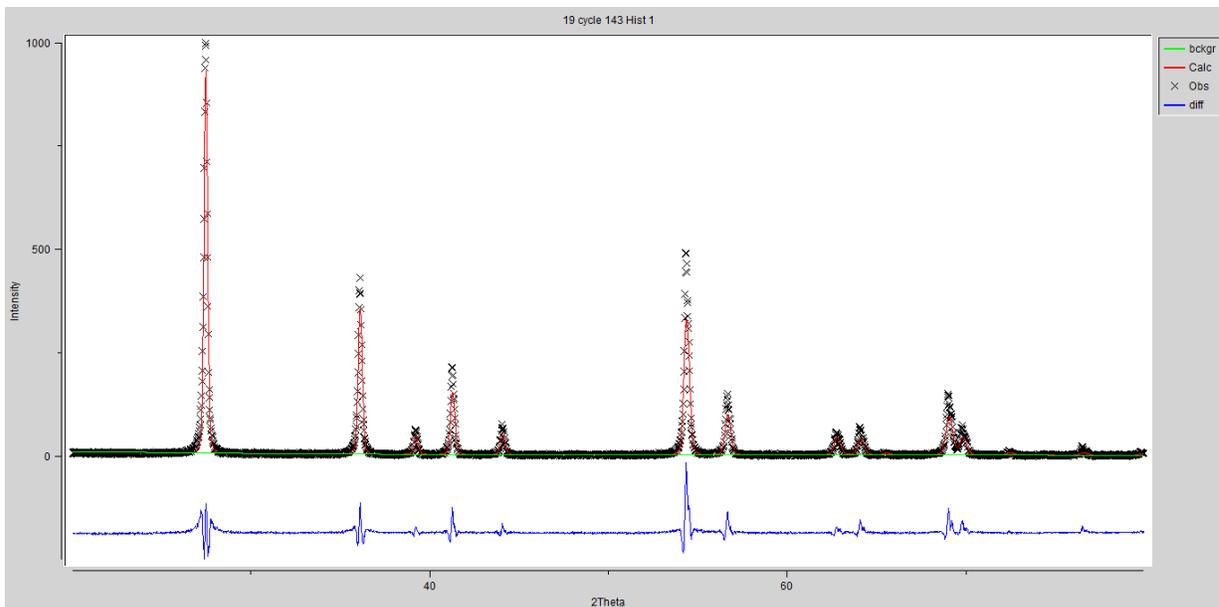


Gráfico 33. Refinamiento de la muestra dopada con nitrato de amonio como TiO_2 puro en su fase rutilo

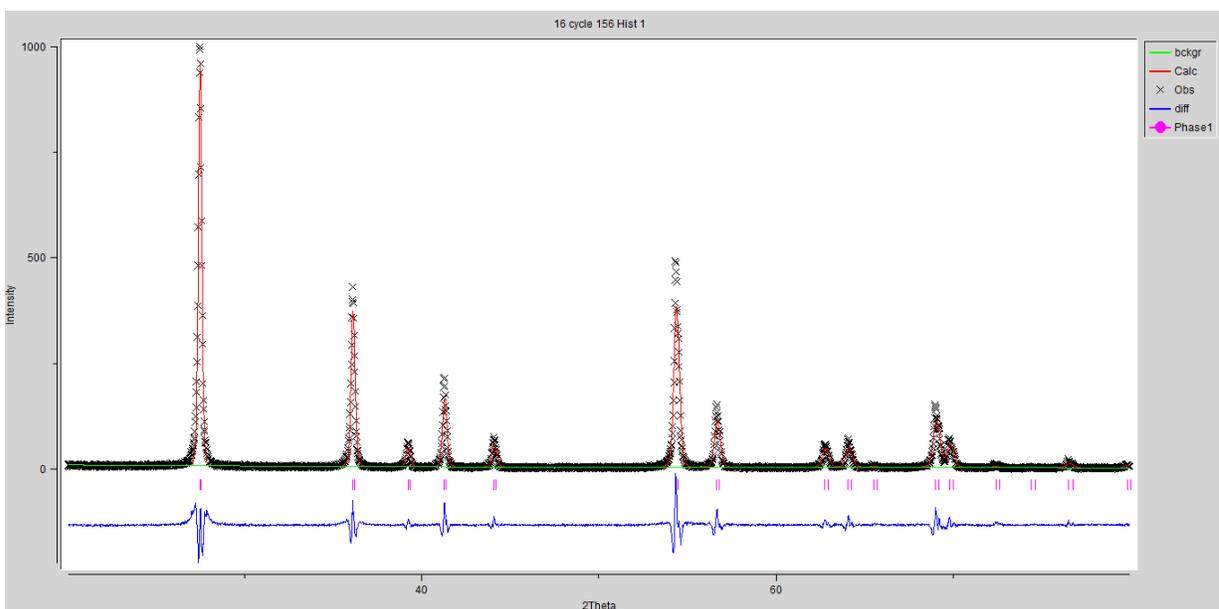


Gráfico 34. Refinamiento de la muestra dopada con urea como $\text{TiO}_{1.1}\text{N}_{0.6}$

Los parámetros de las celdas obtenidas por medio del refinamiento realizado se muestran a continuación en la tabla 24. Estos fueron hallados con el fin de obtener la representación visual tridimensional de cada una de las celdas de las muestras sintetizadas. Los valores obtenidos son cercanos para cada una de las comparaciones, lo que garantiza la obtención de fases estables por medio de la síntesis realizada.

Tabla 24. Parámetros de celda obtenidos para cada uno de los refinamientos

Parámetros de Celda			
Dopado con urea			
TiO ₂		TiO _{1.4} N _{0.4}	
Ángulo metal-oxígeno-metal	Volumen celda	Ángulo metal-oxígeno-metal	Volumen celda
129,807°	62,48 Å ³	129,790°	62,43 Å ³
Dopado con nitrato de amonio			
TiO ₂		TiO _{1.1} N _{0.6}	
Ángulo metal-oxígeno-metal	Volumen celda	Ángulo metal-oxígeno-metal	Volumen celda
130,680°	62,45 Å ³	130,975°	62,45 Å ³

Las representaciones gráficas tridimensionales de cada una de estos refinamientos son mostradas en la figura 25, siendo estas las celdas unitarias simuladas por el programa Diamond 3.0 con los parámetros específicos para los dopajes sintetizados.

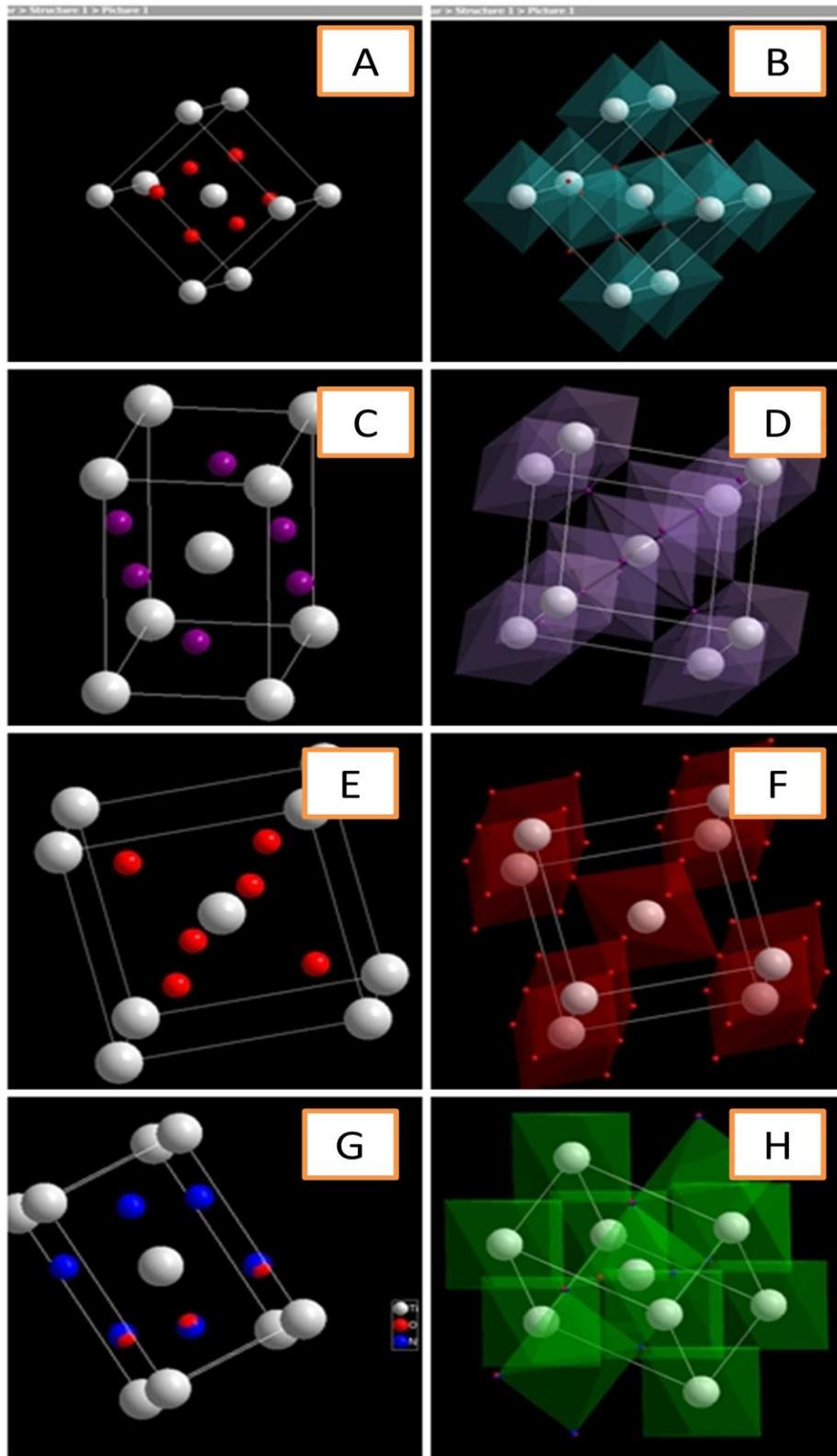


Figura 25. Representaciones gráficas de las celdas unitarias para cada uno de los refinamientos llevados a cabo. A, B) dopado con urea como TiO_2 . C,D) dopado con urea como $\text{TiO}_{1,4}\text{N}_{0,4}$. E,F) dopado con nitrato de amonio como TiO_2 . G,H) dopado con nitrato de amonio como $\text{TiO}_{1,1}\text{N}_{0,6}$

7. CONCLUSIONES

Fue posible la obtención de TiO_2 dopado con nitrógeno mediante el método de Pechini. Esto se evidencia en los análisis de espectroscopía UV-Vis, espectroscopía IR, espectroscopía de reflectancia difusa y por los ensayos fotodegradativos llevados a cabo. Este dopaje fue logrado a partir de las dos fuentes dopantes utilizadas, urea y nitrato de amonio, sin embargo al realizar la comparación entre estas dos fuentes se comprobó que el dopaje más efectivo en términos fotocatalíticos fue el logrado a partir de nitrato de amonio, lo cual es claramente observado en el ensayo llevado a cabo en el fotorreactor.

En cuanto a la fase cristalina obtenida pudo ser obtenida una fase completamente pura, caracterizada esta por medio de la difracción de rayos X. Para todas las muestras sintetizadas, con o sin dopar, se obtuvo la fase pura rutilo comparada con la referencia [96-900-1682] $\text{O}_2\text{Ti}_{0,992}$ Rutilo de la International Centre for Diffraction Data (ICDD). Esto fue posible mediante el uso de una sola temperatura de síntesis, la cual fue de 700 °C.

La disminución del *band gap* fue evidenciada mediante el análisis de espectroscopía de reflectancia difusa, la cual mostro una disminución de 0,03 eV para la muestra dopada con urea de $\text{TiO}_{1,4}\text{N}_{0,4}$, con lo cual se comprueba que hubo un dopaje en la estructura sintetizada. Este planteamiento es sustentado con los análisis de espectroscopia infrarroja y los ensayos degradativos del colorante verde de malaquita.

El área superficial obtenida fue de 17,309 m^2/g para la muestra de $\text{TiO}_{1,1}\text{N}_{0,6}$ a partir de nitrato de amonio, la cual puede generalizarse, siendo un resultado del método de síntesis. Este valor es alto respecto a los encontrados en la literatura para la obtención de polvos por métodos sol-gel, lo cual indica mayor eficiencia respecto a las áreas superficiales y una ventaja sobre dichos métodos. Además se conoció que las partículas obtenidas carecen de poros o son macroporosas, la isoterma de absorción no presentó histéresis.

Por medio de la microscopía electrónica de barrido se determinó un tamaño de partícula aproximado de 100 nm, mientras que estas partículas se agrupaban formando aglomerados de tamaños cercanos a 30 μm . La superficie obtenida tiene características accidentadas y granulares lo que le otorga un área superficial considerable aún con la ausencia de poros. El análisis elemental EDS no mostró la presencia de nitrógeno, lo cual puede deberse a que la proporción de este en la red es menor al 5% o que en el punto de muestreo este se encontraba ausente.

El refinamiento de las estructuras cristalinas sintetizadas demostró mayor concordancia hacia las estructuras de las muestras sin dopar; sin embargo estas aproximaciones matemáticas no poseen un nivel de sensibilidad lo suficientemente alto para el hallazgo de un dopaje atómico efectivo debido a la similitud existente entre los átomos de oxígeno y nitrógeno.

En el proceso fotocatalítico bajo radiación visible se obtuvo un mayor rendimiento por parte de la muestra sintetizada a partir de nitrato de amonio en comparación a la obtenida a partir de urea con un 87,37% de degradación.

8. RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar dopajes con fuentes dopantes diferentes a urea y nitrato de amonio y comparar sus resultados fotocatalíticos con los presentes en este trabajo para la determinación de más y mejores fuentes dopantes tales como ácido nítrico, amoniaco e hidracina.
- Para evitar la presencia de carbono en los análisis elementales se puede llegar a aumentar el tiempo, más no la temperatura, de calcinación a la cual es sometida la síntesis. También podría lograrse la ausencia de carbono usando menores cantidades de etilenglicol y de ácido cítrico en el proceso de síntesis.
- Es pertinente el ensayo de los fotocatalizadores en un reactor colector cilindro parabólico y en un reactor que funcione con luz solar para determinar su eficiencia en estas condiciones.
- Por último se recomienda ensayar los catalizadores sintetizados sobre una mezcla compleja de contaminantes para observar su comportamiento al actuar sobre matrices más complejas.

9. BIBLIOGRAFÍA

1. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis *Chemical Review* **95**, 69-96 (1995).
2. J. Küpper, S. Stern, L. Holmegaard, F. Filsinger, X-Ray Diffraction from Isolated and Strongly Aligned Gas-Phase Molecules with a Free-Electron Laser. *Physical Review Letters* **112**, (2014).
3. A. Zaleska, Doped-TiO₂: A review. *Recent Patents on Engineering* **2**, 157-164 (2008).
4. U. A. Bakshi, A. P. Godse, *Basic Electronics Engineering*. T. Publications, Ed., (2009).
5. K. Hashimoto, TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects. *Japanese Journal of Applied Physics* **44**, (2005).
6. P. M. P. (Google Patents, 1967).
7. D. F. Ollis, Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy. *Kluwer Academic Publishers*, 593-622 (1991).
8. J. Blanco, S. Malato, *Purificación de Agua por Fotocatálisis Heterogénea*. E. I. d. E. Almerienses, Ed., (1996).
9. J. Blanco, S. Malato, D. Bahnemann, D. Bockelman, D. Weichgrebe, F. Carmona, F. Martínez, *Proceedings of 7 the International Symposium On Solar Thermal Conc. Technologies*. IVTAN, Ed., (Moscow - Russia, 1994).
10. J. M. Marín, J. A. Navío, L. A. Rios, G. Restrepo, Soporte de Nuevas Películas de TiO₂ y TiO₂/SiO₂ Sobre Gránulos de Poliéster para Aplicación en Fotocatálisis. **19**, (2008); published online Epub06/03/2014 (
11. Y. Ochoa, Y. Ortegón, M. Vargas, J. E. R. Páez, Síntesis de TiO₂ Fase Anatasa por el Método Pechini. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* **3**, 931-937; published online Epub2009 (
12. X. Domènech, W. F. Jardim, M. I. Litter, in *Tratamiento y Disposición Final* (2012), chap. 1.
13. M. Llusar, J. B. Vicent, M. A. Tena, E. Cordoncillo, P. Escribano, G. Monrós, Universitat Jaume I de Castelló, (1996).
14. M. Galicia, V. Martinez, A. López, J. Solis, M. Gómez, Celdas Solares de Dióxido de Titanio Nanoestructurado como Alternativa para la Generación Fotovoltaica en el Perú. *XIX Simposio Peruano de Energía Solar y del Ambiente (XIX-SPES)*, (2012).
15. K. Villa, A. Black, X. Domènech, J. Peral, Nitrogen Doped TiO₂ for Hydrogen Production Under Visible Light Irradiation. *Universitat Autònoma de Barcelona*, (2012); published online Epub06/03/2014 (
16. G. F. Garces, F. E. Mejia, A. J. Santamaría, La Fotocatálisis como Alternativa para el Tratamiento de Aguas Residuales. *Revista Lasallista de Investigación* **1**, (2011).
17. J. Leguizamón, C. Quiñones, H. Espinosa, V. Sarria, Fotosensibilización de TiO₂ con un Colorante Comercial para Fotodegradación de Contaminantes Orgánicos en Agua. *Rev. U.D.CA* **13**, 185-190 (2010).
18. S. Gupta, M. Tripathi, A Review of TiO₂ Nanoparticles. *Chinese Science Bulletin* **56**, 1639-1657 (2011).
19. C. D. Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, E. Giamello, Characterization of Paramagnetic Species in N-Doped TiO₂ Powders by EPR Spectroscopy and DFT Calculations. *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 11414 - 11419 (2005).
20. S. Horikoshi, Y. Minatodani, H. Sakai, M. Abe, N. Serpone, Characteristics of Microwaves on Second Generation Nitrogen-doped TiO₂ Nanoparticles and Their Effect on

- Photoassisted Processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **217**, 191-200 (2011)10.1016/j.jphotochem.2010.10.008).
21. C. Di Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M. C. Paganini, E. Giamello, N-doped TiO₂: Theory and Experiment. *Chemical Physics* **339**, 44-56 (2007)10.1016/j.chemphys.2007.07.020).
 22. X. Cheng, X. Yu, Z. Xing, L. Yang, Synthesis and Characterization of N-doped TiO₂ and Its Enhanced Visible-light Photocatalytic Activity. *Arabian Journal of Chemistry*, (2012)10.1016/j.arabjc.2012.04.052).
 23. X. Cheng, X. Yu, Z. Xing, Characterization and Mechanism Analysis of N Doped TiO₂ with Visible Light Response and Its Enhanced Visible Activity. *Applied Surface Science* **258**, 3244-3248 (2012)10.1016/j.apsusc.2011.11.072).
 24. C. Cantau, T. Pigot, J.-C. Dupin, S. Lacombe, N-doped TiO₂ by Low Temperature Synthesis: Stability, Photo-reactivity and Singlet Oxygen Formation in the Visible Range. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **216**, 201-208 (2010)10.1016/j.jphotochem.2010.08.004).
 25. J. Ananpattarachai, P. Kajitvichyanukul, S. Seraphin, Visible Light Absorption Ability and Photocatalytic Oxidation Activity of Various Interstitial N-doped TiO₂ Prepared from Different Nitrogen Dopants. *Journal of hazardous materials* **168**, 253-261 (2009); published online EpubAug 30 (10.1016/j.jhazmat.2009.02.036).
 26. A. C. Mendes, L. Maia, E. Paris, L. Siu, Solvent Effect on the Optimization of 1.54 μm Emission in Er-doped Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ Powders Synthesized by a Modified Pechini Method. *Current Applied Physics* **13**, 1558-1565 (2013).
 27. F. J. G. Benito, in *Prácticas*, U. C. I. d. Madrid, Ed. (Madrid - España, 2008), pp. IV 1 - IV 22.
 28. *Cristalización y ambientes petrogenéticos* (2003 <http://recursostic.educacion.es/ciencias/biosfera/web/alumno/1bachillerato/cristalizacion/contenido8.htm>).
 29. J. Albella, A. Cintas, T. Miranda, J. Serratosa, *Introducción a la Ciencia de Materiales*. (CSIC, 1993), vol. 20.
 30. R. J. Candal, S. A. Bilmes, M. A. Blesa, in *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. (Madrid, 2004), chap. 4, pp. 79-101.
 31. L. M. C. Suárez, *Introducción a la Catálisis Heterogénea*. (Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, 2002).
 32. M. G. Roig, F. J. B. Muñoz, in *Catálisis*, U. d. Salamanca, Ed. (2008), chap. 24.
 33. C. Ledezma, J. Hashil, Desarrollo de un Método de Eliminación de Escherichia coli en Agua Usando un Proceso Avanzado de Oxidación (PAO). (2009).
 34. C. Y. G. Llanes, A. C. M. Benavides, Fotocatálisis Heterogénea con TiO₂ para el Tratamiento de Desechos Líquidos con Presencia del Indicador Verde de Bromocresol. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 79-87 (2011); published online Epub25/02/2014 (
 35. J. M. Herrmann, in *Solar Safe Water*. (2010), chap. 10, pp. 153-170.
 36. R. A. d. Brito, K. K. P. Gomes, O. Chiavone-Filho, C. A. Jr., Reducción Aluminotérmica del Óxido de Titanio (TiO₂) por Plasma de Cátodo Hueco *Universidad Federal del Río Grande do Norte*, (2013).
 37. I. N. Levine, *Fisicoquímica*. (España, ed. 4, 2002), vol. 2.
 38. I. N. Levine, *Fisicoquímica*. (Madrid - España, ed. 5, 2004), vol. 2.
 39. M. R. González, C. Gómez, R. Viruela, in *Laboratorio de Química - Física I*. (Universidad de Valencia, 2009-2010).

40. M. Galceran, M. C. Pujol, M. Aguiló, F. Díaz, Sol-gel Modified Pechini Method for Obtaining Nanocrystalline KRE(WO₄)₂ (RE = Gd and Yb). *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **42**, 79-88 (2007)10.1007/s10971-006-1517-3).
41. H. Lee, M. Hong, S. Bae, H. Lee, E. Park, K. Kim, A Novel Approach to Preparing Nano-size Co₃O₄-coated Ni Powder by the Pechini Method for MCFC Cathodes *Journal of Materials Chemistry* **13**, (2003).
42. J. M. R. Rincón, Estudio del Proceso de Biosorción de Colorantes Sobre Borra (Cuncho) de Café. **Maestría En Ciencias - Química**, (2010).
43. *What is malachite green?* (2005 http://www.foodsafety.ksu.edu/articles/533/malachitegreen_factsheet.pdf).
44. J. L. S. Martínez, Universidad Politécnica de Cartagena, España (2007).
45. O. L. Mayorga, in *Estructura de Macromoléculas*. (Universidad de Granada, Granada-España, 2009), chap. 200-211.
46. L. A. N. Collazo, C. d. I. e. Ó. A.C., Ed. (2008).
47. Z. M. Khoshhesab, Reflectance IR Spectroscopy. *Materials Science Engineering and Technology*, 13 (2012); published online Epub27/02/2014 (
48. P. C. Falcó, F. Q. Piñón, Aplicaciones del Uso de la Técnica de Espectroscopía de Reflectancia Difusa en Química Forense para la Caracterización de Autenticidad de Sellos de Correos de España. *Gac. int. cienc. forense*, 30 (2012); published online Epub27/02/2014 (
49. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller., J. A. Chem, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **60**, 319 (1938).
50. Lucideon. (Lucideon, Queens, EEUU, 2014).
51. P. F. Ibáñez, Doctoral, Universidad de Granada, Granada, México (2003).
52. G. M. Caballero. (Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación- Universidad de Malaga, Malaga, España, 2013).
53. J. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Springer (ed. 3, 2012), pp. 689.
54. D. A. Skoog, S. R. Crouch, F. J. Holler, *Fundamentos de Química Analítica*. (ed. 3, 2008).
55. C. Brow. (National Institute of Standards and Technology, 2012).
56. R. F. Ruiz. (Universidad Autónoma de México, México, 2004).
57. K. H. Yoon, J. S. Noh, C. H. Kwon, M. Muhammed, Photocatalytic Behavior of TiO₂ Thin Films Prepared by Sol-gel Process. *Mater. Chem. Phys.* **95**, 79-83 (2006).
58. J. M. H. Enriquez, R. G. Alamilla, L. A. G. Serrano, Y. A. C. Hernández, Síntesis, Caracterización y Actividad Fotocatalítica de Óxido de Titanio Modificado con Nitrógeno. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio* **50**, 245 - 252 (2011).
59. G. Sauthier, Universidad Autónoma de Barcelona, Barcelona (2012).
60. M. A. G. Gaytán, Universidad Autónoma de Coahuila, (2011).
61. L. Sanchez, J. M. F. Rodríguez, in *Técnicas de caracterización de materiales*. (España, 2005), chap. 4.
62. A. M. Orellana. (España, 2010).