

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE UNA FRITA EN EL SISTEMA VÍTREO  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3$  CON ADICIONES DE  $\text{ZnO}$ , PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN EL DESARROLLO DE ESMALTES CERÁMICOS AUTOLIMPIABLES**

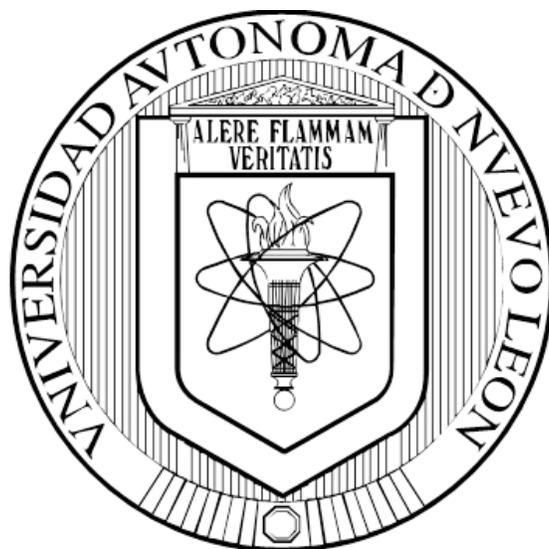
**POR**

**ADELA VERÓNICA GONZÁLEZ PÉREZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN PROCESOS SUSTENTABLES**

**DICIEMBRE, 2015**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE UNA FRITA EN EL  
SISTEMA VÍTREO  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3$  CON ADICIONES DE  $\text{ZnO}$ ,  
PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN EL DESARROLLO  
DE ESMALTES CERÁMICOS AUTOLIMPIABLES**

**POR**

**ADELA VERÓNICA GONZÁLEZ PÉREZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN PROCESOS  
SUSTENTABLES**

**DICIEMBRE, 2015**

**EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE UNA FRITA EN EL  
SISTEMA VÍTREO  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3$  CON ADICIONES DE  $\text{ZnO}$ ,  
PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN EL DESARROLLO  
DE ESMALTES CERÁMICOS AUTOLIMPIABLES**

**Aprobación de la tesis:**

---

**Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés  
Director de Tesis**

---

**Dra. María de Lourdes Maya Treviño  
Co-directora de Tesis**

---

**Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez  
Evaluadora de Tesis**

---

**Dra. Anabel Álvarez Méndez  
Evaluadora de Tesis**

---

**Dr. Jorge Ibarra Rodríguez  
Evaluador de Tesis**

---

**Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez  
Subdirectora de Estudios de Posgrado**

*“La formulación de un problema es más importante que su solución.”*

-Albert Einstein

## RESUMEN

Adela Verónica González Pérez

Fecha de graduación: Diciembre 2015

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

**Título del Estudio: Evaluación de la actividad fotocatalítica de una fritita en el sistema vítreo  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3$  con adiciones de  $\text{ZnO}$ , para su potencial aplicación en el desarrollo de esmaltes cerámicos autolimpiables.**

Número de páginas:

**Candidata para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables**

**Área de estudio: Procesos Sustentables**

**Propósito y método de estudio:** En el presente estudio, se obtuvo una fritita con propiedades fotocatalíticas a partir de óxidos de silicio, calcio, sodio y boro para una aplicación como esmalte cerámico autolimpiable. La fritita fue caracterizada por difracción de rayos-X, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, microscopía electrónica de barrido, análisis térmico diferencial y termogravimétrico, así como resistencia a la compresión para encontrar la explicación de cómo se puede llevar a cabo la fotocatalisis en un cuerpo carente de fases cristalinas. La fritita fue incorporada a un esmalte cerámico el cual se aplicó sobre un sustrato. Se midieron las propiedades de microdureza Vickers y flexión en 4 puntos del cuerpo esmaltado.

**Conclusiones y contribuciones:** Es posible obtener un fotocatalizador completamente amorfo mediante la fusión de óxidos de silicio, calcio, sodio y boro en la proporción de una fritita comercial. Se encontró que una sustitución del  $\text{CaO}$  por  $\text{ZnO}$  decrece la actividad fotocatalítica del material, a pesar de ser este último un óxido ampliamente utilizado en fotocatalisis. Se comprobó que no solo la morfología del material es importante en el proceso de fotocatalisis ya que la actividad fotocatalítica de la fritita es lograda por dos procesos que tienen lugar en su superficie cuando se expone a la acción del agua: intemperismo e hidrólisis.

**FIRMA DEL ASESOR:**

---

**Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés**

**FIRMA DE LA COASESORA:**

---

**Dra. María de Lourdes Maya Treviño**

## AGRADECIMIENTOS

En general agradezco a mi familia por apoyarme en absolutamente todo, por festejar mis logros y recordarme siempre lo orgullosos que se sienten. Todo lo que soy y he alcanzado es solo gracias a ustedes, me han enseñado a ser fuerte y a no rendirme jamás, por más difícil que esté el camino, porque al final siempre estará la recompensa.

A mi mamá por ese apoyo incondicional, por tus palabras de aliento constantes y por enseñarme a que no importa lo que digan los demás, si la decisión que tomo me hace feliz es porque es la correcta.

A mi abuelita por ser mi ejemplo de fortaleza y superación. Gracias por estar siempre pendiente de mí, por cuidarme y procurar que siempre este bien.

A mi hermana por estar siempre ahí cuando te necesito, apoyarme siempre en todo y por preocuparte tanto por mí.

A mi tía por hacerme sentir tan especial al querer mostrarle siempre al mundo lo que con su ayuda voy logrando.

A mis dos solecitos mi hermanito Aarón y mi sobrino Sebastián por hacerme tan feliz con sus ocurrencias.

A mi inseparable compañera LQI. Lineth Peña, por enseñarme y ayudarme a entender las técnicas que no conocía, por interesarte tanto en mi proyecto y ayudarme a que este fuera mejor; por aguantar mis constantes momentos de estrés, por darme ánimos y escucharme siempre que lo necesité. Gracias por

visitarme en España, por ayudarme a relajarme y festejar con pastel los logros. Pero en especial, gracias por estar en mi vida.

Al Dr. Jacobo Ruiz, por sus incontables enseñanzas, por transmitirme constantemente sus conocimientos, por creer en mí, por su increíble apoyo, optimismo y palabras de aliento; por enseñarme a ver la vida de una manera diferente y a aprender que los problemas no son problemas sino pruebas para demostrar lo que somos y hemos aprendido. Gracias también por enviarme a mi casa cuando necesitaba descansar. No pude haber encontrado mejor asesor.

A la Dra. Lourdes Maya, por dedicarme siempre tiempo para resolver mis dudas, por tus excelentes aportaciones y ayuda que permitieron darle un enfoque diferente a la investigación.

A la Dra. Aracely Hernández por sus valiosas aportaciones para mejorar el trabajo y por ayudarme a realizar la estancia que fue clave para el completo desarrollo de este proyecto.

A la Dra. Anabel Álvarez, y al Dr. Jorge Ibarra por sus enseñanzas y contribuciones que permitieron que este proyecto fuera mejor.

A la Dra. Gemma Turnes y al Dr. Fernando Maya por permitirme realizar la estancia en la Universidad de las Islas Baleares, por sus enseñanzas, su gran apoyo y preocuparse de que siempre estuviera bien. Así como a mis compañeros de laboratorio por tantos buenos momentos y por hacerme vivir una experiencia de vida increíble.

A Adrián Cordero por su gran ayuda y por darme tan buenas ideas sobre el proyecto.

A mis compañeros de maestría por tantas risas, vivencias y buenas experiencias; por esos momentos en que podíamos olvidar todos los pendientes y tomarnos una oportunidad para platicar y reír. Hicieron de estos dos años una experiencia muy divertida.

## TABLA DE CONTENIDO

| Capítulo                                                     | Página |
|--------------------------------------------------------------|--------|
| 1. INTRODUCCIÓN.....                                         | 1      |
| 1.1 EL PROCESO FOTOCATALÍTICO .....                          | 1      |
| 1.1.1 Semiconductores y su Actividad Fotocatalítica.....     | 4      |
| 1.1.2 Factores que Afectan la Actividad Fotocatalítica ..... | 8      |
| 1.1.3 La Importancia de las Fases Cristalinas .....          | 10     |
| 1.1.4 Fotocatálisis en Materiales Amorfos.....               | 11     |
| 1.2 EL VIDRIO Y SUS PROPIEDADES .....                        | 12     |
| 1.2.1 Oxígenos no Puente (NBO).....                          | 14     |
| 1.2.2 Formación de Grupos Silanol, Si-OH .....               | 17     |
| 1.2.3 Esmaltes Cerámicos.....                                | 20     |
| 1.3 SUPERFICIES AUTOLIMPIABLES .....                         | 22     |
| 2. ANTECEDENTES.....                                         | 24     |
| 2.1 SEMICONDUCTORES .....                                    | 26     |
| 2.1.1 Recubrimientos con TiO <sub>2</sub> .....              | 26     |
| 2.1.2 Recubrimientos con CuO .....                           | 27     |
| 2.1.3 Recubrimientos con ZnO .....                           | 28     |

|                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.2 CORRELACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA CON LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS MATERIALES ..... | 29 |
| 2.2.1 Cuerpos Cristalinos .....                                                                    | 29 |
| 2.2.2 Cuerpos amorfos .....                                                                        | 30 |
| 2.3 SUPERFICIES AUTOLIMPIABLES .....                                                               | 34 |
| 2.4 CORROSIÓN DEL VIDRIO .....                                                                     | 36 |
| 3. HIPÓTESIS, OBJETIVOS, METAS Y APORTACIÓN .....                                                  | 38 |
| 3.1 HIPÓTESIS.....                                                                                 | 38 |
| 3.2 OBJETIVOS.....                                                                                 | 39 |
| 3.2.1 Objetivo General.....                                                                        | 39 |
| 3.2.2 Objetivos Específicos .....                                                                  | 39 |
| 3.3 METAS .....                                                                                    | 40 |
| 3.3.1 Metas Científicas .....                                                                      | 40 |
| 3.3.2 Metas Académicas .....                                                                       | 40 |
| 3.4 APORTACIÓN .....                                                                               | 41 |
| 4. MÉTODOS Y MATERIALES .....                                                                      | 42 |
| 4.1 FRITAS Y CILINDROS .....                                                                       | 43 |
| 4.1.1 Síntesis.....                                                                                | 43 |
| 4.1.2 Técnicas de Caracterización de la Estructura y Composición de los Materiales Obtenidos ..... | 46 |

|                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.2 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA .....                                                        | 51 |
| 4.2.1 Evaluación .....                                                                    | 51 |
| 4.2.2 Fenómeno de Interperismo en el Vidrio .....                                         | 54 |
| 4.3 ESMALTE .....                                                                         | 57 |
| 4.3.1 Formulación del Esmalte .....                                                       | 57 |
| 4.3.2 Medición de las Propiedades Mecánicas .....                                         | 60 |
| 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....                                                           | 64 |
| 5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (XRD) .....                                                     | 64 |
| 5.2 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO<br>(ATD/ATG).....                    | 67 |
| 5.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....                                         | 70 |
| 5.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE<br>FOURIER (FTIR) .....                 | 74 |
| 5.5 ANÁLISIS MECÁNICO – COMPRESIÓN .....                                                  | 78 |
| 5.6 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA .....                                                        | 82 |
| 5.6.1 Degradación del Colorante .....                                                     | 82 |
| 5.6.2 Medición del TOC .....                                                              | 86 |
| 5.7 CÁLCULO DE OXÍGENOS NO PUENTE (NBO).....                                              | 88 |
| 5.8 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA CON PLASMA<br>ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-OES)..... | 92 |

|                                                       |     |
|-------------------------------------------------------|-----|
| 5.9 MEDICIÓN DEL pH .....                             | 94  |
| 5.10 COMPORTAMIENTO FOTOCATALÍTICO EN LAS FRITAS..... | 95  |
| 5.11 MICRODUREZA DE VICKERS .....                     | 97  |
| 5.12 FLEXIÓN EN CUATRO PUNTOS .....                   | 100 |
| 6. CONCLUSIONES.....                                  | 102 |
| 7. RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO.....           | 105 |
| 8. REFERENCIAS .....                                  | 106 |
| 9. APÉNDICE .....                                     | 110 |

## LISTA DE TABLAS

| <b>Tabla</b>                                                                       | <b>Página</b> |
|------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| <b>Tabla I.</b> Semiconductores de banda prohibida ancha.....                      | 6             |
| <b>Tabla II.</b> Composiciones de las fritas (porcentaje en peso). ....            | 44            |
| <b>Tabla III.</b> Medidas de los soportes cerámicos.....                           | 57            |
| <b>Tabla IV.</b> Componentes del esmalte cerámico. ....                            | 58            |
| <b>Tabla V.</b> Detalle de las señales de los espectros de FTIR de las fritas. ... | 76            |
| <b>Tabla VI.</b> Análisis mecánico – Compresión. ....                              | 80            |
| <b>Tabla VII.</b> Composición de un vidrio comercial.....                          | 84            |
| <b>Tabla VIII.</b> Análisis de TOC de la FB en agua. ....                          | 87            |
| <b>Tabla IX.</b> Cálculo de los oxígenos puente (BO) y no puente (NBO). ....       | 91            |
| <b>Tabla X.</b> Resultados del análisis de ICP-OES de las fritas.....              | 93            |
| <b>Tabla XI.</b> pH de disoluciones de agua con las fritas. ....                   | 94            |
| <b>Tabla XII.</b> Resultados de dureza de Vickers.....                             | 97            |
| <b>Tabla XIII.</b> Resultados del ensayo de flexión.....                           | 101           |

## LISTA DE FIGURAS

| <b>Figura</b>                                                                                                 | <b>Página</b> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| <b>Figura 1.</b> Proceso fotocatalítico en una partícula de $\text{TiO}_2$ . ....                             | 2             |
| <b>Figura 2.</b> Diagrama de bandas de energía para materiales conductores, semiconductores y aislantes. .... | 5             |
| <b>Figura 3.</b> Adición de álcalis a la estructura de la sílice. ....                                        | 15            |
| <b>Figura 4.</b> Adición de alcalinotérreos a la estructura de la sílice. ....                                | 15            |
| <b>Figura 5.</b> Representación de NBO formados por $\text{Na}^+$ y $\text{Ca}^{2+}$ . ....                   | 16            |
| <b>Figura 6.</b> El óxido de boro en la estructura vítrea. ....                                               | 17            |
| <b>Figura 7.</b> Proceso de corrosión en el vidrio ....                                                       | 19            |
| <b>Figura 8.</b> Intercambio iónico. ....                                                                     | 20            |
| <b>Figura 9.</b> Cilindro de FB dentro del molde de grafito. ....                                             | 45            |
| <b>Figura 10.</b> Analizador de TOC. ....                                                                     | 54            |
| <b>Figura 11.</b> Soportes para Dip-Coating. ....                                                             | 59            |
| <b>Figura 12.</b> Cronograma de cocción del esmalte. ....                                                     | 60            |
| <b>Figura 13.</b> Penetrador Vickers. ....                                                                    | 61            |
| <b>Figura 14.</b> Difractograma de la frita FB ....                                                           | 64            |
| <b>Figura 15.</b> Difractograma de la frita FB50. ....                                                        | 65            |
| <b>Figura 16.</b> Difractograma de la frita FB100. ....                                                       | 65            |
| <b>Figura 17.</b> Difractogramas de las fritas FB, FB50 y FB100. ....                                         | 66            |
| <b>Figura 18.</b> Curva ATD/ATG de la FB. ....                                                                | 67            |

|                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 19.</b> Curva ATD/ATG para la FB50.....                                           | 68 |
| <b>Figura 20.</b> Curva ATD/ATG de la FB100.....                                            | 68 |
| <b>Figura 21.</b> Imagen de SEM de la frita FB – 100 $\mu$ m. ....                          | 70 |
| <b>Figura 22.</b> Espectro EDS de la frita FB. ....                                         | 71 |
| <b>Figura 23.</b> Imagen de SEM de la frita FB50 – 100 $\mu$ m. ....                        | 72 |
| <b>Figura 24.</b> Espectro EDS de la frita FB50. ....                                       | 72 |
| <b>Figura 25.</b> Distribución de los elementos en la frita FB100 – 20 $\mu$ m. ....        | 73 |
| <b>Figura 26.</b> Espectro de FTIR de la frita FB.....                                      | 75 |
| <b>Figura 27.</b> Espectro FTIR de la frita FB50.....                                       | 75 |
| <b>Figura 28.</b> Espectro FTIR de la frita FB100.....                                      | 76 |
| <b>Figura 29.</b> Espectro FTIR de la frita FB antes y después de ser expuesta al agua..... | 77 |
| <b>Figura 30.</b> Análisis de compresión de la frita FB.....                                | 78 |
| <b>Figura 31.</b> Análisis de compresión de la frita FB50. ....                             | 79 |
| <b>Figura 32.</b> Análisis de compresión de la frita FB100. ....                            | 79 |
| <b>Figura 33.</b> Espectro de absorción de AM. ....                                         | 82 |
| <b>Figura 34.</b> Curva de calibración del AM. ....                                         | 83 |
| <b>Figura 35.</b> Degradación de azul de metileno.....                                      | 84 |
| <b>Figura 36.</b> Degradación de AM con frita base. ....                                    | 85 |
| <b>Figura 37.</b> Degradación de AM en 8 horas con la FB .....                              | 86 |
| <b>Figura 38.</b> Análisis de TOC. ....                                                     | 87 |
| <b>Figura 39.</b> Curva de calibración del calcio.....                                      | 92 |
| <b>Figura 40.</b> Curva de calibración del sodio. ....                                      | 93 |

|                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 41.</b> Indentación en gres porcelánico. ....           | 98  |
| <b>Figura 42.</b> Indentación en gres porcelánico esmaltado. .... | 98  |
| <b>Figura 43.</b> Prueba de flexión en cuatro puntos. ....        | 100 |

**NOMENCLATURA**

|         |                                                                        |
|---------|------------------------------------------------------------------------|
| AM      | Azul de Metileno                                                       |
| DQO     | Demanda Química de Oxígeno                                             |
| DRS     | Espectroscopía de Reflectancia Difusa                                  |
| ATD     | Análisis Térmico Diferencial                                           |
| ICP-OES | Espectrofotometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente |
| FB      | Frita base                                                             |
| FB50    | Frita con 10% de ZnO                                                   |
| FB100   | Frita con 20% de ZnO                                                   |
| FTIR    | Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier                  |
| SEM     | Microscopía Electrónica de Barrido                                     |
| ATG     | Análisis Termogravimétrico                                             |
| TOC     | Carbono Orgánico Total                                                 |
| UV      | Ultravioleta                                                           |
| DRX     | Difracción de Rayos-X                                                  |
| EDS     | Espectroscopía de Energía Dispersiva                                   |

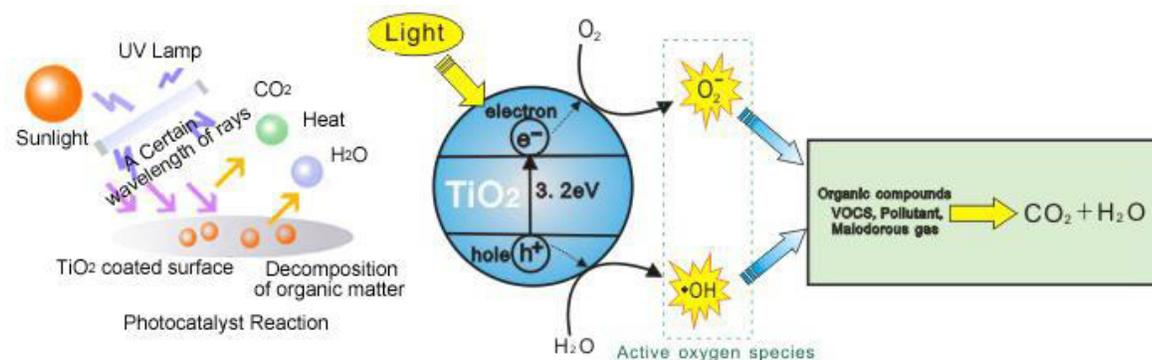
## CAPÍTULO 1

### INTRODUCCIÓN

#### 1.1 EL PROCESO FOTOCATALÍTICO

En las últimas décadas, se han examinado un gran número de aplicaciones de la tecnología fotocatalítica gracias a sus diferentes aplicaciones tales como autolimpieza, autoesterilización, limpieza del aire, purificación del agua y actividad antitumoral [1, 2].

La fotocatalisis heterogénea basa su funcionamiento en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (normalmente un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre el sólido excitado y una solución contaminada tienen lugar las reacciones de óxido-reducción que llevan a la destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos.



**Figura 1.** Proceso fotocatalítico en una partícula de  $\text{TiO}_2$ .

La Figura 1 esquematiza los procesos físicos y químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética. Cuando esto ocurre, se crean pares electrón-hueco con una vida media en el rango de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar hacia la superficie y reaccionar con las especies adsorbidas [3].

En la fotocatalisis heterogénea, los compuestos orgánicos en fase líquida son degradados a sus correspondientes productos intermedios y posteriormente mineralizados a dióxido de carbono y agua, si el tiempo de irradiación es extendido:



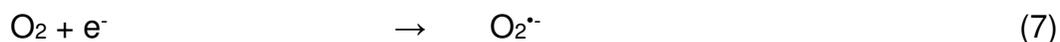
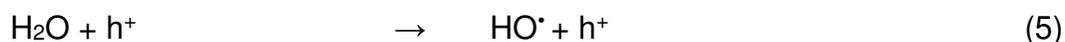
Donde  $E_g$  es la energía de banda prohibida del semiconductor [4].

Cuando un fotón con una energía de  $h\nu$  ( $h=6.63 \times 10^{-34}$  J·s es la constante de Plank y  $\nu$  es la frecuencia de la luz medida en Hz) iguala o excede la energía

de banda prohibida del semiconductor, un electrón,  $e_{bc}^-$ , es promovido desde la banda de valencia, BV, hacia la banda de conducción, BC, dejando un hueco,  $h_{bv}^+$ , en la primera [5]. Ambos, electrones y huecos, migran hacia la superficie y reaccionan mediante un proceso de óxido-reducción con las especies presentes en la superficie del material, oxidando e idealmente mineralizando una amplia variedad de moléculas orgánicas en  $CO_2$  y agua [6], [7], [8].

Los huecos fotogenerados dan lugar a la reacción de oxidación  $Red \rightarrow Ox$ , mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar al proceso  $Ox \rightarrow Red$ . Los huecos, una vez que migran hacia la superficie, reaccionan con las sustancias adsorbidas, en particular con el agua o los iones  $OH^-$  adsorbidos, generando radicales  $HO^\bullet$  y/o otros radicales. El oxígeno adsorbido es la principal especie receptora de electrones [3].

El proceso de fotocatalisis heterogénea puede describirse de manera general por el siguiente mecanismo:



La fotocatalisis es un proceso que puede atacar casi cualquier molécula orgánica debido a la generación de radicales hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ), los cuales reaccionan  $10^6$ - $10^{12}$  veces más rápido que oxidantes alternativos como el  $\text{O}_3$  [9] por lo que se ha convertido en una revolucionaria manera de degradar la materia orgánica en  $\text{CO}_2$  gaseoso.

### 1.1.1 Semiconductores y su Actividad Fotocatalítica

Los semiconductores son materiales cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura y es inferior a la de los metales pero superior a la de un aislante.

El proceso fotocatalítico está basado en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor iluminado y una solución acuosa. La transferencia de carga ocurre como consecuencia de la diferencia de potencial entre las dos fases. La interfaz semiconductor – solución acuosa tiene como rasgo distintivo que la redistribución de carga se extiende tanto del lado de la solución como del lado del semiconductor [1, 3].

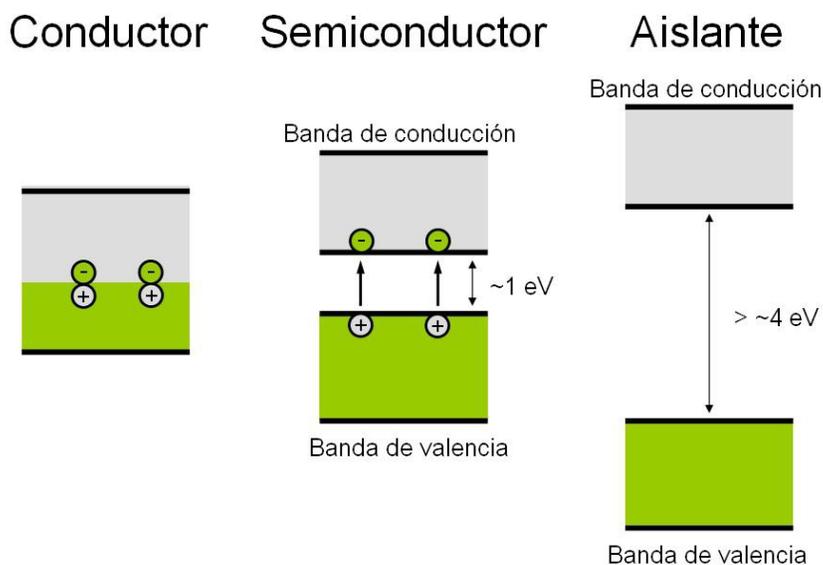
#### 1.1.1.1 Estructura de bandas

Los semiconductores utilizados en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos) donde los átomos forman una red tridimensional infinita. El solapamiento

de los orbitales atómicos se extiende por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos.

Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos permitidos; cada uno de estos intervalos es una *banda de energía prohibida*. Para fines de fotocátalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan la banda de energía prohibida de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía.

En relación con la estructura de las bandas, se puede diferenciar a los materiales en tres tipos generales: conductores, semiconductores y aislantes. En la Figura 2 se muestra la variación de la anchura de la banda de energía prohibida en eV para estos tres tipos de materiales.



**Figura 2.** Diagrama de bandas de energía para materiales conductores, semiconductores y aislantes.

Un semiconductor de banda prohibida ancha está definido como cualquier material que exhiba una banda de energía prohibida sustancialmente mayor que las bandas de energía prohibidas de materiales de uso general, es decir, de 2.2 eV o superior [10]. En la Tabla I se muestran algunos de los semiconductores de banda prohibida ancha más utilizados en fotocatalisis.

**Tabla I.** Semiconductores de banda prohibida ancha.

| Semiconductor | TiO <sub>2</sub><br>(rutilo) | TiO <sub>2</sub><br>(anatasa) | ZnO  | α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | α-ZnS | CdS  | ZnSe |
|---------------|------------------------------|-------------------------------|------|----------------------------------|-------|------|------|
| <b>Eg/eV</b>  | 3.03                         | 3.20                          | 3.35 | 2.20                             | 3.68  | 2.43 | 2.58 |

La conductividad de un material se relaciona directamente con la existencia de portadores de carga. En los metales, los portadores son los electrones en la banda de conducción parcialmente llena, en los semiconductores los portadores son los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia. Electrones ( $e_{bc}^-$ ) y huecos ( $h_{bv}^+$ ) tienen cargas opuestas y en consecuencia, son acelerados en direcciones opuestas en presencia de un campo eléctrico [3].

#### 1.1.1.2 Densidad de electrones y huecos

La densidad de portadores en BV y en BC a 0 K es nula y el material es un aislante. Al aumentar la temperatura algunos electrones son excitados de la banda de valencia a la banda de conducción produciéndose, de manera simultánea, un aumento de la concentración de electrones en BC y de huecos en BV. La densidad

de electrones,  $n$ , y de huecos,  $p$ , en las bandas de conducción y de valencia, respectivamente, están dadas por las ecuaciones 8 y 9, en las que  $N_C$  es la densidad de estado en la banda de conducción,  $N_V$  es la densidad de estados en las bandas de valencia,  $E_C$  es la energía en la banda de conducción,  $E_V$  es la energía en la banda de valencia,  $E_F$  es la energía de Fermi,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura [3].

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right) \quad (8)$$

$$p = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_F}{k_B T}\right) \quad (9)$$

De las ecuaciones 8 y 9 resulta la ecuación 10, donde  $n_i$  es una constante característica de cada material que depende de  $E_g$ . Para un semiconductor intrínseco, sin impurezas ni defectos,  $n_i = n = p$ .

$$n \times p = N_C N_V \exp\left(\frac{E_V - E_C}{k_B T}\right) = N_C N_V \exp\left(\frac{-E_g}{k_B T}\right) = n_i^2 = cte \quad (10)$$

### 1.1.1.2 Estados localizados por impurezas y vacancias

Los electrones en exceso de átomos donores se ubican en estados localizados con energía,  $E_d$ , próxima al fondo de la banda de conducción. Estos átomos pueden oxidarse, transfiriendo electrones a la banda de conducción. La presencia de estas impurezas donoras aumenta la densidad de electrones en BC ( $n \gg n_i \gg p$ ). En estos semiconductores, tipo  $n$ , los portadores de carga son mayoritariamente electrones. De manera similar, las impurezas aceptoras,

deficitarias en electrones con respecto al material de base, generan niveles localizados vacíos de energía,  $E_a$ , próxima a  $E_v$ . Estos átomos se pueden reducir tomando electrones de la banda de valencia y aumentando la densidad de huecos en BV. En estos semiconductores, tipo p, los portadores de carga son mayoritariamente huecos [1, 3].

### 1.1.1.3 Absorción de luz

Los pares  $e_{bc}^- - h_{bv}^+$  fotogenerados son portadores con cargas opuestas que, en ausencia de un campo eléctrico, se recombinan en tiempos del orden de los 30 nanosegundos.

La recombinación de los pares puede ser suprimida, de manera parcial, mediante un campo eléctrico que separa los electrones y los huecos, o en presencia de trampas o de aceptores de electrones o de huecos en la superficie del material. Los portadores de carga atrapados pueden sobrevivir el tiempo suficiente como para reaccionar con las sustancias presentes en la superficie del semiconductor [3].

## 1.1.2 Factores que Afectan la Actividad Fotocatalítica

La cinética global de una reacción fotocatalítica depende tanto de los sustratos adsorbidos en la superficie para ser reducidos u oxidados por los

electrones fotoexcitados ( $e^-$ ) o los huecos positivos ( $h^+$ ), respectivamente, y la velocidad de recombinación de  $e^-$  y  $h^+$  [11].

En muchos artículos se reporta la correlación de la actividad fotocatalítica con las propiedades fisicoquímicas de los fotocatalizadores en polvo, tales como la morfología, la estructura cristalina, área superficial, tamaño de partícula, hidroxilos superficiales, entre otras.

El área superficial es una propiedad que afecta la actividad fotocatalítica ya que está relacionada con la habilidad del fotocatalizador para la adsorción de los sustratos; grandes áreas superficiales están relacionadas con alta actividad fotocatalítica. Algunos estudios reportan que existe una relación lineal entre el área superficial específica y la velocidad de la reacción fotocatalítica para la degradación de contaminantes orgánicos, es decir, a mayor área superficial mayor será la velocidad de reacción [12, 13].

Los grupos hidroxilo superficiales reaccionan con los huecos foto generados para formar radicales hidroxilo ( $HO\bullet$ ) los cuales son los principales oxidantes en la fotodegradación de las moléculas orgánicas, por tanto, conforme se aumente la cantidad de hidroxilos superficiales se tendrá una mayor eficiencia fotocatalítica [14, 15].

La superficie morfológica de un fotocatalizador, especialmente el tamaño de partícula, es una característica muy importante que afecta los diversos parámetros que controlan la velocidad de una reacción fotocatalítica: la absorción de la luz, el transporte de las cargas fotogeneradas ( $e^-$  y  $h^+$ ) sobre la superficie del

fotocatalizador, la recombinación de  $e^-$  y  $h^+$ , la reacción de  $e^-$  y  $h^+$  en la superficie y la transferencia de masa de los reactivos hacia la superficie catalítica. Un buen fotocatalizador debe tener alta eficiencia de conversión de fotones en conjunto con una gran área superficial específica. Ambas características se ven afectadas por el tamaño de partícula del fotocatalizador. La velocidad y capacidad de adsorción de los sustratos, así como la actividad fotocatalítica, se incrementan conforme el tamaño de partícula del fotocatalizador disminuye [16, 17].

La mayoría de los investigadores en el campo sostienen que la estructura cristalina es la propiedad más primitiva y esencial para predecir la actividad fotocatalítica, sin embargo, al sintetizar un fotocatalizador es necesario que tenga propiedades adicionales, es decir, largas áreas superficiales para adsorber sustratos y alta cristalinidad para disminuir la recombinación  $e^-h^+$  [11].

### 1.1.3 La Importancia de las Fases Cristalinas

De acuerdo a la literatura, para obtener fotocatalizadores altamente activos es necesario desarrollar simultáneamente un par de propiedades: alta área superficial y alta cristalinidad. La primera de las propiedades, alta área superficial, es necesaria para adsorber sustratos, mientras que una alta cristalinidad es requerida para disminuir la recombinación de  $e^-h^+$  [11, 17].

Un gran número de investigaciones muestran que la actividad fotocatalítica de los materiales depende en gran medida de su estructura cristalina ya que juega

un papel importante en el transporte del portador excitado (electrón o hueco) [18]. Alta cristalinidad puede promover la transferencia de carga desde el centro hacia la superficie y de esta manera incrementar la actividad fotocatalítica [19].

#### 1.1.4 Fotocatálisis en Materiales Amorfos

Los materiales amorfos exhiben una actividad fotocatalítica despreciable debido a la rápida recombinación de los portadores fotogenerados. Conforme la fracción amorfa decrece, la recombinación de electrón-hueco será más lenta [13].

Estos materiales contienen muchas imperfecciones como impurezas o micro-huecos que se comportan como centros de recombinación para  $e^-$  y  $h^+$ . En términos generales, la despreciable actividad fotocatalítica es atribuible a la facilidad de recombinación de  $e^-$  y  $h^+$  en las trampas de la superficie y en la mayor parte de las partículas [11].

## 1.2 EL VIDRIO Y SUS PROPIEDADES

Los vidrios silicatos junto con los cerámicos y el bronce son los materiales más antiguos utilizados por el hombre [20]; los primeros vidrios fabricados se remontan aproximadamente al año 9000 a.C., en los cuales los componentes más comunes son los mismos que se utilizan en la actualidad para fabricar vidrios y botellas. El vidrio tradicional se prepara convencionalmente por enfriamiento de óxidos fundidos.

Un vidrio es un sólido no cristalino que solo presenta orden de corto alcance y que exhibe una región con comportamiento propio de una transformación vítrea ( $T_g$ ) [21].

De acuerdo a la función que tengan los diferentes componentes dentro de la estructura del vidrio pueden ser clasificados como:

- Formadores
- Modificadores de la estructura
- Óxidos intermediarios

Zachariasen (1932) estableció reglas para determinar que óxidos pueden ser *formadores* de vidrio:

1. Ningún átomo de oxígeno puede ser ligado a más de dos cationes.
2. El número de coordinación del catión es pequeño: 3 ó 4.
3. Los poliedros de oxígeno comparten vértices nunca aristas o caras.

4. En redes tridimensionales al menos tres vértices deben ser compartidos.

En general, óxidos con cationes pequeños formarán vidrio ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), siendo el  $\text{SiO}_2$ , el principal componente de los vidrios comerciales.

En los *modificadores de la estructura* del vidrio, se mantiene el retículo al azar del formador de vidrio pero la estructura es modificada por este segundo óxido lo que conduce a la presencia de oxígenos puente que enlazan el vidrio formando tetraedros y a la presencia de oxígenos no puente que forman enlaces iónicos con los modificadores. En general, óxidos con cationes grandes y baja valencia no formarán vidrio ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ).

Los *intermediarios* no son formadores de vidrio por sí mismos pero en combinación con otros formadores sí lo hacen ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [20, 21].

Dependiendo del óxido añadido a la red vítrea será la propiedad que le aporte. Incorporar óxidos alcalinos a la red vítrea tiene como consecuencia: disminución de la temperatura de reblandecimiento, debilitamiento de la rigidez mecánica, aumento del coeficiente de dilatación térmica, detrimento de la resistencia al choque térmico y un mayor riesgo de desvitrificación (formación espontánea de especies cristalinas).

El reemplazo de iones alcalinos por iones alcalinotérreos reduce la movilidad neta de los iones modificadores a través de la estructura, mejorando la durabilidad química.

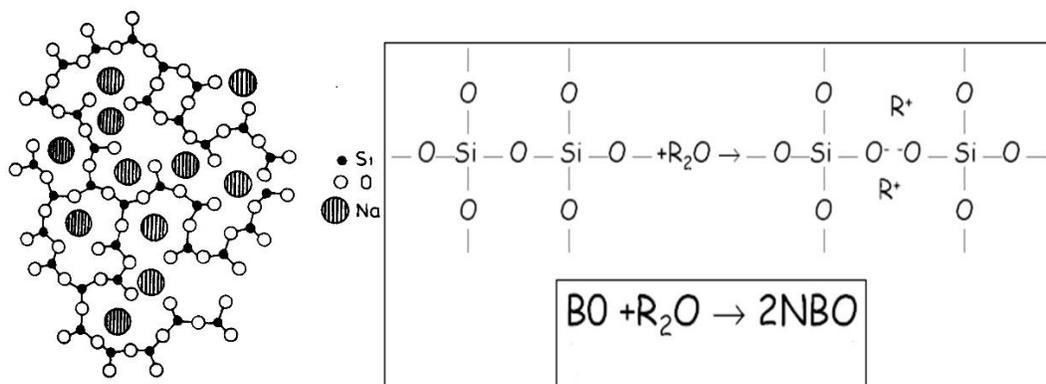
La adición de óxido de boro a los vidrios de silicato da como resultados: la mejora en la durabilidad de forma significativa, reducción del coeficiente de expansión térmica y aumento en el intervalo de temperatura de transición vítrea.

Desde el punto de vista estructural, los vitrificantes corresponden a los óxidos formadores de red, los fundentes, a los óxidos modificadores, y los estabilizantes a aquellos óxidos que, bien porque pueden actuar de ambas maneras, o bien por su carácter intermedio, no son asimilables a ninguno de los dos grupos anteriores [22].

### 1.2.1 Oxígenos no Puente (NBO)

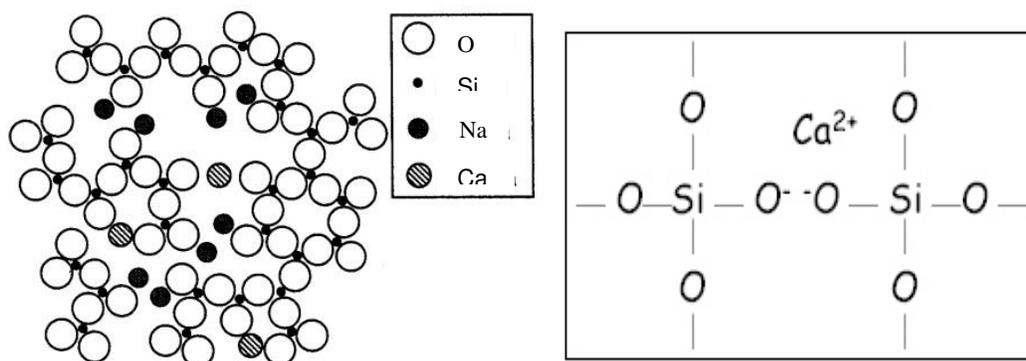
La mayoría de los vidrios comerciales tienen como base al  $\text{SiO}_2$ , el cual, tiene como unidad fundamental al tetraedro  $\text{SiO}_4^{4-}$ , en donde un ion de silicio ( $\text{Si}^{4+}$ ) se encuentra covalentemente enlazado a cuatro átomos de oxígeno. Cuando se introducen modificadores a una red vítrea, por fusión de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{CaO}$  junto con  $\text{SiO}_2$ , se rompen algunos puentes Si-O-Si. El oxígeno aportado por estos óxidos representa un exceso sobre el de la red del vidrio. Por ello, por cada molécula de óxido modificador que se añada a la sílice, se rompe un enlace Si-O-Si para poder incorporar el oxígeno adicional. Entonces, los átomos de oxígeno ocupan los extremos libres de los tetraedros separados y forman lo que se conoce como unidades de oxígenos no puente (NBO). Las unidades NBO son las contrapartes aniónicas de los cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  [23].

Cada ion alcalino crea un NBO y cada molécula de óxido crea dos NBO (Figura 3).



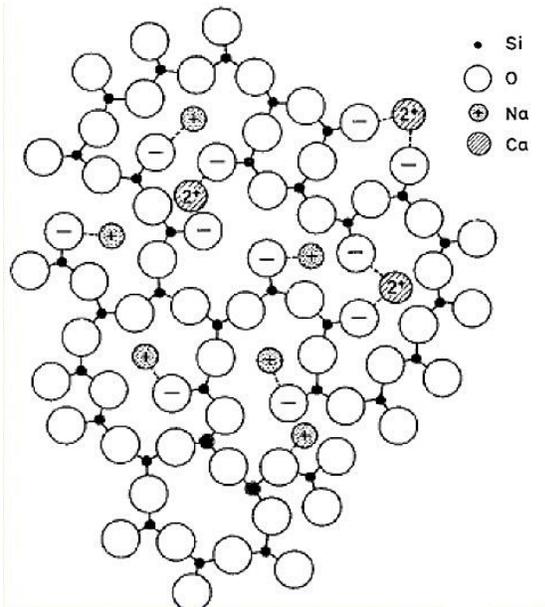
**Figura 3.** Adición de álcalis a la estructura de la sílice.

Los óxidos alcalinotérreos tienen el mismo poder despolimerizante que los óxidos alcalinos y cada ion alcalinotérreo produce 2 NBO (Figura 4).



**Figura 4.** Adición de alcalinotérreos a la estructura de la sílice.

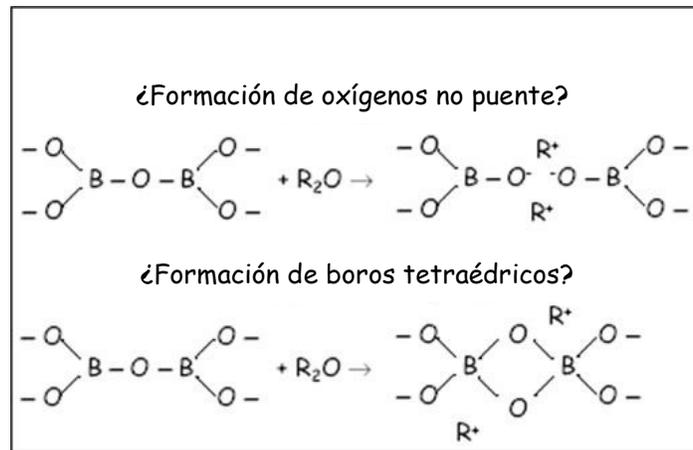
La creación de NBO reduce la conectividad de la red vítrea y, por tanto, el aumento del coeficiente de expansión térmica, la fluidez, la difusión y la corrosión química (Figura 5).



**Figura 5.** Representación de NBO formados por Na<sup>+</sup> y Ca<sup>2+</sup>.

#### 1.2.1.1 Boratos alcalinos

El óxido de boro forma por sí mismo unidades en forma de triángulos. Los triángulos de BO<sub>3</sub> se enlazan a su vez formando grupos “boroxol”. La red de boratos se modifica con la adición de álcalis, ya sea formando NBO o formando tetraedros de boro (Figura 6).



**Figura 6.** El óxido de boro en la estructura vítrea.

La adición de álcalis incrementa la fracción de boros tetraédricos y se generan más enlaces de oxígenos puente (BO) en la red, comportamiento opuesto al encontrado en los vidrios de silicato y que es conocido como *Anomalía de los boratos*.

La conversión de boro con coordinación 3 a 4 sólo ocurre hasta que se alcanza en la red una concentración crítica de boro tetraédrico (entre 30-40% molar de  $R_2O$ ) después de la cual el óxido alcalino adicional causa la formación de oxígenos no puente [21, 22].

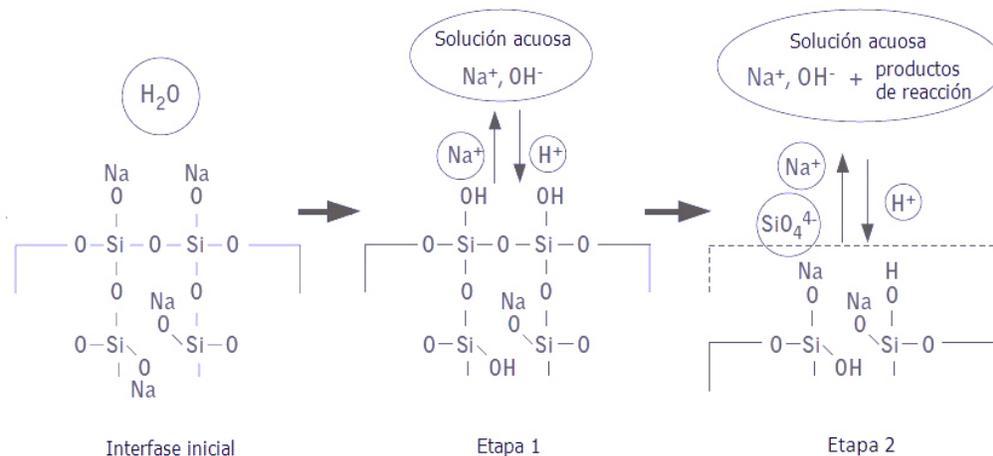
### 1.2.2 Formación de Grupos Silanol, Si-OH

A pesar de que el vidrio es considerado un material químicamente estable, cuando se pone en contacto con el agua se producen cambios tanto químicos

como estructurales en su superficie. Entre los más importantes se pueden mencionar: disolución del vidrio, transferencia de los componentes del vidrio hacia la solución, cambios en la composición de la superficie del vidrio, especialmente la reducción de los iones alcalinos y alcalinotérreos y como consecuencia, la creación de capas precipitadas en la superficie del vidrio [24]. Durante estos cambios, se forman productos de corrosión que elevan el pH de la solución.

La corrosión puede llevarse a cabo en dos etapas [25]:

1. Primera etapa. En esta etapa se lleva a cabo un intercambio iónico entre los iones alcalinos y alcalinotérreos del vidrio y los iones hidrógenos de la solución. En esta etapa se observa un incremento en el área superficial expuesta del vidrio debido a la lixiviación de los iones del vidrio, dejando una capa rica en sílice.
2. Segunda etapa. El segundo ataque se caracteriza por la disolución de la estructura del vidrio mediante la rotura de los enlaces Si-O-Si. Para mantener la neutralidad eléctrica del vidrio, los iones hidrógeno ( $H^+$ ) del agua pasan a formar parte del vidrio ocupando los intersticios que son dejados por los iones que migraron hacia la solución. El intercambio iónico tiene como consecuencia un aumento en el pH de la solución por la formación de los iones hidroxilos ( $OH^-$ ) provenientes de las moléculas de agua que cedieron un ion hidrógeno (Figura 7).

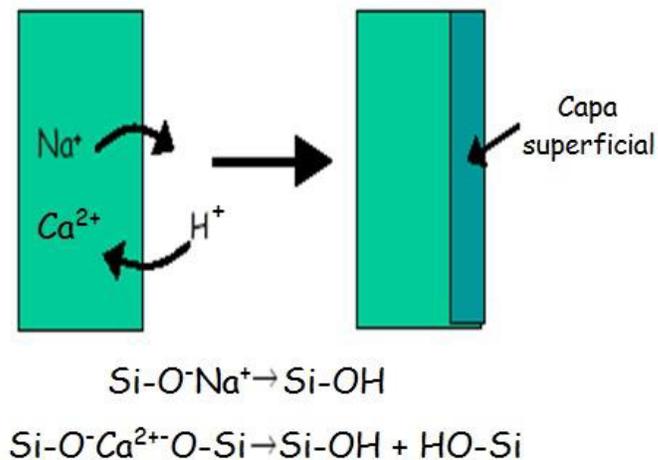


**Figura 7.** Proceso de corrosión en el vidrio

Se conoce como *intemperismo* a la degradación que se produce sobre la superficie de los materiales cuando se ponen en contacto con el agua. Cuando el vidrio entra en contacto con el agua se desencadena un proceso natural de lixiviación que puede traducirse como un proceso de corrosión acuosa, en el cual se produce una desalcalinización de manera simultánea con un aumento del pH del agua [26]. La solubilidad de la sílice se incrementa con el pH y una reacción de *hidrólisis* tiene lugar en la superficie del vidrio dando como resultado la formación de grupos silanol, SiOH [22, 27].



De manera similar, los enlaces Si-O-Si que sufren rotura durante la corrosión, interactúan con los iones hidrógenos que migran hacia la estructura del vidrio para formar grupos silanol, Si-OH como se muestra en la Figura 8 [28].



**Figura 8.** Intercambio iónico.

### 1.2.3 Esmaltes Cerámicos

La frita es un material vítreo obtenido a partir de la fusión de diferentes óxidos seguido de un súbito enfriamiento en agua fría que convierte a la mezcla fundida en un sólido fragmentado insoluble. La principal aplicación de una frita es en la fabricación de esmaltes cerámicos. Cuando un esmalte es aplicado en la superficie de un material cerámico y después sometido a un proceso de cocción, le confiere a éste último una capa impermeable, protectora y decorativa, proporcionando al artículo su belleza y características técnicas específicas, como son impermeabilidad, dureza y resistencia al rayado, a los ácidos, a la abrasión y a los detergentes, entre otras.

Un esmalte cerámico se compone de los siguientes materiales: frita (como componente principal), materias primas cristalinas, pequeñas cantidades de caolín y otros aditivos. Los componentes, en base agua, se mezclan y muelen en

un molino de bolas para obtener el esmalte. El esmalte es posteriormente aplicado en la superficie de un cuerpo, se deja secar y posteriormente se somete a un proceso de cocción [29].

Un esmalte cerámico comprende una distribución homogénea de fases cristalinas dispersas en una matriz de vidrio residual. En comparación con los esmaltes tradicionales, los esmaltes cerámicos presentan mayor durabilidad química y mejores propiedades mecánicas, tales como, microdureza y resistencia a la abrasión [30].

### 1.3 SUPERFICIES AUTOLIMPIABLES

Las superficies cerámicas esmaltadas son ampliamente utilizadas para el recubrimiento de paredes y pisos [31]. Se utilizan comúnmente en lugares como lo son hospitales, sanitarios, industrias alimenticias, laboratorios, etc. En dichos lugares se produce fácilmente el desarrollo microbiano en superficies de diversa naturaleza lo cual puede generar fenómenos de corrosión, ensuciamiento, colonización de microorganismos, olores e incluso graves problemas de salud e higiene. Por lo anterior, existe un gran interés en el desarrollo de superficies autolimpiables, las cuales se pueden obtener mediante recubrimientos y tratamientos específicos en superficie [32].

La generación de superficies cerámicas esmaltadas capaces de oxidar materia orgánica representa una alternativa para reducir el empleo de sustancias de limpieza que pueden constituirse como elementos contaminantes en las aguas de descargas sanitarias residenciales, institucionales y/o industriales [33].

Un esmalte cerámico autolimpiable basa su funcionamiento en la existencia de uno o varios elementos que presenten actividad fotocatalítica, es decir, que permita la generación de un proceso de óxido-reducción de especies orgánicas en la superficie del material por la presencia de una fuente de energía radiante (la cual depende del material fotocatalítico) en el espectro electromagnético correspondiente a la luz visible o la radiación ultravioleta, necesaria para activar estos elementos.

Una superficie autolimpiable se produce comúnmente aplicando una suspensión que contenga al fotocatalizador sobre un sustrato esmaltado para después someterlo a un proceso de cocción para su correcta adherencia [34, 35]. Otra técnica ampliamente utilizada es mediante el depósito de nanopartículas del fotocatalizador sobre una superficie [36-38].

Existe un desafío por desarrollar materiales fotocatalíticos económicos ya que en los existentes son necesarias modificaciones para formar fases cristalinas que disminuyan la recombinación de  $e^-h^+$  [11] y así permitir al material obtener la propiedad fotocatalítica, ya que este proceso de modificación adicional requiere mayor inversión de tiempo y recursos. Esta propuesta contempla la generación de las superficies cerámicas autolimpiables desde el proceso de sinterización de las piezas cerámicas, por lo que ya no sería necesaria alguna otra operación de modificación superficial, como es el caso de los materiales cerámicos autolimpiables ya existentes y de aplicación comercial.

Incorporar elementos fotocatalíticos en una fritada representa una ventaja sobre una película delgada ya que al ser parte del esmalte cerámico, se evita la degradación con el paso del tiempo y por tanto la pérdida de la actividad fotocatalítica. Es por eso que este proyecto contempla la integración del semiconductor ZnO, que ha demostrado propiedades fotocatalíticas, a una fritada de estructura amorfa para otorgarle la propiedad de fotocatalizadora; la fritada será incorporada como materia prima de un esmalte cerámico que será aplicado sobre sustratos para una potencial aplicación como superficies autolimpiables.

## CAPÍTULO 2

### ANTECEDENTES

Los grandes y cada vez más graves problemas de contaminación y sobreexplotación de recursos a los que se enfrenta la sociedad en la actualidad han obligado a la generación de los llamados “procesos sustentables” que son aquellos que permiten su propia autogestión sin necesidad de recabar energías o materias externas al propio sistema; es por ello que la fotocatalisis se presenta como una tecnología prometedora ya que es capaz de producir especies altamente oxidantes que no sólo destruyen las bacterias, sino también una gran variedad de contaminantes químicos, utilizando únicamente la radiación UV-Vis y haciendo innecesaria la aplicación de agentes químicos que pudieran constituirse como contaminantes de los efluentes domésticos y/o industriales.

Como se mencionó en la sección 1.3, para la producción de una superficie autolimpiable es necesaria la incorporación de un material que presente actividad fotocatalítica (un semiconductor). Sin embargo, la eficiencia fotocatalítica de la superficie se verá afectada por las diversas propiedades físicas de los semiconductores.

## 2.1 SEMICONDUCTORES

### 2.1.1 Recubrimientos con TiO<sub>2</sub>

El semiconductor más utilizado en el mercado es el dióxido de titanio en la fase de anatasa. Esta forma de dióxido de titanio es comúnmente elegido debido a su alta actividad fotocatalítica, inercia química y biológica, resistencia mecánica y bajo costo.

Una amplia investigación en semiconductores fotocatalíticos utilizando el TiO<sub>2</sub> ha demostrado que es capaz de fotocatalizar la mineralización oxidativa completa de una amplia gama de materiales orgánicos, incluyendo muchos pesticidas, agentes tensoactivos y agentes carcinógenos. [4]

El dióxido de titanio es un semiconductor tipo n de banda ancha (valor de banda prohibida de 3.2 eV) y cuando se expone a la luz UV se vuelve fotocatalíticamente activo. Su capacidad de autolimpieza depende principalmente de la actividad fotocatalítica y de sus propiedades de hidrofiliicidad e hidrofobicidad. Cuando el TiO<sub>2</sub> se sintetiza en forma de películas delgadas se obtienen grandes áreas superficiales y dadas sus excelentes propiedades foto-oxidativas, estas películas, abren un amplio panorama de aplicaciones prácticas en la fabricación de materiales de construcción de autolimpieza inteligente [39].

En el año 2013 Saif *et al.* [39] sintetizaron una película delgada a base de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  altamente activa para su aplicación como superficie autolimpiable. Las superficies autolimpiables fueron preparadas por tratamiento hidrotérmico de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  a diferentes tiempos. La capacidad fotocatalítica de las películas se midió mediante la degradación del colorante textil rojo remazol. Pequeñas piezas del filme se introdujeron en el colorante durante 24 horas para su correcta absorción y se retiraron del colorante para ser iluminados con luz UV. Se realizó un análisis de DQO para monitorear la mineralización del colorante y se obtuvo un resultado de 64% de mineralización después de 6 horas de iluminación.

### 2.1.2 Recubrimientos con CuO

En el año 2010 O. Akhavan y E. Ghaderi [40] sintetizaron recubrimientos de sílica conteniendo nanopartículas de CuO y depositadas sobre sustratos de vidrio por medio de la técnica de sol-gel, para ser utilizados como materiales antibacteriales y fotocatalíticos. La caracterización de los recubrimientos dopados por nanopartículas a base de cobre se realizó a través de la espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS, por sus siglas en inglés). La capacidad antibacterial de la fritada se investigó por el método de conteo de bacterias. Las nanopartículas de CuO exhibieron actividad fotocatalítica dado que su capacidad antibacterial aumentó en un 63% bajo irradiación de luz visible.

### 2.1.3 Recubrimientos con ZnO

En el año 2012 Ilknur Altin *et al.* [41] desarrollaron un vidrio recubierto con ZnO en microbarras con propiedades fotocatalíticas. Los microbarras de ZnO se depositaron sobre la superficie de un vidrio sódico-cálcico por el método de rocío pirolítico. Se evaluó la capacidad fotocatalítica de los vidrios mediante la degradación del colorante azul de metileno bajo luz UV. Se introdujeron dos piezas de vidrio en la solución del colorante y se midió su absorbancia cada 10 minutos. Los resultados indican que se puede decolorar un 75% después de 60 min de exposición.

En la actualidad existen numerosos estudios sobre superficies con propiedades autolimpiables basadas en el proceso de fotocátalisis; sin embargo, no existe en la literatura síntesis de fritas con ZnO que aporten las mismas propiedades. Para fines prácticos las nanopartículas de ZnO son usualmente depositadas en forma de película delgada sobre sustratos de vidrio; no obstante, esto representa un problema ya que puede ser despegado fácilmente del sustrato reduciendo el tiempo de vida útil.

## 2.2 CORRELACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA CON LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS MATERIALES

### 2.2.1 Cuerpos Cristalinos

En 1999 Nanping Xu *et al.* [17] estudiaron la influencia del tamaño de partícula del  $\text{TiO}_2$  en su eficiencia fotocatalítica. El  $\text{TiO}_2$  en polvo fue obtenido mediante la técnica sol-gel y se varió la temperatura de calcinación en 120, 500 y 900°C para obtener diferentes tamaños de partícula, los cuales aumentaban con la temperatura. La reacción fotocatalítica fue llevada a cabo en un reactor con chaqueta de enfriamiento utilizando radiación UV. Se midió la eficiencia del fotocatalizador mediante la degradación de azul de metileno. Los resultados indicaron que la velocidad y capacidad de adsorción de las partículas de  $\text{TiO}_2$  incrementaba y el tiempo de vida media del colorante disminuía conforme el tamaño de las partículas se reducía.

En el año 2010 Jianjun Wu *et al.* [18] estudiaron el efecto de la cristalinidad en la eficiencia fotocatalítica de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Las nanopartículas fueron sintetizadas por una ruta hidrotérmica en un reactor autoclave para posteriormente ser calcinadas variando la temperatura entre 120, 150, 180, 210 y 240°C para obtener diferente grado de cristalinidad, el cual aumentaba con la temperatura. La

reacción fotocatalítica se realizó bajo luz UV en un reactor de vidrio y se midió la eficiencia del fotocatalizador mediante la degradación del colorante naranja de metilo. Fue comprobado que la cristalinidad tiene un efecto indispensable en los dos procesos más importantes en la fotocatalisis: separación y transporte de cargas (electrones-huecos). Las partes amorfas de una partícula tienen un efecto dispersivo en el transporte de cargas, por tanto una alta cristalinidad proporciona una gran mejoría en el transporte y separación de cargas.

### 2.2.2 Cuerpos amorfos

Existe en la actualidad un gran debate científico entre si los materiales amorfos pueden presentar actividad o no, la mayoría sostiene que deben existir fases cristalinas para disminuir las recombinaciones electrón-hueco ya que los materiales amorfos contienen muchas imperfecciones que actúan como centros de recombinación.

En el año 1997 Bunsho Ohtani *et al.* [11] estudiaron la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  variando la composición de fase anatasa y amorfa. Las diferentes composiciones fueron preparadas por calentamiento térmico (573-1073 K) y caracterizadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés), difracción de Rayos-X (DRX) y cálculo del área superficial por el método de BET. Las partículas de mezcla de amorfo y anatasa fueron probadas en tres

tipos de reacciones fotocatalíticas. La primera reacción se llevó a cabo mediante la oxidación del 2-propanol por polvos monitoreada por la deposición de plata:



Las reacciones segunda y tercera se monitorizaron mediante la deshidrogenación del 2-propanol por polvos platinados *ex situ* e *in situ*:



Para todas las reacciones la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> amorfo fue despreciable, incrementando de manera lineal con la fase anatasa y mejorada por la calcinación de polvo completamente cristalizado. La despreciable actividad del TiO<sub>2</sub> amorfo se atribuyó a la recombinación de los electrones fotoexcitados y a los huecos positivos en los defectos localizados en la superficie y el volumen de las partículas.

En el año 2010 Fumiaki Amano *et al.* [13] investigaron la relación entre el área superficial y la actividad fotocatalítica de partículas de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. Las partículas se prepararon mezclando nitrato de bismuto con una solución acuosa de tungstato de sodio colocados dentro de un reactor autoclave seguido de un calentamiento del horno donde se varió la temperatura desde 403 hasta 493 K para obtener diferentes grados de cristalinidad; una vez obtenidas se esparcieron en un plato de vidrio colocado en el fondo de un vaso de precipitado. Se midió la eficiencia fotocatalítica mediante la descomposición de acetaldehído gaseoso inyectado

dentro del vaso. La concentración de acetaldehído y la generación de  $\text{CO}_2$  fueron medidas con un cromatógrafo de gases. Los resultados indicaron que existe una relación lineal entre la actividad fotocatalítica y el área superficial del fotocatalizador. El  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  amorfo exhibe una actividad fotocatalítica despreciable debido a la rápida recombinación de los portadores fotogenerados, cuanto menor sea la fracción amorfa la recombinación electrón-hueco será más lenta.

A pesar de que la mayoría de los estudios apunta a que los materiales amorfos tienen una actividad fotocatalítica despreciable, existen otros en donde se ha demostrado que ciertos materiales amorfos si poseen actividad fotocatalítica, como en el año 2014 Wanglai Cen *et al.* [19] estudiaron los efectos de la morfología y cristalinidad en la actividad fotocatalítica de nano y microestructuras de  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ . Las partículas con diferente grado de cristalinidad fueron sintetizadas mezclando citrato de bismuto con diferentes cantidades de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y colocados en un reactor autoclave; se recubrió un plato con el fotocatalizador obtenido y se colocó dentro de un reactor de flujo continuo. Se evaluó la actividad fotocatalítica mediante la remoción de NO en el reactor con radiación UV, visible y en un simulador solar. La concentración de NO fue continuamente monitoreada con un analizador de quimioluminiscencia de NO. Los resultados indicaron que la actividad fotocatalítica de las microesferas (área superficial de  $34.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) fue mayor que la de las nanopartículas (área superficial de  $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ), lo cual fue atribuido a los efectos sinérgicos de la baja cristalinidad y grandes áreas superficiales.

En el año 2014 Hernández Mota sintetizó y caracterizó una frita amorfa en el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3$  a la cual adicionó el semiconductor  $\text{CuO}$  con la finalidad de otorgarle la propiedad fotocatalítica. Varió la cantidad de  $\text{CuO}$  en 0, 2, 4, 6, 8 y 10% en porcentaje en peso, sin embargo la frita que no contenía  $\text{CuO}$  en su composición presentó una actividad fotocatalítica superior al resto de las fritas. La actividad fotocatalítica de las fritas fue medida mediante la degradación de azul de metileno. Analizó el material sintetizado que presentó mayor actividad fotocatalítica mediante espectroscopia de reflectancia difusa reportando una banda de energía prohibida de 3.78 eV [42]. En base a este valor se permite catalogar a la frita sintetizada en el presente proyecto como un material semiconductor.

## 2.3 SUPERFICIES AUTOLIMPIABLES

En el año 2008 Seung-Joon Yoo *et al.* [34] aplicaron una suspensión de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sobre baldosas de arcilla roja con poros de tamaño micrométrico. Las nanopartículas fueron sintetizadas por el método de sol-gel. Las baldosas de arcilla fueron primeramente recubiertas con un esmalte de baja cocción ( $700^\circ\text{C}$ ), preparado con fritas y feldespatos, para después aplicar sobre este la suspensión de  $\text{TiO}_2$  y calcinarlo a  $500^\circ\text{C}$ . Para un análisis semicualitativo, la habilidad de fotodegradación de las baldosas esmaltadas fue evaluada mediante la decoloración del colorante azul de metileno, la cual fue monitoreada de manera visual. Se colocó una gota del colorante en una concentración de 150 mg/l y se cubrió con un portamuestras para después irradiar la superficie con luz UV. Después de 5 horas de irradiación el colorante fue fotodegradado.

En el 2015 Luís Pinho *et al.* [38] desarrollaron recubrimientos de nanocompuestos de  $\text{Ag-SiO}_2\text{-TiO}_2$  con actividad fotocatalítica para la aplicación en materiales de construcción. Las nanopartículas fueron obtenidas por el método de sol-gel mezclando oligómero de sílice, partículas de titanio, una fuente de plata y un surfactante y se varió el contenido de Ag y  $\text{TiO}_2$  para encontrar la composición con mayor actividad fotocatalítica. Las nanopartículas fueron aplicadas mediante un pulverizador sobre piedra caliza. Se encontró que la integración de mayores cantidades de Ag en una red de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (10% p/p) aumenta significativamente

la fotoactividad del recubrimiento debido a un incremento del área superficial del fotocatalizador y de la absorción de la luz visible.

En el presente año Vanessa Brunel Tezza *et al.* [43] estudiaron el efecto de la temperatura de sinterización en la actividad fotocatalítica de esmaltes cerámicos con anatasa. Los esmaltes se obtuvieron mediante la adición de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa a dos fritas cerámicas comerciales y fueron pulverizados sobre baldosas cerámicas y sometidos a cocción entre 850 y 1000°C. La actividad fotocatalítica de las muestras fue determinada por la variación de la concentración de azul de metileno en contacto con las baldosas esmaltadas bajo radiación UV mediante la medición de la absorbancia. Según demuestran los análisis de DRX, la fase anatasa de las fritas fue transformada en rutilo durante la cocción, por lo cual, ninguno de los esmaltes exhibió actividad fotocatalítica. De acuerdo a estudios, la fase anatasa está reportada como la fase cristalina del  $\text{TiO}_2$  que presenta mayor actividad fotocatalítica [34].

## 2.4 CORROSIÓN DEL VIDRIO

En 1991 Larry L. Hench [28] propuso que cuando un vidrio es sumergido en un fluido, se lleva a cabo una liberación de iones alcalinos y alcalinotérreos hacia la solución de manera instantánea; como consecuencia, se forman grupos silanol, Si-OH, en la superficie mediante la siguiente reacción:



En el año 2002 Edgar Dutra Zanotto [26] investigó la causa de las manchas presentes en algunas ventanas de vidrio. Llegó a la conclusión de que cuando un vidrio entra en contacto con una solución acuosa, se desencadenan cambios químicos y estructurales en su superficie debido al intemperismo, en el cual los iones alcalinos y alcalinotérreos presentes en el vidrio migran hacia la solución mediante un proceso de lixiviación. Los vidrios del tipo soda-cal-sílice sujetos a la intemperie sufren ataques químicos que producen comúnmente figuras de geometrías redondeadas que se vuelven visibles debido a la iridiscencia resultante.

En el año 2007 Viera Petrušková *et al.* [24] investigaron el daño superficial en dos diferentes copas de vino durante el proceso de lavado. El estudio fue realizado mediante el análisis de la superficie, sección transversal y perfil de

profundidad de los vidrios lavados y sin lavar mediante microscopía óptica, SEM, EDX y XPS. Los resultados indicaron que existe una transferencia de los componentes del vidrio hacia la solución y que existen cambios en la composición de la superficie del vidrio, especialmente la reducción de los iones alcalinos y alcalinotérreos.

En base a los procesos que ocurren cuando un vidrio entra en contacto con el agua, se propone un mecanismo para explicar cómo el material vítreo sintetizado en este proyecto presenta actividad fotocatalítica.

## **CAPÍTULO 3**

### **HIPÓTESIS, OBJETIVOS, METAS Y APORTACIÓN**

#### **3.1 HIPÓTESIS**

Una fritta sintetizada en el sistema de óxidos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  presenta actividad fotocatalítica para una aplicación potencial como esmalte cerámico autolimpiable.

## 3.2 OBJETIVOS

### 3.2.1 Objetivo General

Preparar y caracterizar una frita sintetizada con óxidos de Si, B, Na, Ca, Zn y determinar si presenta actividad fotocatalítica que permita considerarla como componente de esmaltes cerámicos autolimpiables.

### 3.2.2 Objetivos Específicos

- Determinar la composición de los óxidos de Si, B, Na, Ca y Zn para la elaboración de una frita cerámica.
- Caracterizar la actividad fotocatalítica de las fritas obtenidas por medio de la degradación del azul de metileno.

## 3.3 METAS

### 3.3.1 Metas Científicas

- Obtener una fritada con propiedades fotocatalíticas para una potencial aplicación como esmalte cerámico autolimpiable.
- Extender el campo de aplicación del esmalte para el desarrollo de nuevos procesos sustentables.

### 3.3.2 Metas Académicas

- Exposición de los resultados obtenidos en un congreso internacional especializado en cerámica y vidrio.
- Publicar un artículo en una revista de alto impacto.

### 3.4 APORTACIÓN

Mediante este proyecto se pretende gestar el conocimiento científico - técnico que permita la generación de nuevas superficies autolimpiables a partir de materiales y procesos de bajo costo.

El proyecto está dirigido al desarrollo de superficies autolimpiables que incluyan los elementos fotocatalizadores desde el proceso de sinterizado de las piezas con lo cual se evitan modificaciones superficiales posteriores y se les otorga una mayor vida útil.

El proyecto, además, abre las puertas hacia la investigación del vidrio como un fotocatalizador para la degradación de diversos contaminantes.

## **CAPÍTULO 4**

### **MÉTODOS Y MATERIALES**

La metodología desarrollada en este proyecto se divide en tres etapas:

1. Síntesis y caracterización de las fritas y cilindros.
2. Evaluación de la actividad fotocatalítica y explicación de la propiedad en el vidrio.
3. Formulación del esmalte y medición de sus propiedades mecánicas.

## 4.1 FRITAS Y CILINDROS

### 4.1.1 Síntesis

#### 4.1.1.1 Síntesis de la frita

Se partió de las siguientes materias primas: SiO<sub>2</sub> (grado reactivo marca Sigma-Aldrich), CaCO<sub>3</sub> (99% marca JalmeK), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (99.5% marca JalmeK), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (99.5% marca JalmeK) y ZnO (99.6% marca J.T. Baker grado reactivo) con la finalidad de formar una matriz vítrea de SiO<sub>2</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en los porcentajes mostrados en la Tabla II, en la cual se sustituyó el óxido divalente CaO por ZnO para proporcionarle actividad fotocatalítica a la frita, por ser este último un semiconductor catalítico empleado en el campo de fotocátalisis heterogénea para la degradación de una amplia gama de orgánicos recalcitrantes [6].

La frita se obtuvo por el método de fusión-vaciado, el cual consiste en llevar la mezcla de óxidos hasta una temperatura mayor a la temperatura de fusión para después enfriar la mezcla súbitamente.

Los reactivos se mezclaron en un mortero hasta su homogenización, se colocaron en crisoles de platino para posteriormente introducirlos en un horno de fusión Thermo Scientific Lindberg Blue M partiendo de 25°C hasta llegar a 1475°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y una vez alcanzada esta

temperatura se mantuvo durante tres horas para que se realizar la fusión y homogenización del fundido.

Una vez transcurrido el tiempo de fusión, la mezcla fundida se vació en un bloque de hielo; el enfriamiento brusco transforma al material en un sólido fragmentado insoluble, material que se conoce como frita.

La frita que se quedó adherida a los crisoles se retiró con un raspador morse. Por último, se dejó secar la frita para posteriormente colocarla en un molino Rocklabs Benchmill 1A-50 hasta obtener polvo fino.

**Tabla II.** Composiciones de las fritas (porcentaje en peso).

| Composición                   | % SiO <sub>2</sub> | % Na <sub>2</sub> O | % CaO | % B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | % ZnO |
|-------------------------------|--------------------|---------------------|-------|---------------------------------|-------|
| <b>Frita base (FB)</b>        | 56.50              | 10.50               | 20.00 | 13.00                           | -     |
| <b>Frita 10% ZnO (FB50)</b>   | 56.50              | 10.50               | 10.00 | 13.00                           | 10.00 |
| <b>Frita 20 % ZnO (FB100)</b> | 56.50              | 10.50               | -     | 13.00                           | 20.00 |

#### 4.1.1.2 Cilindros de vidrio

Para la prueba de resistencia a la compresión se requiere que el vidrio se encuentre en forma de cilindros.

Se realizó el mismo procedimiento que para la síntesis de la frita con la diferencia de que una vez que la fusión se mantuvo a 1475°C por tres horas se

vació en moldes de grafito, previamente calentados a 600°C para evitar que el choque térmico fracturara los cilindros, y se dejaron enfriar a temperatura ambiente (Figura 9).



**Figura 9.** Cilindro de FB dentro del molde de grafito.

Posteriormente se les realizó un tratamiento de recocido hasta 600°C en un horno Vulcan 3-550 con un rampa de calentamiento de 10°C/min y se dejaron enfriar a temperatura ambiente.

Finalmente se cortaron los bordes con una máquina automática de corte de precisión Struers Minitom a una velocidad de 150 rpm.

#### 4.1.1.3 Tratamiento del crisol

Entre cada nueva fusión los crisoles se sometieron a un tratamiento de limpieza para evitar la contaminación de las diferentes composiciones.

Se realizó una mezcla de un vidrio limpiador consistente en 70% PbO y 30% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a partir de Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> y se colocó dentro de los crisoles en el horno Thermo Scientific Lindberg Blue M hasta una temperatura de 1000°C durante una hora. Una vez completado el tiempo, la fusión se vació en una placa de hierro para posteriormente disponer del vidrio formado en el contenedor de sólidos inorgánicos del Laboratorio de Materiales 3.

Por último el crisol se colocó en una solución de ácido fluorhídrico y agua en proporción 1:1 durante 2 horas para eliminar cualquier resto de vidrio.

#### **4.1.2 Técnicas de Caracterización de la Estructura y Composición de los Materiales Obtenidos**

Las fritas obtenidas fueron caracterizadas estructuralmente por las técnicas de difracción de rayos-X (XRD), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y microscopia electrónica de barrido (SEM).

La capacidad de cristalización de la frita y la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) fueron determinadas mediante la técnica de análisis térmico diferencial (ATD) [44]. Para determinar la variación de la masa de la frita respecto al aumento de la temperatura se utilizó la técnica de análisis termogravimétrico (ATG).

Para determinar la cantidad máxima de fuerza soportada por los cilindros se utilizó el análisis mecánico de resistencia a la compresión.

#### 4.1.2.1 Difracción de rayos-X (DRX)

Esta técnica consiste en hacer incidir una radiación de rayos-X sobre el material a analizar. La radiación X incide sobre la muestra cristalina y los rayos son difractados o desviados en una dirección determinada de acuerdo al espaciado interplanar de los átomos, lo cual permite obtener un patrón de difracción, que es una gráfica de intensidad contra dos veces el ángulo de difracción,  $2\theta$ , característico del material de la muestra [45].

Para esta técnica se utilizó un difractómetro de polvo SIEMENS modelo D5000.

#### 4.1.2.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica permite estudiar la vibración y rotación de las moléculas en la región infrarroja del espectro electromagnético. Las características más relevantes de esta técnica espectroscópica son las siguientes:

1. Si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, o tienen distinta distribución isotópica, o configuración, o se encuentran en ambientes distintos, los espectros infrarrojos serán distintos.
2. Una sustancia definida puede identificarse por su espectro infrarrojo. Estos espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de dicha sustancia.

3. Los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos.
4. A partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares. Para ello se requiere un análisis detallado y su comparación con otros espectros catalogados, por ejemplo, de resonancia magnética nuclear (RMN).
5. Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla, son generalmente proporcionales a las concentraciones de las componentes individuales.

Su funcionamiento es el siguiente: un haz colimado, proveniente de una fuente que emite en toda la región infrarroja, incide sobre un divisor de haz. El haz incidente se divide en dos haces perpendiculares de igual energía, uno de los cuales incide sobre el espejo móvil y el otro sobre el espejo fijo. Los haces son reflejados por ambos espejos y se recombinan al llegar al divisor de haz. Esto da lugar a una interferencia, la cual puede ser constructiva o destructiva dependiendo de la posición relativa del espejo móvil con respecto del espejo fijo. El haz resultante pasa a través de la muestra, en donde sucede una absorción selectiva de longitudes de onda y, finalmente, llega al detector [46].

Para el análisis se prepararon pastillas de bromuro de potasio, KBr, grado FTIR, en una relación de 1:4 de la muestra respecto al KBr. Se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo Bruker IFS-66.

#### 4.1.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica utiliza un haz de electrones para formar una imagen magnificada de la morfología externa de la muestra que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos.

Cuando el microscopio electrónico se encuentra equipado con un detector de energía dispersiva EDS, permite coleccionar los rayos-X dispersados por la muestra y realizar un análisis cuantitativo y de distribución de los elementos de manera superficial [45].

Las muestras observadas fueron recubiertas con oro mediante una evaporadora al vacío Jeol Jee-400. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca HITACHI S-3400N con un sistema de microanálisis R-X EDS, Bruker AXS XFlash 4010 para una aproximación cuantitativa de los elementos.

#### 4.1.2.4 Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (DTA/TGA)

Dado que los materiales vítreos se encuentran congelados en un estado de subenfriamiento con un contenido energético mayor al que le corresponde a su equilibrio termodinámico, es posible, mediante condiciones favorables, promover su evolución hacia la formación de especies cristalinas estables [22].

En el proceso de cristalización o desvitrificación se produce una disminución en la energía del vidrio, la cual es liberada en forma de calor. Las diferentes temperaturas a las que suceden estos eventos pueden detectarse por medio de un análisis térmico diferencial como picos de carácter exotérmico [47]

ya que la técnica consiste en medir la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando ambos se someten a un programa de temperatura controlado.

En la técnica de termogravimetría se registra de manera continua la variación de la masa de la muestra, colocada en atmósfera controlada, cuando se somete a un ciclo térmico [45].

Las fritas fueron estudiadas a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en una atmósfera de nitrógeno para evitar interferencias.

Se utilizó un equipo simultáneo de termogravimetría y análisis térmico diferencial TA Instruments modelo SDT Q600.

#### 4.1.2.5 Análisis mecánico – resistencia a la compresión

El análisis se realiza fracturando probetas de vidrio del material. La resistencia a la compresión se calcula a partir de la carga de ruptura dividida por el área de la sección que resiste a la carga.

Las dimensiones de las probetas fueron de 8 mm de diámetro. Para cada composición se realizaron 3 repeticiones.

El análisis se llevó a cabo en una máquina universal de ensayos mecánicos Zwick modelo Z100.

## 4.2 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

### 4.2.1 Evaluación

La actividad fotocatalítica de la frita fue determinada mediante la degradación del azul de metileno (AM) en un simulador solar SUNTEST XLS+ de Atlas equipado con filtro de luz diurna. La frita fue incorporada en polvo a la solución del colorante orgánico en agitación constante.

#### 4.2.1.1 Degradación del azul de metileno

Para descartar el fenómeno de adsorción por parte de la frita, previo a colocarla dentro del colorante se tomó una alícuota inicial y posteriormente se colocó la frita, en relación de 1 g/L, dentro de 250 mL de la solución del colorante con una concentración inicial de 15 mg/L y un pH de 7.7, manteniéndose por 30 minutos en oscuridad y agitación constante; transcurrido este tiempo se tomó la alícuota de tiempo cero, la cual, se comparó con la inicial.

Se encendió el simulador solar a una potencia de  $65 \text{ W/m}^2$  y se tomaron alícuotas de 5 mL cada hora hasta completar seis horas. Las muestras se centrifugaron y se diluyeron en proporción de 1:3 con el fin de que la medida de absorbancia se estableciera dentro de la curva de calibración, y posteriormente fueron analizadas en el espectrofotómetro ultravioleta-visible (UV-Vis) a una

longitud de onda de 664 nm, valor en el cual se muestra la máxima absorbancia del AM.

Para determinar la concentración del colorante degradado se utilizó un espectrofotómetro UV-Visible Varian Cary 50 Scan.

#### 4.2.1.2 Medición del carbono orgánico total (TOC)

La mineralización es la degradación completa de un compuesto a sus constituyentes minerales, en donde el carbono orgánico es oxidado hasta  $\text{CO}_2$ . Si bien la degradación del colorante puede ser estimada mediante la variación de su concentración en un espectrofotómetro, para medir el grado de mineralización es necesario realizar un análisis de medición de carbono orgánico total (TOC, por sus siglas en inglés) [48].

La medida de la cantidad de materia orgánica puede ser establecida directamente a través del carbono orgánico total, o bien indirectamente a partir de la capacidad reductora del carbono existente en la muestra mediante la determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO). Sin embargo, el TOC es una medida más rápida, cuidadosa y directa del contenido orgánico ya que no depende del estado de oxidación inicial de la materia, ni mide otros enlaces orgánicos, como nitrógenos e hidrógeno, o inorgánicos que pueden contribuir en la demanda de oxígeno medida.

En el valor de TOC contribuyen diferentes sustancias, desde compuestos de origen natural, provenientes de la actividad de los vegetales y animales (aminas, urea, etc.) hasta compuestos sintéticos presentes como resultados de la actividad humana (detergentes, pesticidas, fertilizantes, etc.) Por lo tanto, la cantidad de materia orgánica se relaciona a menudo con el uso que se le ha dado.

El método para determinar el TOC se basa en una oxidación catalítica a 680°C. Como producto de la combustión se genera agua que se vaporiza y elimina mediante una posterior condensación. Otro producto de esta combustión es el carbono (orgánico e inorgánico) que se oxida a CO<sub>2</sub>. Este dióxido de carbono se transporta empleando una corriente de aire y se mide mediante un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR, por sus siglas en inglés). De esta forma es calculado el carbono total. El carbono inorgánico, que contempla dióxido de carbono disuelto, carbonatos y bicarbonatos, se obtiene mediante la acidificación de la muestra con ácido fosfórico, proceso en el que se forma CO<sub>2</sub> y el cual es analizado por el NDIR. El TOC se establece por diferencia de los anteriores (carbono total – carbono inorgánico) [49].

Para este análisis, se realizó el mismo procedimiento descrito en la sección 4.2.1.1 con la diferencia de que se tomaron alícuotas de 12 mL cada hora, se filtraron utilizando filtros de nylon para jeringa con un tamaño de poro de 0.45 µm y 25 mm de diámetro y se colocaron en viales de vidrio (sin diluir), los cuales se taparon con papel aluminio para evitar posteriores contaminaciones del ambiente. La prueba se realizó por triplicado.

El análisis se llevó a cabo en un equipo TOC-V CSH Total Organic Carbon Analyzer Shimadzu (Figura 10).



**Figura 10.** Analizador de TOC.

#### 4.2.2 Fenómeno de Interperismo en el Vidrio

Para estudiar el comportamiento del material cuando se pone en contacto con el agua se llevaron a cabo dos pruebas, las cuales se describen a continuación:

1. Se colocaron las tres fritas en agua durante 72 horas en reposo para posteriormente medir el pH de la solución con un pHmetro Crison micropH 2002.

2. De acuerdo a Fernández Navarro [22] los iones de sodio y calcio presentes en la superficie del vidrio son liberados; para cuantificar en qué medida se liberaban en las diferentes fritas se llevó a cabo un análisis de espectrofotometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

#### 4.2.2.1 Espectrofotometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

Para la preparación de las muestras a analizar se dejaron las fritas durante 72 horas en reposo en agua, se centrifugaron y se filtraron con el fin de evitar que algún residuo sólido interfiriera en la medición.

Se agregó una solución de 2% de  $\text{HNO}_3$  a las muestras a analizar con el fin de evitar que los metales precipitaran ya que en medio ácido se mantienen solubles.

Se prepararon tres disoluciones de Ca y tres de Na a partir de un patrón de 1000 ppm: 0.1, 1 y 10 ppm. Se midió la señal de cada una de las disoluciones y se generó la gráfica para obtener la ecuación de regresión lineal.

Se utilizó un equipo ICP-OES de marca PERKIN ELMER Optima 5300 DV.

Las técnicas de difracción de Rayos-X (DRX), análisis térmico diferencial/análisis termogravimétrico (DTA-TGA), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR),

análisis mecánico-resistencia a la compresión, espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) así como las mediciones de pH fueron llevadas a cabo en los Laboratorios del Servicio Científico-Técnico de la Universidad de las Islas Baleares ubicada en Palma de Mallorca, España.

## 4.3 ESMALTE

### 4.3.1 Formulación del Esmalte

Se eligió el gres porcelánico como soporte cerámico por ser el material más ampliamente utilizado en zonas con alto tránsito peatonal como centros de trabajo, edificios públicos, hospitales, entre otros, debido a sus excelentes propiedades técnicas como alta dureza, resistencia al ataque químico, choques térmicos y abrasión [50].

Previo a la formulación del esmalte las piezas de gres porcelánico en verde que serían recubiertas, fueron cortadas a mano en los tamaños indicados en la Tabla III de acuerdo a la prueba a realizar.

**Tabla III.** Medidas de los soportes cerámicos.

| Prueba                          | Medidas (largo, ancho, alto) |
|---------------------------------|------------------------------|
| <b>Flexión en cuatro puntos</b> | 1 cm x 7 cm x 1 cm           |
| <b>Microdureza de Vickers</b>   | 2 cm x 2 cm x 1 cm           |

Las piezas se introdujeron en un horno secador Felisa MOD-291-A a 150°C durante 48 horas para eliminar el exceso de humedad presente en el material y posteriormente se colocaron en un desecador hasta la aplicación del esmalte.

Para formular 100 mL de esmalte con una  $\rho = 1.55 \text{ g/cm}^3$  se pesaron los componentes mostrados en la Tabla IV, se homogenizaron vía húmeda con agua destilada y se mezclaron utilizando un molino de bolas WiseMix Ball Mill durante

4 horas a 450 rpm. Una vez que la mezcla se homogenizó completamente se introdujeron las piezas cerámicas dentro del esmalte para su completo recubrimiento.

**Tabla IV.** Componentes del esmalte cerámico.

| Componente              | % peso |
|-------------------------|--------|
| <b>Frita</b>            | 53     |
| <b>Feldespato</b>       | 12     |
| <b>Arena sílica</b>     | 12     |
| <b>Zirconio</b>         | 9      |
| <b>Wollastonita</b>     | 8      |
| <b>Caolín</b>           | 5      |
| <b>CaCO<sub>3</sub></b> | 1      |
| <b>Goma</b>             | 0.1    |

Previo a colocar el esmalte las piezas de gres fueron colocadas durante 30 minutos en una incubadora Thermolyne 41900 a 50°C.

El recubrimiento de las piezas se realizó por medio de la técnica de dip-coating la cual consiste en que un sustrato es sumergido en una suspensión con una adecuada reología (que le permita cubrir el material por completo y al mismo tiempo fluir) para después retirarlo a una velocidad constante [51]. Para ello se fabricaron seis soportes (ver Figura 11) para colocar las piezas de gres porcelánico y sumergirlas dentro del esmalte. Las piezas se sumergieron durante

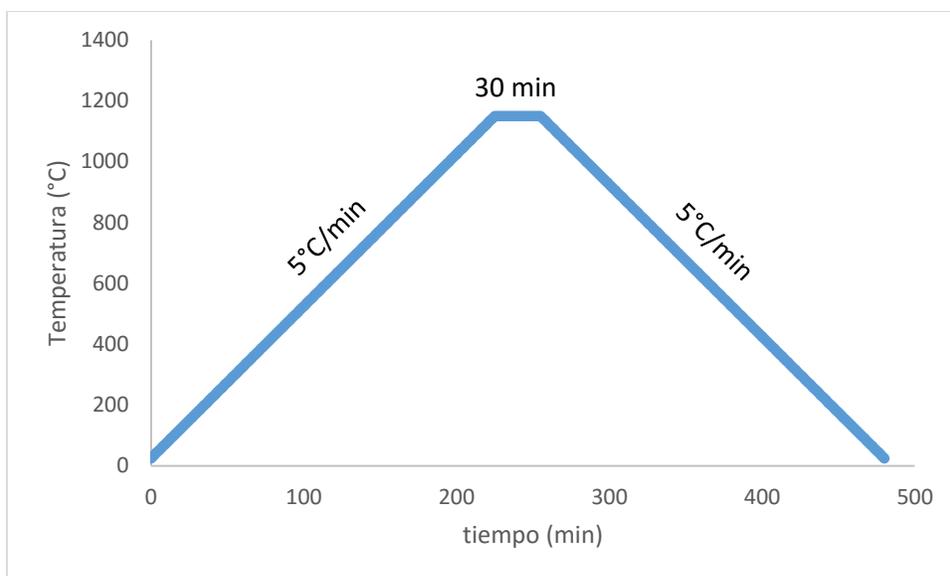
5 segundos, se dejaron secar 5 minutos y se introdujeron nuevamente hasta que se obtuvo una capa uniforme.



**Figura 11.** Soportes para Dip-Coating.

Una vez que las piezas estuvieron recubiertas se introdujeron en un horno de convección Thermo Scientific Heratherm a 150°C durante 48 horas para eliminar la humedad.

Posteriormente, para la cocción del esmalte, las piezas se colocaron en un horno de alta temperatura utilizando una rampa de calentamiento de 5°C/min desde temperatura ambiente hasta alcanzar 1150°C y se mantuvieron durante 30 minutos para después regresar a temperatura ambiente con la misma rampa como se muestra en la Figura 12.



**Figura 12.** Cronograma de cocción del esmalte.

### 4.3.2 Medición de las Propiedades Mecánicas

#### 4.3.2.1 Microdureza de Vickers.

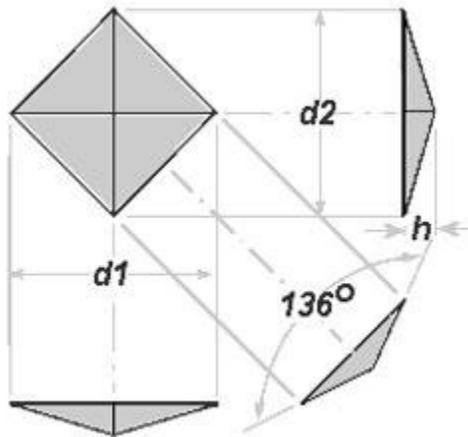
Esta técnica permite evaluar la oposición que ofrece un material a que otro más duro pueda hacer una hendidura en su superficie por efecto de una presión. En este tipo de ensayo el penetrador tiene forma de pirámide regular de base cuadrada. Incide perpendicularmente sobre la superficie de la muestra a ensayar bajo la acción de una carga constante y a una velocidad controlada.

La dureza se define como la presión media ejercida sobre el área de contacto del penetrador con la superficie de la muestra cuando la carga está aplicada y el penetrador en reposo.

El cálculo de dureza de Vickers se realiza mediante la siguiente ecuación:

$$HV = 1.8544 \frac{P}{d^2} \quad (15)$$

Donde  $P$  es la fuerza aplicada y  $d$  es la media aritmética de las diagonales  $d_1$  y  $d_2$  (Figura 13).



**Figura 13.** Penetrador Vickers.

Para la prueba de microdureza se tomó como blanco el gres porcelánico ya cocido. Las piezas de gres en verde fueron cortadas a mano en una medida del área de la base de 2cm x 2cm.

Una vez que las piezas fueron sometidas al proceso de cocción fue necesario realizar un desbaste de la superficie para poder observarlas en el microscopio. Se utilizó una pulidora Struers LaboPol-1 con lijas de carburo de silicio SiC iniciando con la más áspera de grano 320 y continuando con la de 500, 600, 800, 1000 y terminar con la de 1200. Las piezas se dejaron 15 segundos

sobre la lija y se giraron en un ángulo de 90° para posteriormente dejarlas otros 15 segundos, esto con el fin de eliminar las marcas formadas en la superficie de las piezas por el movimiento de las lijas.

Una vez pulidas las piezas se tallaron con un paño DP-Floc de la marca Struers impregnado con alúmina ácida (OP-A Suspension de Struers) para el acabado final, tipo espejo, con el mismo procedimiento que con las lijas y posteriormente se introdujeron a un horno secador a 150°C para eliminar el exceso de humedad.

La prueba se realizó en base a la Norma ASTM C1327-15 “Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics”. Se utilizó un microdurómetro Shimadzu HMV (FIME, UANL).

#### 4.3.2.2 Flexión en 4 puntos

El ensayo de flexión en 4 puntos se emplea para evaluar el comportamiento esfuerzo-deflexión y la resistencia a la flexión de un material. Estos ensayos se llevan a cabo cuando el material es demasiado frágil para realizar ensayos de tracción por diversas razones. En primer lugar, es difícil preparar probetas que tengan la geometría requerida para el estudio. En segundo lugar, tienen una elevada fragilidad lo que impide que se puedan sujetar sin ser fracturados, además de que los resultados varían significativamente por la presencia de defectos (característica de este tipo de materiales). En consecuencia, el estudio que se realiza es el ensayo de flexión. Se denomina flexión al tipo de deformación

que presenta un elemento estructural alargado en una dirección perpendicular a su eje longitudinal.

Para el ensayo se utilizan probetas rectangulares o circulares y se flexionan utilizando una técnica de aplicación de carga en cuatro puntos. En los puntos de aplicación de la carga, la superficie superior es sometida a un estado de compresión, mientras la inferior es sometida a un estado de tracción.

La tensión máxima, o tensión a la fractura en este tipo de ensayos, se denomina módulo de ruptura, o resistencia a la flexión. Para una probeta de sección rectangular se tiene:

$$\sigma = \frac{3PL}{4bh^2} \quad (16)$$

Donde  $P$  es la carga límite de proporcionalidad,  $L$  es la distancia entre centros de apoyo,  $b$  es el ancho de la probeta y  $h$  su espesor.

Para la prueba de flexión se utilizaron un total de 6 cuerpos de ensayo: 3 de gres porcelánico y 3 de gres porcelánico esmaltado.

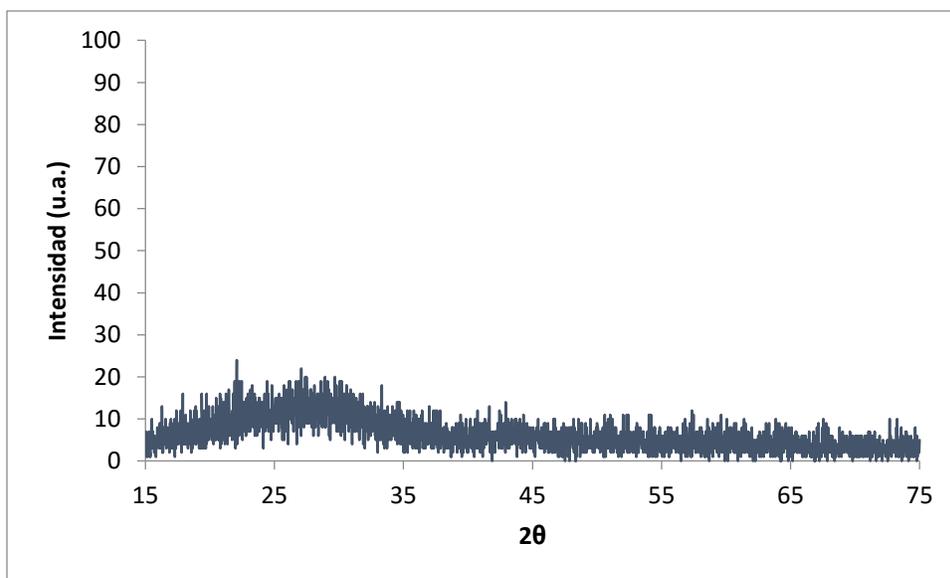
La prueba se realizó en base a la Norma ASTM C1161-13 "Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature" con una velocidad de 2 mm/min de la cruceta a la rotura. Se utilizó una máquina universal de ensayos mecánicos Shimadzu AG Autograph AG-x 300 kN (FIME, UANL).

## CAPITULO 5

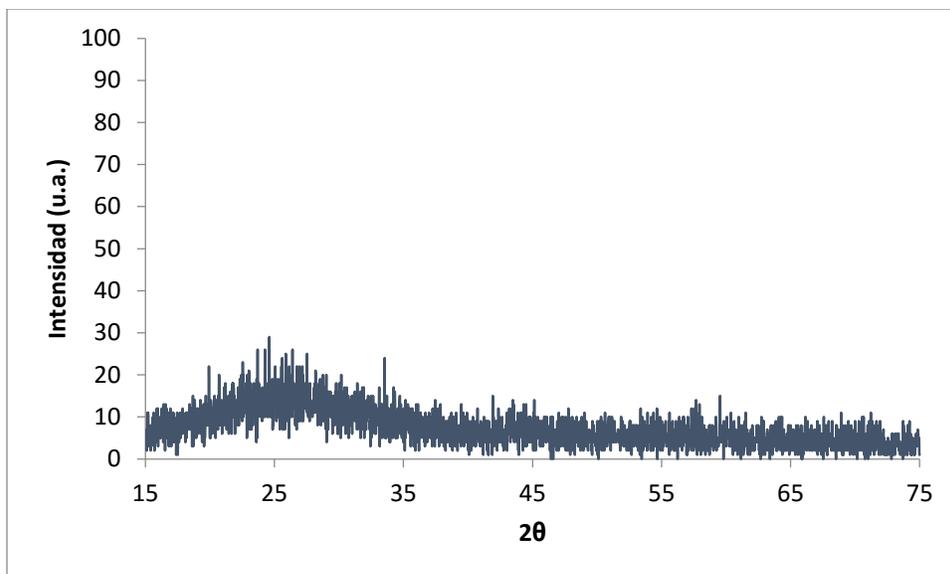
### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (XRD)

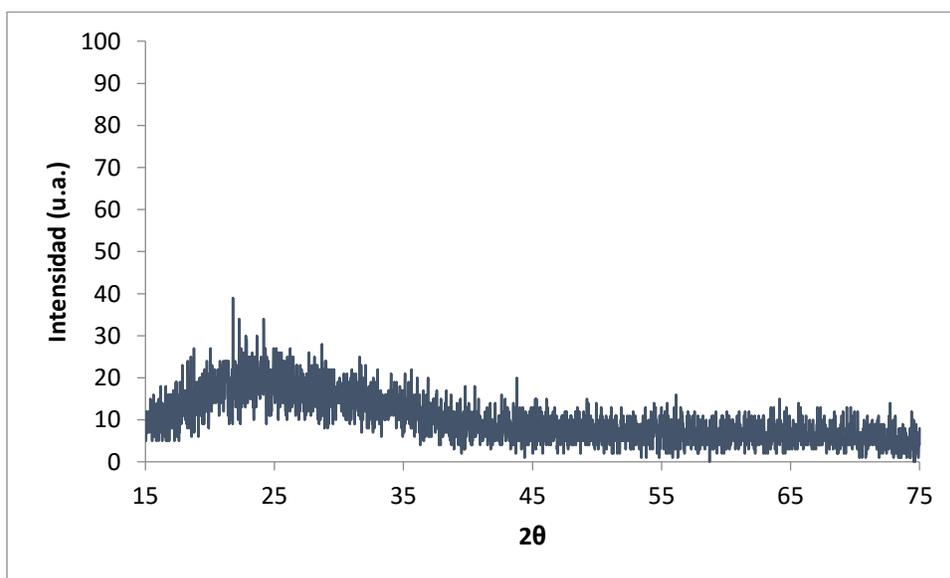
Las tres fritas sintetizadas fueron analizadas mediante difracción de rayos-X para descartar la presencia de fases cristalinas. Los patrones de difracción obtenidos se presentan a continuación.



**Figura 14.** Difractograma de la frita FB



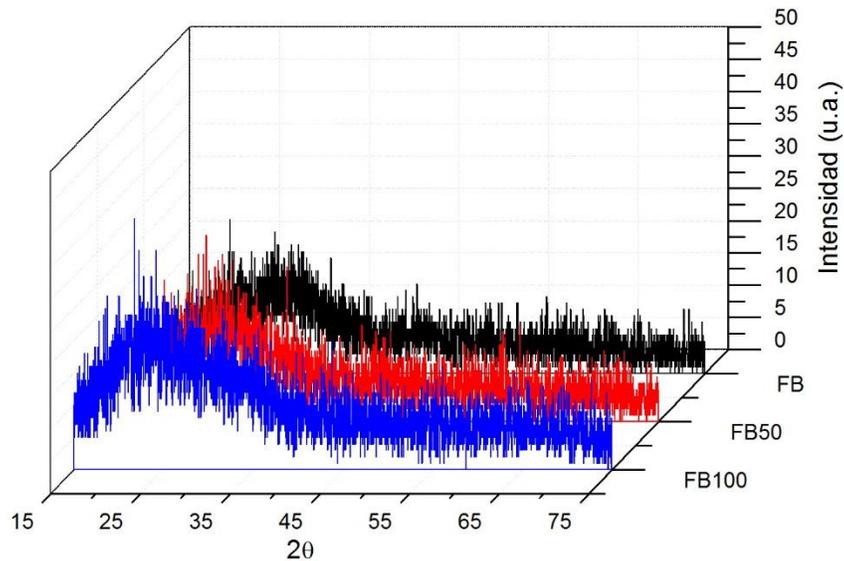
**Figura 15.** Diffractograma de la frita FB50.



**Figura 16.** Diffractograma de la frita FB100.

Como se observa, para las tres fritas (Figuras 14 a 16) se obtuvo un patrón característico de un material vítreo, es decir, completamente amorfo. Esto debido a la técnica utilizada para la síntesis de las fritas, en la cual se realizó un

enfriamiento brusco de la fusión y en consecuencia, se previno el ordenamiento de largo alcance, dejando al material en un estado de “congelación” con una estructura desordenada similar a la de un líquido subenfriado.

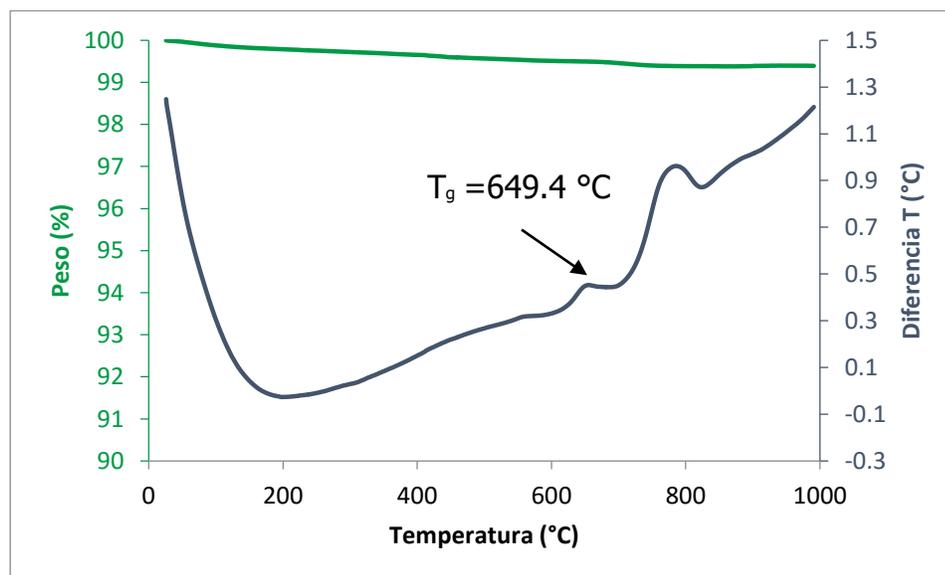


**Figura 17.** Difractogramas de las fritas FB, FB50 y FB100.

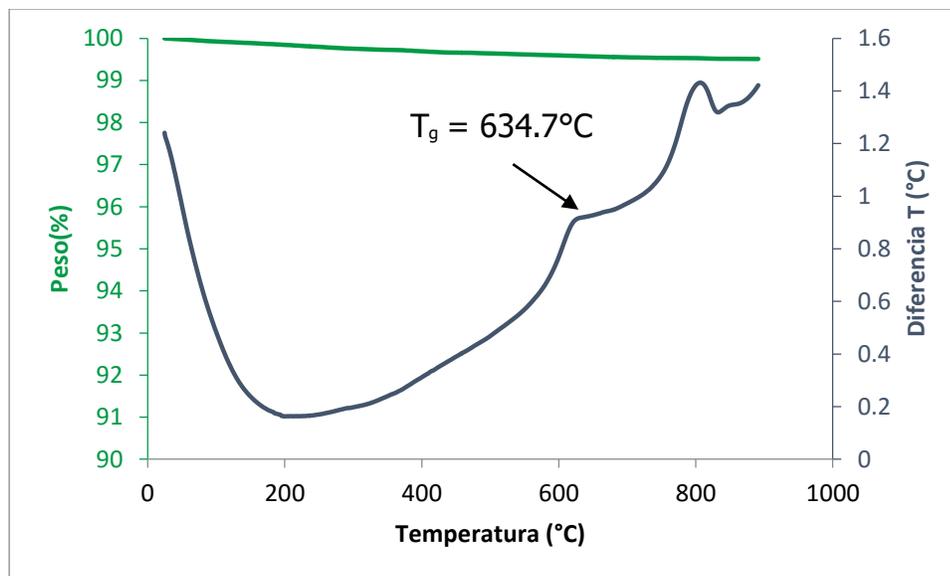
En una comparación de las tres gráficas (Figura 17) se observa cómo la curva característica de un vidrio que contiene sílice se desplaza hacia la izquierda conforme se incrementa la cantidad de ZnO debido a que este óxido entra a la red vítrea como un modificador de su estructura.

## 5.2 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO (ATD/ATG)

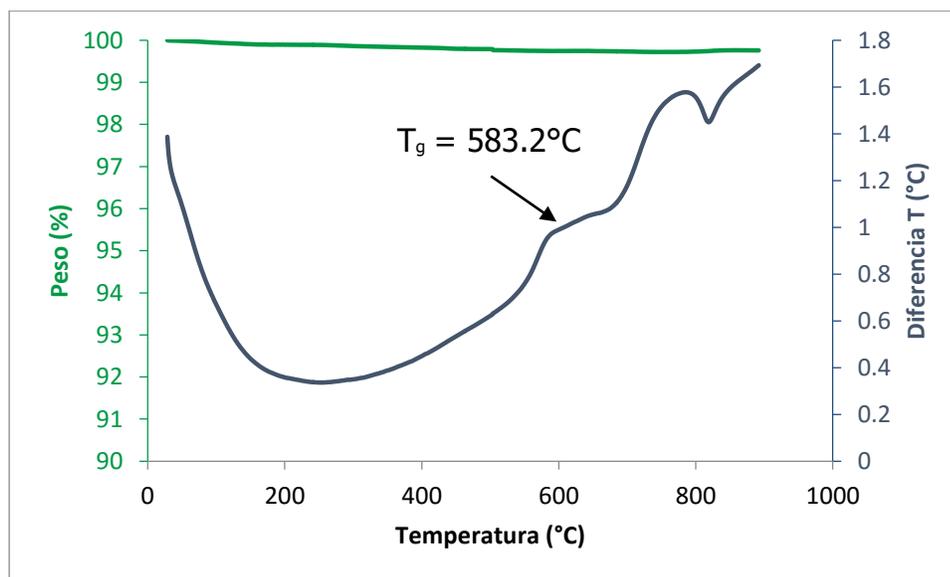
El análisis térmico diferencial se realizó con el objetivo de obtener la temperatura de transición vítrea de las fritas y observar su variación conforme la adición de ZnO, mientras que el análisis termogravimétrico se realizó con la finalidad de observar la variación de la masa de las fritas respecto al aumento de la temperatura. Las curvas resultantes de los análisis de ATD/ATG realizados a las tres fritas se presentan de la Figura 18 a la 20.



**Figura 18.** Curva ATD/ATG de la FB.



**Figura 19.** Curva ATD/ATG para la FB50.



**Figura 20.** Curva ATD/ATG de la FB100.

La curva ATG de las tres fritas no presenta cambios significativos con respecto a la pérdida de peso mientras aumenta la temperatura; la mínima

diferencia que se observa puede deberse a la pérdida progresiva del agua adsorbida en la frita o a la sensibilidad del instrumento.

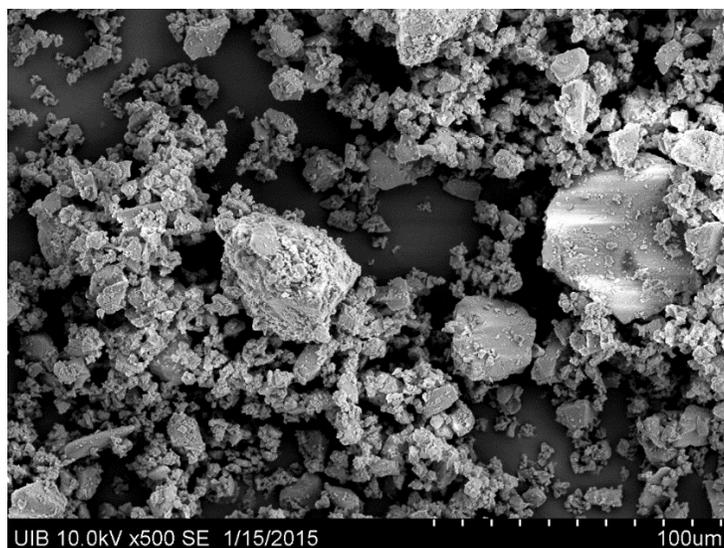
Un aumento en el porcentaje de ZnO en el material trae consigo una disminución en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la cual se señala en la curva ATD de cada material.

Alrededor de 800 °C se observa un pico exotérmico en las tres curvas ATD posiblemente debido a la formación de una fase cristalina a consecuencia de la baja velocidad de calentamiento (10 °C/min).

### 5.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

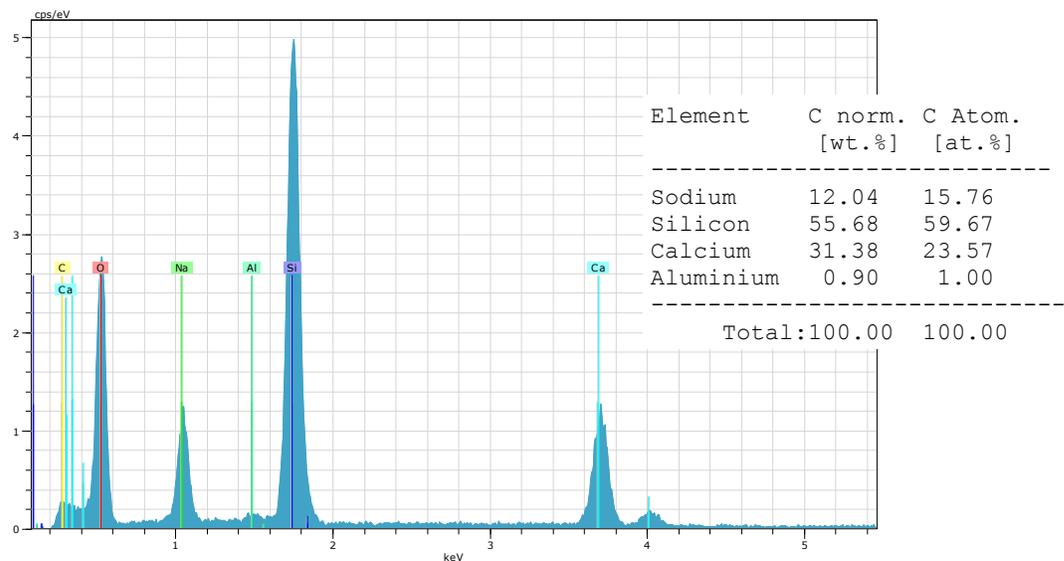
Se realizaron micrografías mediante un microscopio electrónico de barrido para observar la morfología de las fritas. Así mismo, se analizaron las muestras de FB y FB50 mediante SEM-EDS para cuantificar los componentes. Los resultados se tomaron base 100 sin considerar el boro dado que este elemento no puede ser detectado por el equipo. De acuerdo al análisis de EDS mostrado en la Figura 22, se observa una contaminación de aluminio proveniente del recipiente donde se realiza el vaciado de la fusión.

Se realizó una micrografía para la FB en polvo, tal y como se utilizan en el proceso de degradación, y se observan formas irregulares y tamaños variantes menores a  $100\mu\text{m}$  hasta superiores a  $500\mu\text{m}$ . Esta variación en los tamaños es debida al corto tiempo de molienda (3 minutos), incrementando este tiempo se pueden obtener tamaños más homogéneos (Figura 21).



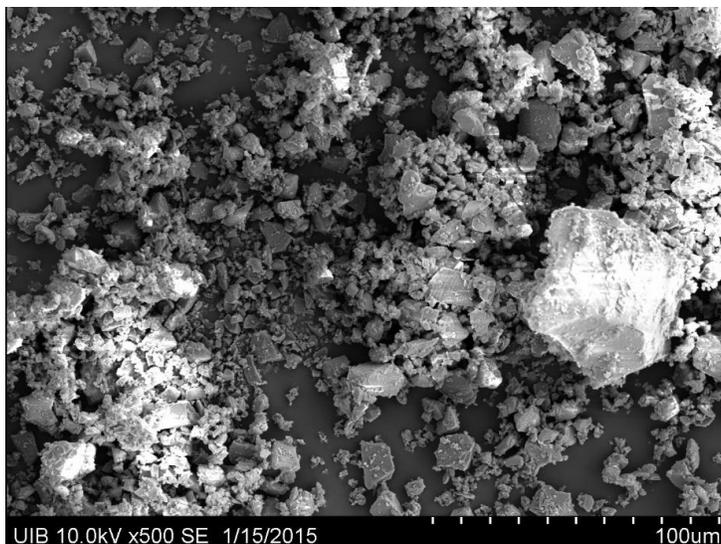
**Figura 21.** Imagen de SEM de la frita FB –  $100\mu\text{m}$ .

A pesar de que el análisis de EDS no incluye al boro, se observa cómo se mantiene una relación aproximada de los porcentajes en peso de los componentes de la FB excepto para el calcio (ver Tabla II, página 44), esto puede deberse a que el porcentaje correspondiente al boro (que no es detectado por el equipo) es sumado al porcentaje real de calcio (Figura 22).



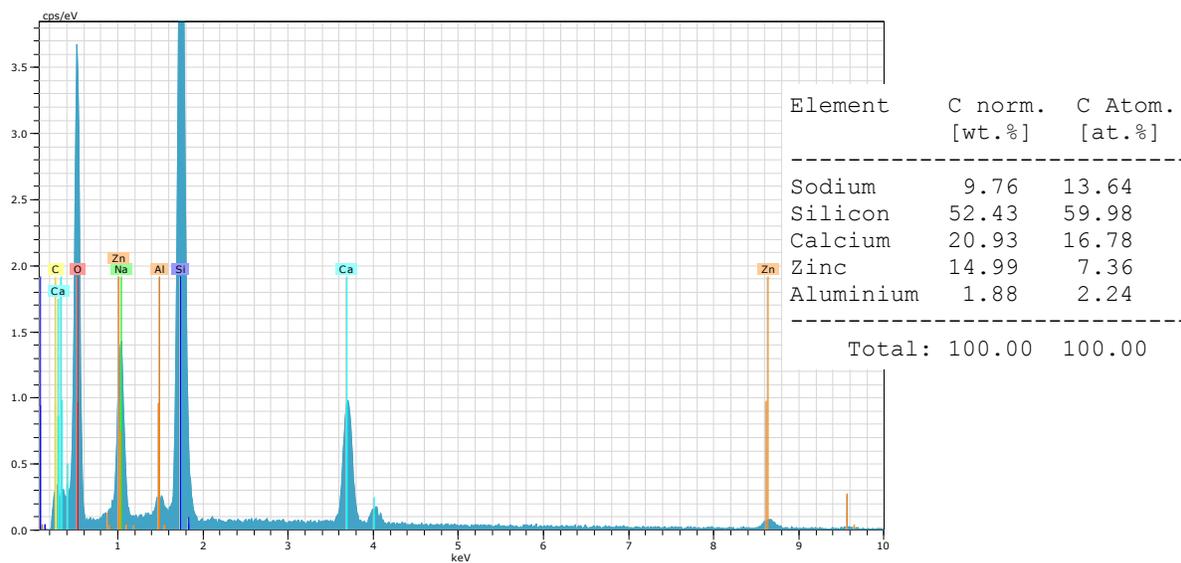
**Figura 22.** Espectro EDS de la frita FB.

Se realizó una micrografía de la FB50 en polvo, y de manera similar a la micrografía de la FB, se observan formas irregulares y tamaños variantes menores a 100 $\mu\text{m}$  hasta superiores a 600 $\mu\text{m}$  (Figura 23).



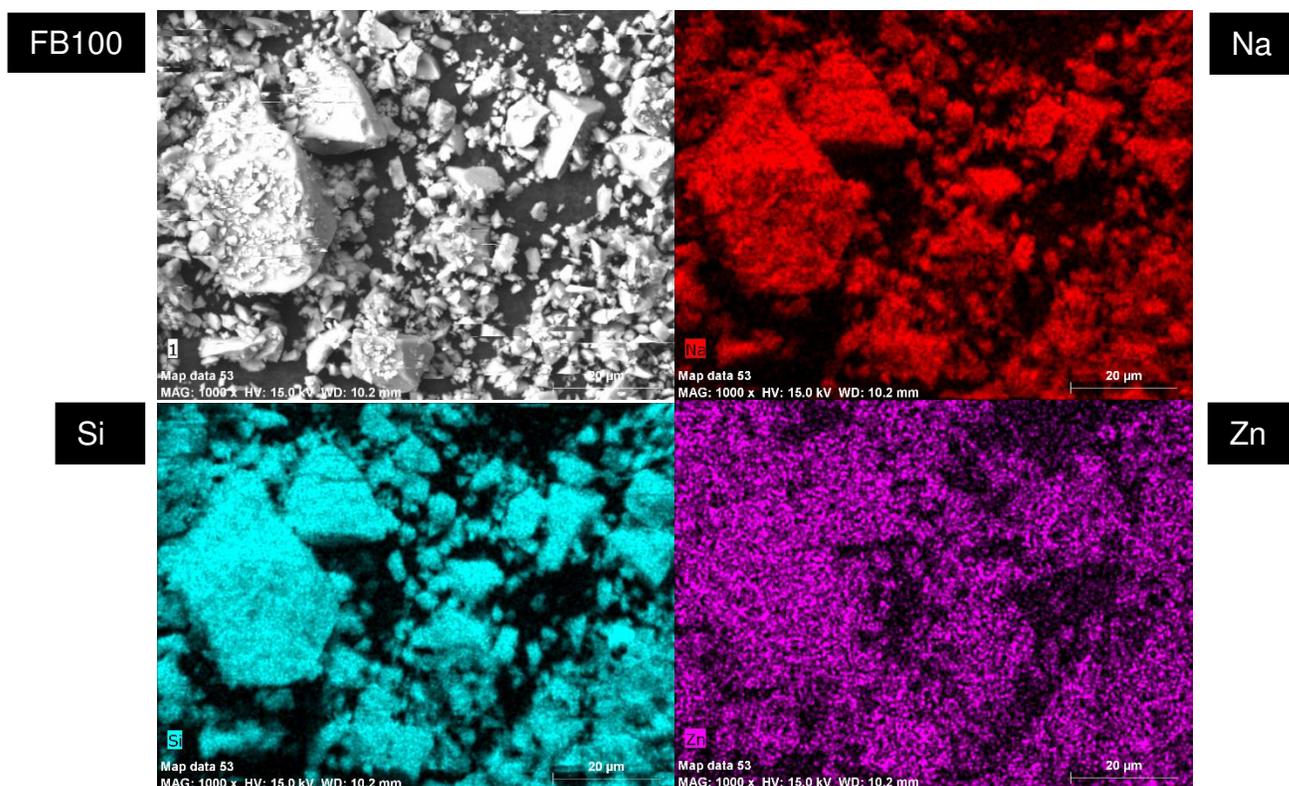
**Figura 23.** Imagen de SEM de la frita FB50 – 100µm.

En el análisis de EDS para la FB50 se observa cómo se mantiene la relación aproximada de los componentes de la frita, incluyendo al Zn (Figura 24).



**Figura 24.** Espectro EDS de la frita FB50.

Se realizó un mapeo en la frita FB100 para observar la distribución de los componentes (Fig. 25). Se puede observar cómo el Zn (proveniente del ZnO) se encuentra distribuido de manera homogénea al igual que los otros elementos constituyentes en el volumen de las partículas de vidrio.

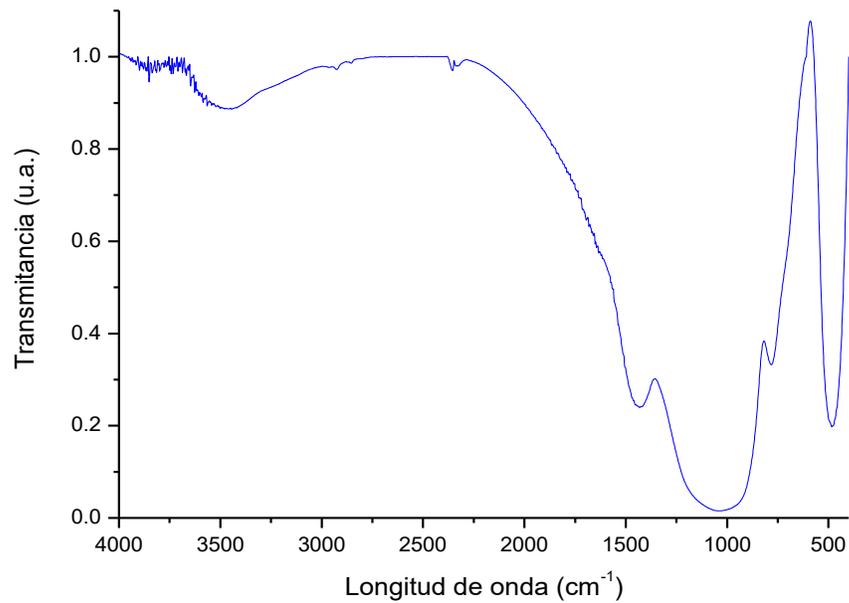


**Figura 25.** Distribución de los elementos en la frita FB100 – 20µm.

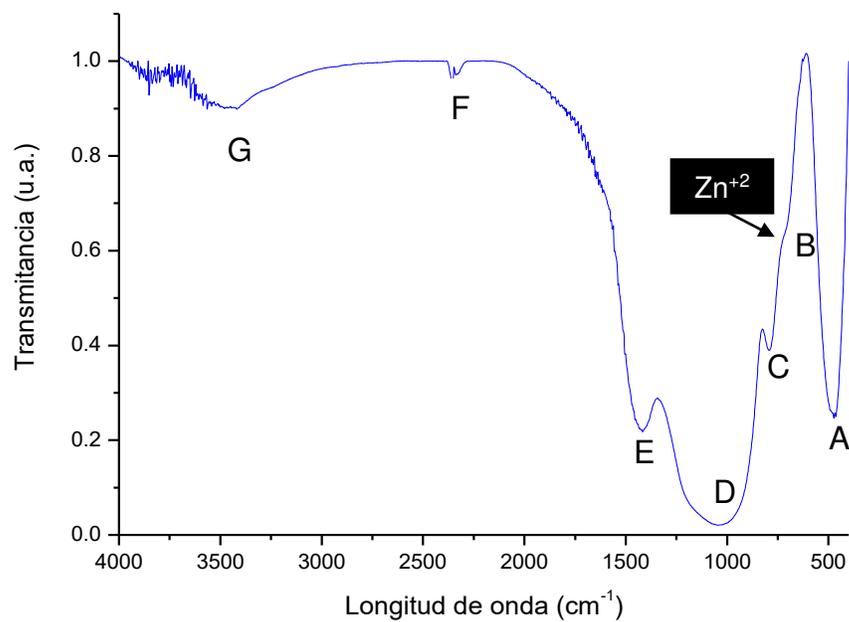
## 5.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Como parte de la caracterización de las fritas se realizó un análisis de FTIR, en el cual se identificaron las bandas de estiramiento y de flexión de los componentes. El rango de longitud de onda dónde se llevó a cabo el análisis fue de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , región correspondiente al infrarrojo medio. Los resultados del análisis se presentan de la Figura 26 a 28.

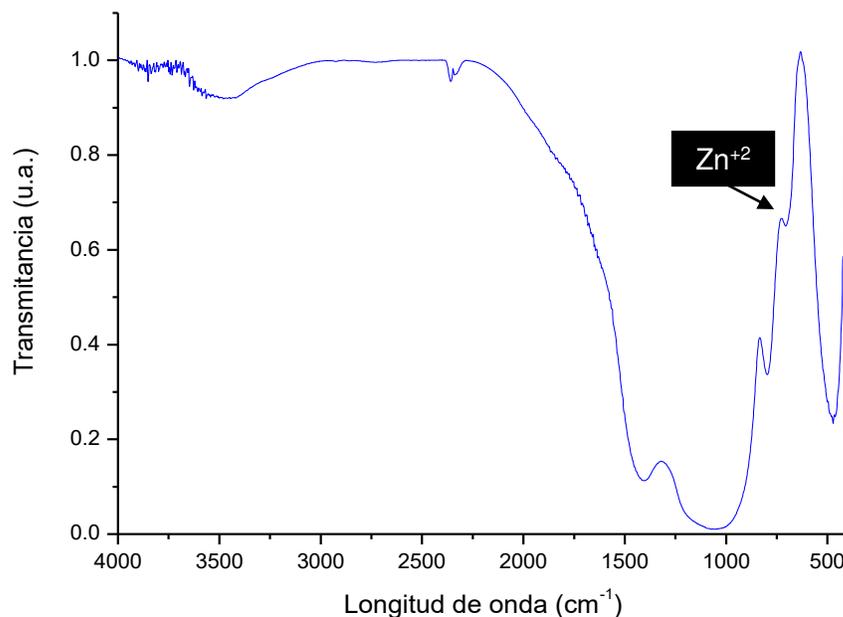
Como es común en los espectros de FTIR de los vidrios, se observan bandas anchas en las cuales se solapan diversas señales como resultado del desorden de red [52]. En los espectros de FTIR se observa que cuando se sustituye el 50% del CaO por ZnO una banda es observada alrededor de los 750  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 27), la cual se presenta con mayor intensidad en la frita donde se sustituye el 100% de CaO por ZnO (Figura 28).



**Figura 26.** Espectro de FTIR de la frita FB.



**Figura 27.** Espectro FTIR de la frita FB50.



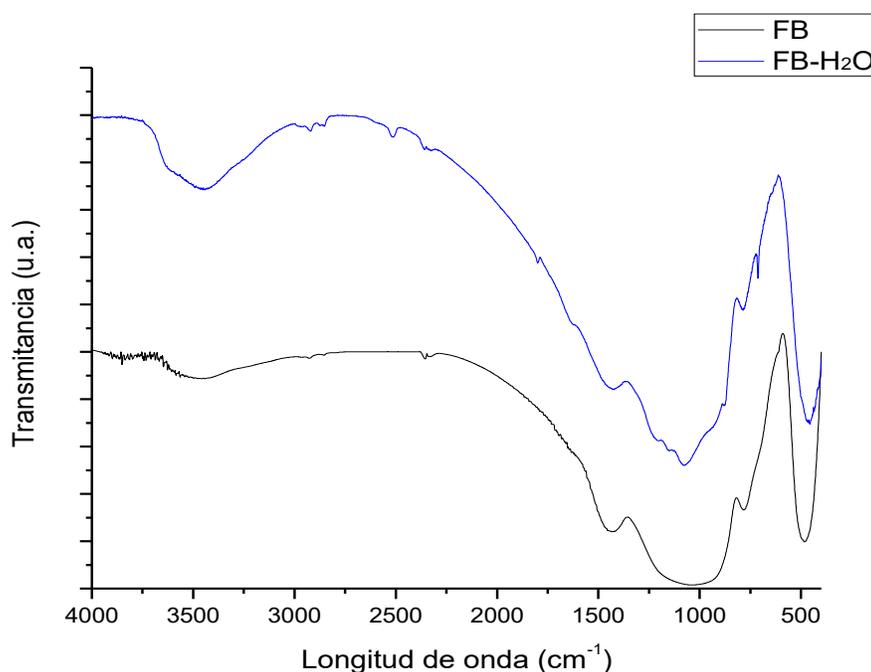
**Figura 28.** Espectro FTIR de la frita FB100.

Los detalles de las bandas se presentan en la Tabla V. Las bandas asignadas son consistentes con otros trabajos reportados [52].

**Tabla V.** Detalle de las señales de los espectros de FTIR de las fritas.

| Banda | Posición (cm <sup>-1</sup> ) | Asignación                                                                                                                                                     |
|-------|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A     | ~ 500                        | Flexión del enlace O-B-O [52-54]<br>Estiramiento B-O-Si, flexión de Si-O-Si y O-Si-O [53, 55]<br>Vibraciones de Ca-O [56]                                      |
| B     | ~ 730                        | Vibración de Zn <sup>2+</sup> [52]                                                                                                                             |
| C     | ~ 800                        | Flexión del enlace B-O-B [54]<br>Estiramiento Si-O-Si entre tetraedros [53, 55]                                                                                |
| D     | ~ 830-1380                   | Estiramiento B-O del BO <sub>4</sub> tetraédrico [52, 54]<br>Estiramiento asimétrico B-O del BO <sub>3</sub> trigonal [52, 57]<br>Estiramiento O-Si-O [55, 57] |
| E     | ~ 1460                       | Estiramiento B-O del BO <sub>3</sub> trigonal[54]                                                                                                              |
| F     | ~ 2360                       | Si-H [58]                                                                                                                                                      |
| G     | ~ 3500                       | Banda de grupos hidroxilo [58]                                                                                                                                 |

Se realizó un análisis posterior en el que la frita FB se colocó durante 48 horas en agua en agitación constante. La muestra fue centrifugada y posteriormente se introdujo en una estufa a 150°C durante otras 48 horas para eliminar cualquier resto de humedad. Una vez teniendo la muestra completamente seca se realizó un análisis FTIR posterior con la finalidad de observar el comportamiento de la banda de los grupos hidroxilo y soportar la teoría de que grupos silanol, Si-OH, son formados en la superficie una vez que la frita es expuesta al ataque químico del agua. Como se puede observar en la Figura 29 la banda correspondiente a los grupos hidroxilo ( $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ ) presenta un incremento en su intensidad comparada con la banda en la FB antes de ser expuesta.

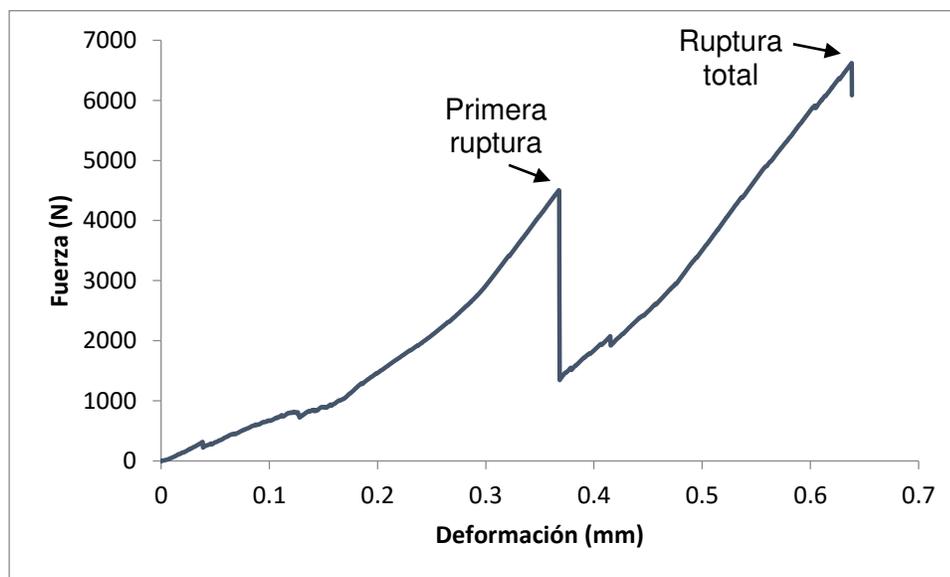


**Figura 29.** Espectro FTIR de la frita FB antes y después de ser expuesta al agua.

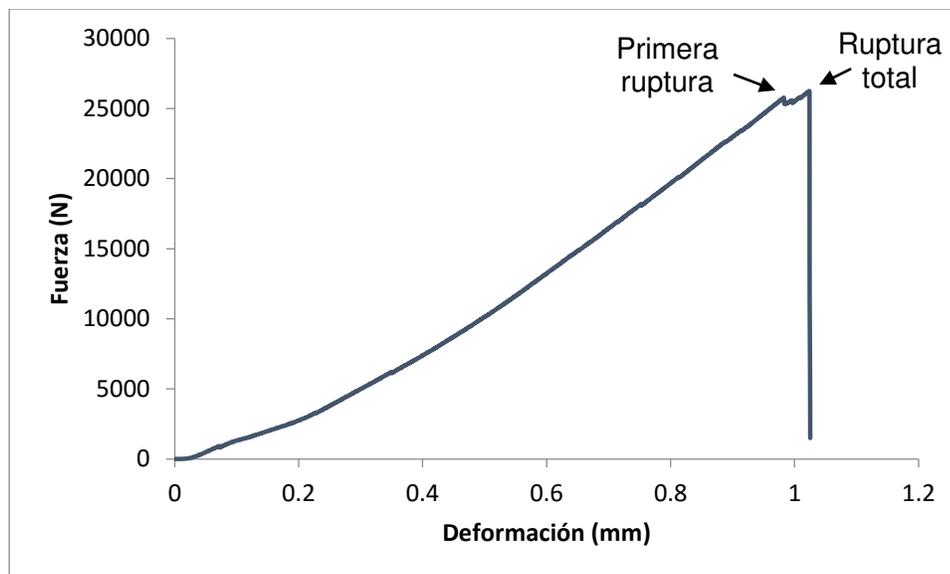
## 5.5 ANÁLISIS MECÁNICO – COMPRESIÓN

Se analizó la resistencia a la compresión del vidrio formado por las tres fritas. Para este análisis es necesario que el vidrio se encuentre en forma de cilindros.

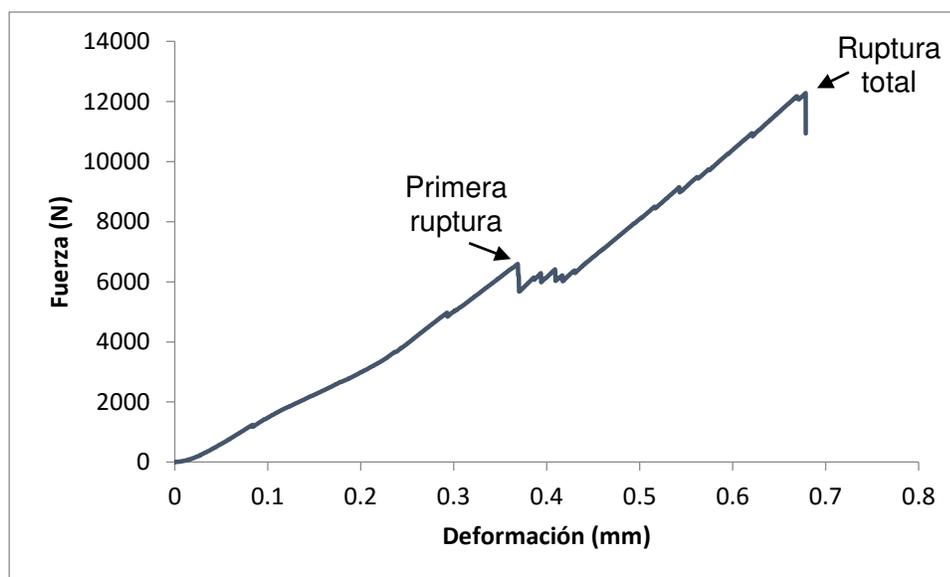
Como se puede observar, para cada una de las gráficas presentadas en las Figuras 30 a 32 se señalan dos rupturas. La primera de estas, representa la liberación de los esfuerzos de compresión y la segunda, la fractura total del cilindro. Para los cálculos de la resistencia a la compresión, se utiliza el valor de la fuerza máxima alcanzada antes de la fractura total.



**Figura 30.** Análisis de compresión de la frita FB.



**Figura 31.** Análisis de compresión de la frita FB50.



**Figura 32.** Análisis de compresión de la frita FB100.

Se calcula la resistencia a la compresión del espécimen, dividiendo la carga máxima soportada durante la prueba entre el área promedio de la sección transversal:

$$f = \frac{P}{A} \quad (17)$$

Donde P representa la carga axial (N), A el área del cilindro (mm<sup>2</sup>) y f la resistencia a la compresión (MPa).

Los resultados del estudio se resumen en la Tabla VI para un área de sección de las probetas de 50.27 mm<sup>2</sup>.

**Tabla VI.** Análisis mecánico – Compresión.

| Frita | Fmax (N) | Deformación a Fmax (mm) | Resistencia a la compresión (MPa) |
|-------|----------|-------------------------|-----------------------------------|
| FB    | 6621.72  | 0.63821                 | 132                               |
| FB50  | 26238.70 | 1.0241                  | 522                               |
| FB100 | 12282.60 | 0.6786                  | 244                               |

De acuerdo con los valores obtenidos cuando el ZnO es incorporado a la composición de la frita (FB50 y FB100) se obtiene un incremento en la resistencia a la compresión, sin embargo, la mayor resistencia se presenta en la FB50, la cual tiene en su composición tanto CaO como ZnO, en virtud de la reducción de oxígenos no puente, NBO, con la cual se obtiene una estructura con mayor rigidez mecánica (los cálculos de NBO se presentan en la sección 5.7).

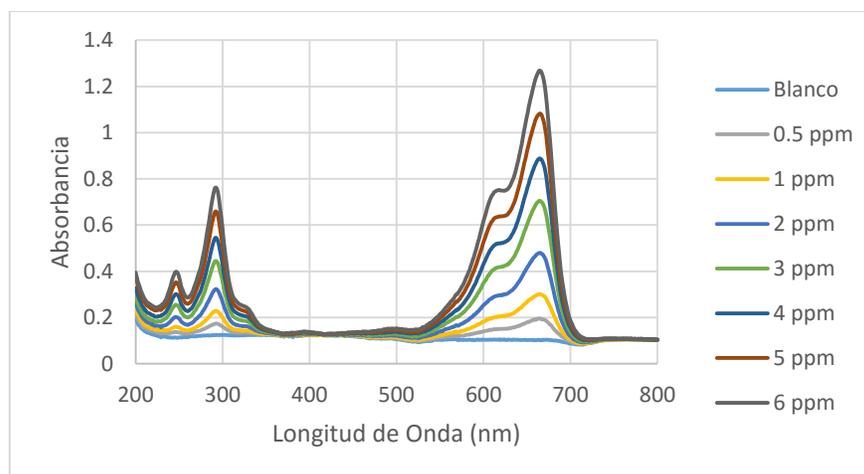
De acuerdo a estudios reportados, el valor mínimo de resistencia a la compresión para un vidrio recocido utilizado en materiales de construcción es de

40 MPa [59]. Los valores para las tres fritas son superiores a este valor, con lo que se infiere que las tres son aptas para ser utilizadas en esmaltes cerámicos para la producción de baldosas, siendo la FB50 la que presentará mayor tiempo de vida útil.

## 5.6 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

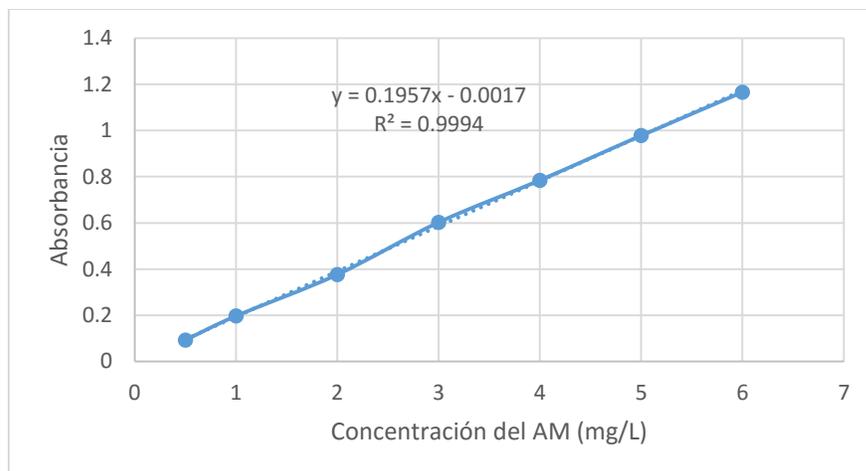
### 5.6.1 Degradación del Colorante

Para el estudio de la propiedad fotocatalítica se utilizó colorante de azul de metileno (AM) como contaminante modelo. Se registró el espectro del colorante en un rango de 200 a 800 nm en el espectrofotómetro UV-Vis para soluciones estándar de concentraciones desde 0.5 hasta 6 mg/L obteniéndose la máxima absorbancia a aproximadamente 664 nm (Figura 33).



**Figura 33.** Espectro de absorción de AM.

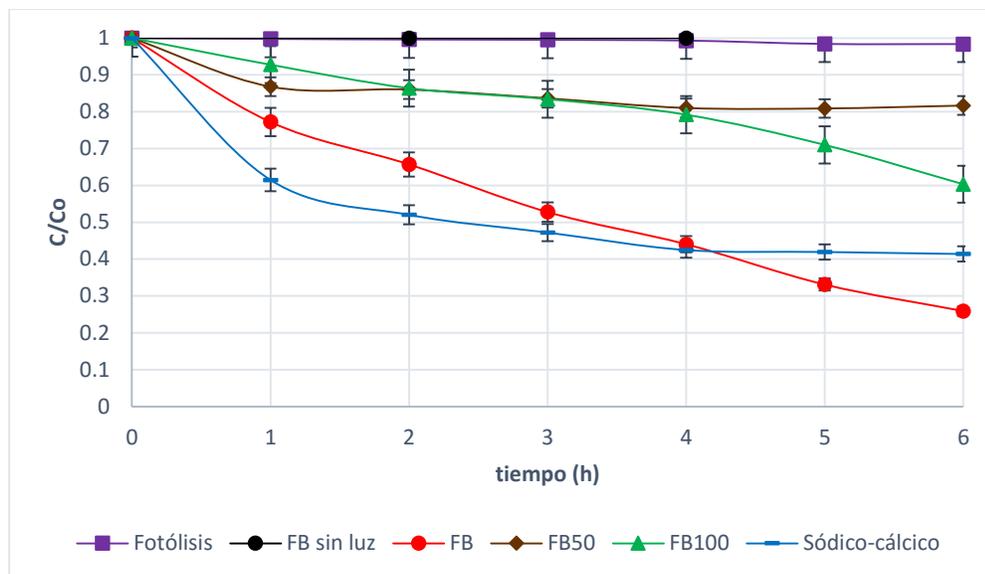
Se realizó una gráfica de absorbancia contra concentración del colorante en mg/L para generar la curva de calibración y obtener la ecuación de la recta para de esta manera calcular la variación de concentración a partir de datos de absorbancia (Figura 34).



**Figura 34.** Curva de calibración del AM.

Se realizaron dos pruebas control: la primera consistió en dejar la frita en polvo en AM en agitación y en oscuridad para descartar efectos de adsorción del colorante en la frita (FB sin luz) y la segunda consistió en ingresar el colorante sin la frita al simulador solar para descartar que éste se degradara por efecto de la radiación de la lámpara (fotólisis).

Se realizaron pruebas de degradación con las tres fritas en polvo sintetizadas y con un vidrio comercial sódico-cálcico en una relación de 1 g/L. Los resultados se muestran en la gráfica de la Figura 35. El pH inicial de la solución fue de 7.7 y el final de 9.6.



**Figura 35.** Degradación de azul de metileno.

Como se puede observar los efectos de adsorción del colorante en la frita y la degradación del mismo sin catalizador presente quedan descartados. La mayor degradación se obtuvo con la frita base, seguida de la frita en donde se sustituyó por completo el CaO por el ZnO y por último la frita con un contenido del 10% en peso del ZnO.

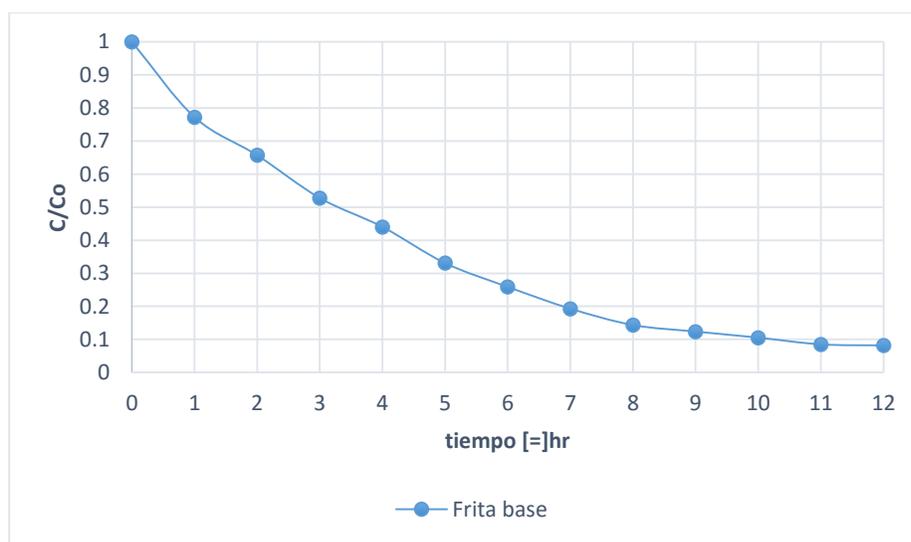
Para descartar que el comportamiento fotocatalítico fuera exclusivo del material vítreo sintetizado en el presente proyecto, se realizó una prueba de degradación del colorante con un vidrio comercial sódico-cálcico. En la Tabla VII se muestra la composición de porcentaje en peso.

**Tabla VII.** Composición de un vidrio comercial.

| Composición    | % SiO <sub>2</sub> | % Na <sub>2</sub> O | % CaO | % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|----------------|--------------------|---------------------|-------|----------------------------------|
| Sódico-cálcico | 72.50              | 15                  | 9.50  | 3.00                             |

Como se puede observar en la Figura 35, el vidrio sódico-cálcico presenta una mayor degradación que las fritas con contenido de ZnO e incluso se alcanza en menor tiempo que con la frita FB, sin embargo, se estabiliza a partir de las cuatro horas logrando un porcentaje de degradación de aproximadamente 60%, contrario a lo que se observa con la FB, la cual aún a las 6 horas continúa presentando actividad fotocatalítica.

De acuerdo a los resultados mostrados en la Figura 35, la concentración del colorante continua disminuyendo a las 6 horas, es por eso que se repitió la prueba de fotodegradación pero ahora por un periodo de 12 horas para observar si las propiedades fotocatalíticas del material prevalecen (Figura 36).



**Figura 36.** Degradación de AM con frita base.

Como se puede observar en la gráfica, a las 12 horas se obtuvo una degradación del colorante superior al 90%.

En la Figura 37 se puede apreciar el cambio de coloración del AM en el transcurso de la fotodegradación.

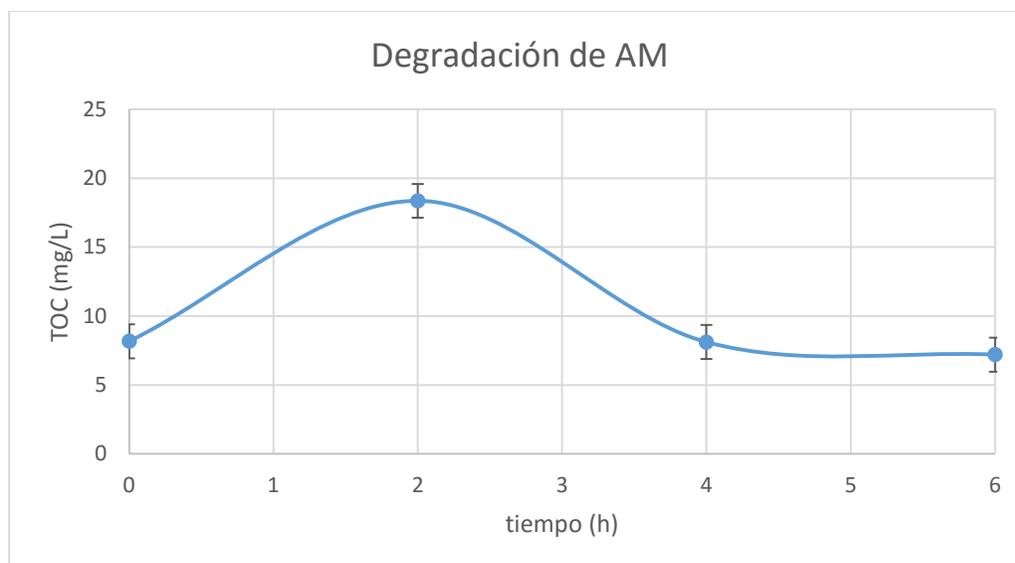


**Figura 37.** Degradación de AM en 8 horas con la FB

### 5.6.2 Medición del TOC

Como se mencionó en la sección 4.2.1 para asegurar la mineralización del colorante es necesario realizar un análisis de TOC. Para este análisis se tomaron muestras del azul de metileno en el transcurso de una fotodegradación de 6 horas utilizando la FB como fotocatalizador (Figura 38).

La fórmula del azul de metileno es  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  y tiene un peso molecular de 319.85 g/mol por lo que la contribución del carbono, en la molécula, es del 60%. La concentración inicial del colorante fue de 15 ppm, por lo que 9 ppm corresponden al carbono.



**Figura 38.** Análisis de TOC.

Como se observa en la gráfica de la Figura 38 a las 2 horas de radiación la solución presenta un incremento de la concentración de carbono orgánico. Debido a este comportamiento se realizó un análisis posterior en el que se colocó frita en agua a una concentración de 1 g/L y se dejó en agitación durante 6 horas. Una vez completado el tiempo se tomó una muestra de la solución, se filtró y se ingresó al analizador de TOC. El resultado se muestra en la Tabla VIII.

**Tabla VIII.** Análisis de TOC de la FB en agua.

| Muestra | Tiempo (h) | TOC (mg/L) |
|---------|------------|------------|
| Agua    | 0          | 1.95       |
| FB      | 6          | 10.24      |

De acuerdo a los resultados obtenidos, la frita aporta carbono orgánico a la solución por lo que no es posible medir el grado de mineralización del colorante.

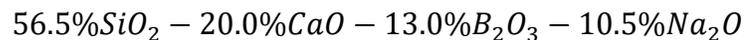
## 5.7 CÁLCULO DE OXÍGENOS NO PUENTE (NBO)

Como parte de la caracterización, se realizaron cálculos de los oxígenos no puente para las tres fritas sintetizadas con el objetivo de observar la variación entre ellas.

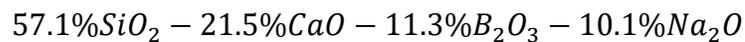
Para el análisis de NBO, se expresan los siguientes porcentajes en peso y porcentajes molares para 15 g de las tres diferentes fritas:

### FB

Porcentaje en peso:



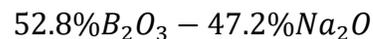
Porcentaje molar:



Oxígenos totales = 179.7

NBO del CaO = 43

Por la anomalía de los boratos se considera una proporción del 100% del Na<sub>2</sub>O y del B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



Se calcula la fracción del álcali, R, con la siguiente ecuación:

$$R = \frac{x}{1-x} \quad (18)$$

Donde x es el porcentaje del álcali dando como resultado R = 0.89.

Dado que R > 0.5 se calcula la fracción máxima teórica de iones boro tetracoordinados, N<sub>4</sub>, con la siguiente fórmula:

$$N^4 = \frac{(3-R)}{5} \quad (19)$$

Dando como resultado N<sup>4</sup> = 0.42.

La fracción máxima de iones boro tricoordinados, N<sub>3</sub>, será entonces:

$$N^3 = 1 - N^4 \quad (20)$$

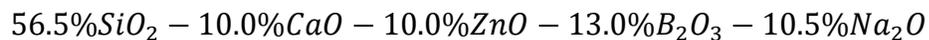
Obteniéndose un valor de N<sup>3</sup> = 0.579.

El número de boros enlazados de manera tetraédrica, #B<sup>4</sup>, será el total de boros multiplicado por el valor de N<sup>4</sup> entonces #B<sup>4</sup> ~ 44. Por tanto, se requieren 44 iones de sodio para formar enlaces quedando 50 iones de sodio para formar 50 NBO [22].

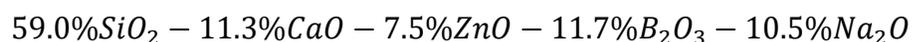
El número de NBO y BO totales serán entonces, NBO = 92.9 y BO= 86.8.

**FB50**

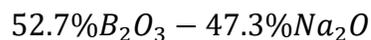
Porcentaje en peso:



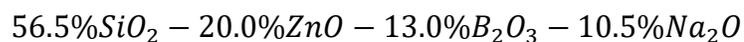
Porcentaje molar:



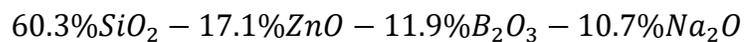
Anomalía de los boratos:

**FB100**

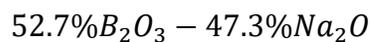
Porcentaje en peso:



Porcentaje molar:



Anomalía de los boratos:



Los resultados de los cálculos para las tres fritas se resumen en la Tabla

IX.

**Tabla IX.** Cálculo de los oxígenos puente (BO) y no puente (NBO).

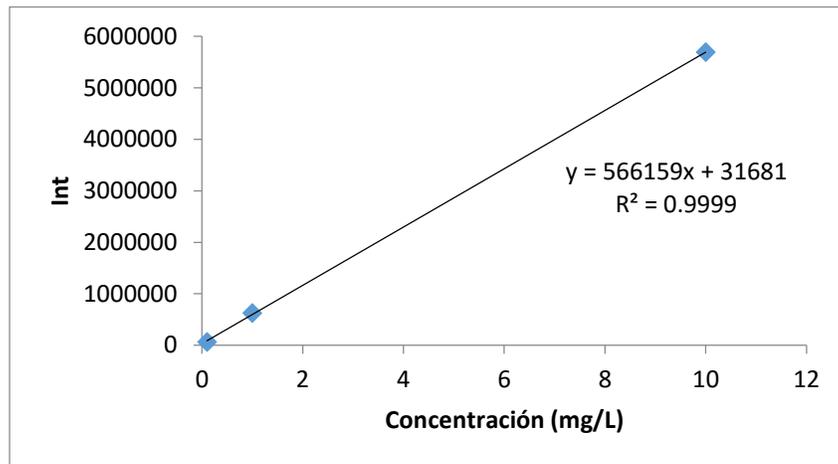
| Frita        | NBO  | BO    |
|--------------|------|-------|
| <b>FB</b>    | 92.9 | 86.8  |
| <b>FB50</b>  | 72.9 | 109.5 |
| <b>FB100</b> | 84.6 | 99.5  |

La frita FB50 es la que presenta menor cantidad de NBO coincidiendo con que presenta la menor actividad fotocatalítica.

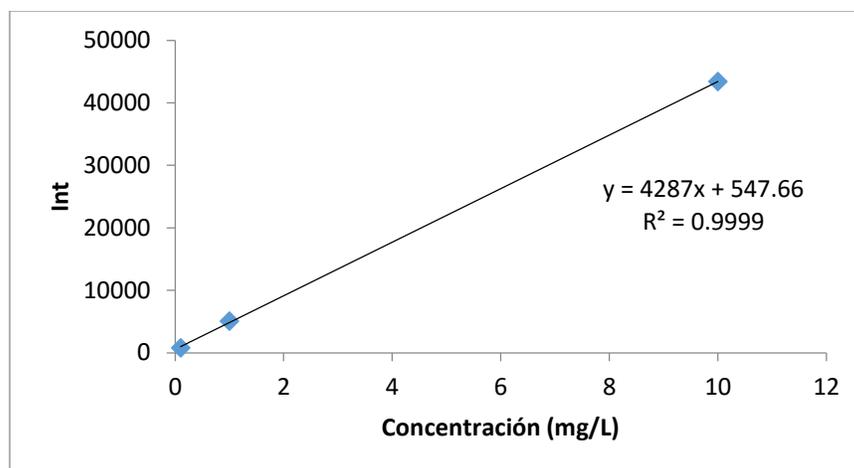
Un vidrio con un mayor número de NBO se manifiesta en un debilitamiento de la resistencia a la compresión. Este comportamiento es acorde a lo observado en la Tabla VI, lo que se traduce en que se tiene una estructura más débil, por tanto se incrementa la susceptibilidad al ataque químico. Esto tiene como consecuencia que se generen más grupos Si-OH en la superficie atacada.

## 5.8 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-OES)

Con la finalidad de medir la disociación de Na y Ca en la solución, se realizó un análisis de ICP-OES. Para este análisis se graficó la intensidad de corriente en función de la concentración del analito para realizar las curvas de calibrado. Las curvas que se obtuvieron para las disociaciones de Ca y Na se muestran en las Figuras 39 y 40.



**Figura 39.** Curva de calibración del calcio.



**Figura 40.** Curva de calibración del sodio.

Utilizando las curvas de calibración, se midió la liberación del sodio y calcio de las tres fritas (FB, FB50 y FB100) ocasionada por el proceso de Intemperismo.

Los resultados del análisis se resumen en la Tabla X.

**Tabla X.** Resultados del análisis de ICP-OES de las fritas.

| Muestra | Ca, mg/L | Na, mg/L | % en peso de Ca liberado | % en peso de Na liberado |
|---------|----------|----------|--------------------------|--------------------------|
| FB      | 28.2     | 38.6     | 2.8                      | 7.4                      |
| FB50    | 5.7      | 4.9      | 1.1                      | 0.9                      |
| FB100   | 1.0      | 3.7      | -                        | 0.7                      |

Se observa que la frita FB presentó la mayor liberación de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  como consecuencia de tener mayor cantidad de NBO.

## 5.9 MEDICIÓN DEL pH

Se midió el pH de las soluciones obtenidas cuando las fritas son colocadas en agua para observar de qué manera variaba dicho valor. Los resultados se muestran en la Tabla XI.

**Tabla XI.** pH de disoluciones de agua con las fritas.

| Especie        | pH     |
|----------------|--------|
| Agua           | 7.080  |
| Agua con FB    | 10.142 |
| Agua con FB50  | 9.512  |
| Agua con FB100 | 8.517  |

Se observa que conforme mayor es el porcentaje de Ca en la frita, mayor es el pH de la solución y conforme mayor es el pH de la solución mayor es la solubilidad de la sílice y como consecuencia, una mayor cantidad de grupos silanol, Si-OH, serán producidos por la reacción de hidrólisis que tiene lugar en la superficie del material.

De acuerdo al orden del pH, se esperaría que la FB100 tuviese menor actividad fotocatalítica que la FB50, sin embargo, los cálculos de los NBO indican que la FB100 tiene mayor número de oxígenos no puente, por lo tanto, la estructura es más susceptible al ataque químico del agua.

## 5.10 COMPORTAMIENTO FOTOCATALÍTICO EN LAS FRITAS

Se propuso un mecanismo como una posible explicación para la actividad fotocatalítica de la frita, el cual se describe a continuación:

Cuando un vidrio es sometido a la acción del agua, en cuestión de segundos, dos procesos importantes se llevan a cabo: el intemperismo y la hidrólisis, los cuales se producen de manera simultánea. En el intemperismo los iones de sodio y de calcio presentes en el vidrio migran hacia el agua incrementando el pH de la solución. La solubilidad de la sílice se incrementa con el pH y una reacción de hidrólisis tiene lugar en la superficie del vidrio con la cual se generan grupos silanol, Si-OH[22], estos grupos superficiales actúan como trampas para los huecos, generados durante la fotocatalisis, evitando su recombinación con los  $e^-$  [3] y generando radicales hidroxilo que reaccionan con la materia orgánica provocando su degradación.

De acuerdo a Shelby [21], conforme mayor sea la cantidad de NBO en las fritas menor será su resistencia mecánica y mayor será la susceptibilidad a la hidrólisis. De acuerdo a los cálculos de los NBO y a los resultados de los análisis mecánicos de compresión, la sustitución de CaO por ZnO se refleja en un aumento en la resistencia mecánica de la frita con lo que se tiene una menor susceptibilidad al ataque químico del agua, por lo tanto hay menos grupos Si-OH y en consecuencia menos radicales  $OH\cdot$  serán generados.

La frita FB presenta la menor resistencia mecánica de todas las fritas y, en consecuencia, la mayor actividad fotocatalítica. La FB100 presenta mayor resistencia que la FB pero menor que la FB50, por tanto, la eficiencia fotocatalítica de la FB100 es mayor que la FB50, como lo demuestran los resultados de degradación fotocatalítica y resistencia mecánica.

## 5.11 MICRODUREZA DE VICKERS

Una vez que se determinó cuál frita presentó la mayor eficiencia fotocatalítica, se procedió a formular el esmalte utilizando la frita FB como materia prima, el cual fue aplicado sobre soportes de gres porcelánico.

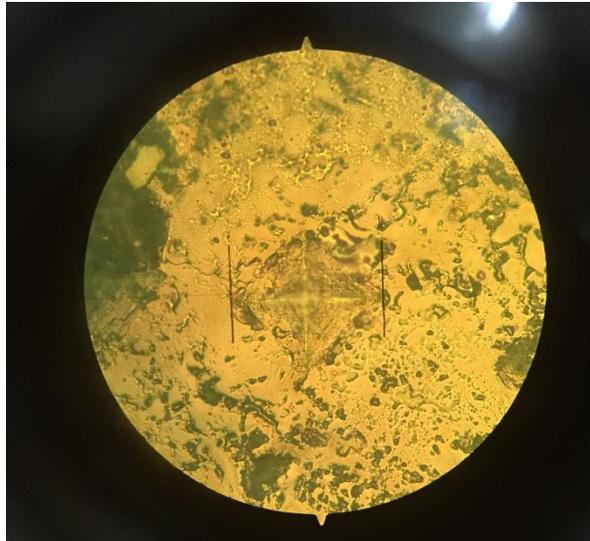
Las piezas recubiertas fueron caracterizadas mediante la técnica de microdureza de Vickers con el propósito de analizar la variación de la dureza del cuerpo cerámico antes y después de ser esmaltado.

Se utilizó una carga de 9.807 N y un tiempo de indentación de 15 segundos. Se analizaron 3 piezas de cada material con un total de 10 indentaciones cada una. Se obtuvo un promedio de los resultados, los cuales se presentan en la Tabla XII.

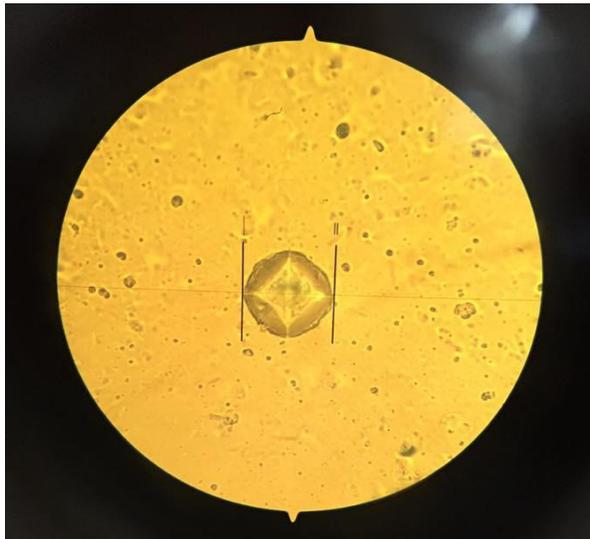
**Tabla XII.** Resultados de dureza de Vickers.

| Material                          | Dureza HV (kg/mm <sup>2</sup> ) |
|-----------------------------------|---------------------------------|
| <b>Gres porcelánico</b>           | 114                             |
| <b>Gres porcelánico esmaltado</b> | 556                             |

En las Figuras 41 y 42 se puede observar la reducción del área de indentación en el gres porcelánico una vez que el esmalte es aplicado.



**Figura 41.** Indentación en gres porcelánico.



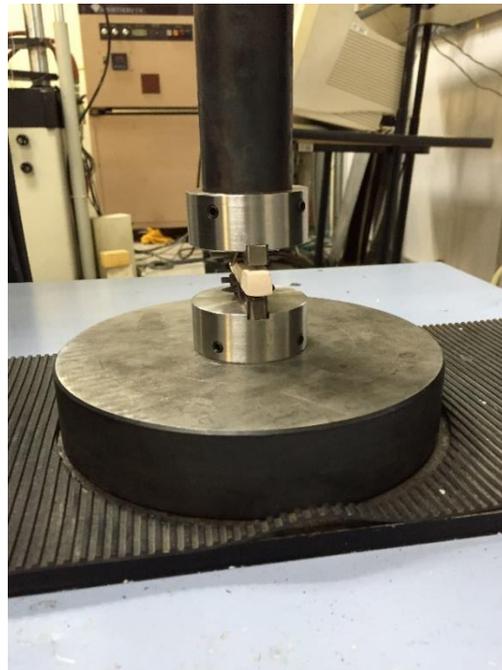
**Figura 42.** Indentación en gres porcelánico esmaltado.

Aplicando el esmalte cerámico sobre el gres se obtiene un aumento en la dureza. De acuerdo a estudios, los valores de microdureza Vickers para esmaltes cerámicos aplicados por el método de dip-coating se encuentran en un rango de  $H_v = 426-547 \text{ kg/mm}^2$ . El valor obtenido para el esmalte desarrollado en este trabajo es superior a los comerciales [60], lo que indica que el esmalte cerámico

cumple con la especificación técnica comercial requerida para ser utilizado como tal. El esmalte cerámico podrá ser aplicado sobre baldosas utilizadas en construcciones con alto tránsito peatonal.

## 5.12 FLEXIÓN EN CUATRO PUNTOS

Como caracterización adicional del esmalte formulado, se realizó un análisis de flexión en cuatro puntos para observar la variación del valor de resistencia a la flexión del cuerpo cerámico antes y después de ser esmaltado. Se analizaron tres piezas de cada material en un ensayo desarrollado como se muestra en la Figura 43.



**Figura 43.** Prueba de flexión en cuatro puntos.

La resistencia a la flexión se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{3PL}{4bh^2} \quad (21)$$

Donde  $P$  es la carga límite (N),  $L$  es la distancia entre centros de apoyo (mm),  $b$  es el ancho de la probeta (mm) y  $h$  su espesor (mm) y  $\sigma$  la resistencia a la flexión en MPa.

Para este ensayo, se obtuvo un promedio de la resistencia a la flexión de las tres piezas. Los resultados del estudio se resumen en la Tabla XIII para valores de  $L=17.67$  mm,  $b=14$  mm y  $h=11$  mm:

**Tabla XIII.** Resultados del ensayo de flexión.

| Material                          | Carga de rotura (N) | Resistencia a la flexión (MPa) |
|-----------------------------------|---------------------|--------------------------------|
| <b>Gres porcelánico</b>           | 968.50              | 15.15                          |
| <b>Gres porcelánico esmaltado</b> | 1397.18             | 19.13                          |

De acuerdo a norma UNE 127021:1999 EX, el valor mínimo requerido para una baldosa es de 4 MPa.

La aplicación del esmalte sobre el gres trae consigo un aumento en la resistencia a la flexión. Los resultados, en conjunto con los obtenidos en la prueba de Microdureza, indican que el esmalte cerámico desarrollado cumple con las características técnicas para ser utilizado como materia prima en la fabricación de las baldosas utilizadas como material de construcción en zonas con alto tránsito peatonal.

## CAPITULO 6

### CONCLUSIONES

Se demostró que el colorante no se degrada por fotólisis ni sufre cambios en su concentración cuando se pone en contacto con la frita en ausencia de radiación por lo que se descarta la adsorción por parte del material.

Cuando la frita entra en contacto con el agua durante 72 horas, se lleva a cabo un proceso de intemperismo donde los iones de sodio y calcio presentes son liberados hacia la solución ocasionando un aumento en el pH. La solubilidad de la sílice aumenta con el pH de la solución y una reacción de hidrólisis tiene lugar en la superficie de la frita generando grupos silanol, Si-OH.

La propiedad fotocatalítica de la frita es lograda por los grupos silanol, Si-OH generados en la superficie, los cuales actúan como trampas para los huecos generados durante la fotocatalisis, evitando su recombinación con los electrones

y generando radicales hidroxilo que reaccionan con la materia orgánica, ocasionando su degradación.

Las tres fritas amorfas obtenidas, presentaron la propiedad de degradar al azul de metileno, situación de la cual no se han encontrado referencias en la literatura, hasta la fecha, ya que los trabajos reportados sobre fotocátalisis hacen referencia a la necesidad de que fases cristalinas estén presentes para que el material pueda presentar actividad fotocatalítica.

La sustitución de CaO por ZnO aumenta la resistencia mecánica de la frita, sin embargo, tiene como consecuencia una menor eficiencia en la actividad fotocatalítica.

La frita FB50 presenta la menor actividad fotocatalítica ya que tiene menor cantidad de NBO con lo que se tiene un vidrio con mayor rigidez mecánica y menor susceptibilidad a la hidrólisis, lo que se traduce en que menos grupos Si-OH y por tanto menor generación de radicales OH•.

La incorporación de la frita FB en los componentes de un esmalte cerámico tradicional permite la producción de un esmalte, que al ser aplicado sobre el gres, mejora sus propiedades mecánicas obteniéndose valores de microdureza y resistencia a la flexión superior a los valores comerciales.

La frita FB exhibió la mayor actividad fotocatalítica haciendo de esta un material prometedor con potencial aplicación para ser utilizado como materia prima en el desarrollo de superficies autolimpiables para ser utilizadas en pisos y paredes de quirófanos, industria alimenticia, laboratorios, componentes de baño y otros lugares que requieran superficies libres de contaminación orgánica.

## **CAPITULO 7**

### **RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO**

Para completar la correcta caracterización de la frita, será necesario determinar cuantitativamente los elementos químicos en la frita mediante la técnica de fluorescencia de Rayos-X (FRX).

En el aspecto del estudio fotocatalítico, se deberán realizar mediciones del carbono orgánico total (TOC) para asegurar la mineralización del colorante así como medir la energía de banda prohibida del material sintetizado.

Así mismo, se recomienda realizar pruebas para medir la actividad fotocatalítica de las piezas de gres porcelánico esmaltadas mediante la degradación del azul de metileno para determinar en qué grado afecta la incorporación del resto de los componentes del esmalte cerámico.

## REFERENCIAS

1. Fujishima, A., Tata N., R., and Donald A., T., *Titanium dioxide photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 2000. **1**: p. 1-21.
2. Li, F.-t., et al., *Solution combustion synthesis and visible light-induced photocatalytic activity of mixed amorphous and crystalline MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopowders*. Chemical Engineering Journal, 2011. **173**: p. 750-759.
3. Blesa, M.A., *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. 2001: CYTED VIII-G, p. 3-25, 79-100.
4. Mills, A. and McFarlane, M., *Current and possible future methods of assessing the activities of photocatalyst films*. Catalysis Today, 2007. **129**: p. 22-28.
5. Hoffmann, M.R., et al., *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*. Chem. Rev., 1995. **95**: p. 69 - 96.
6. Chong, M.N., et al., *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review*. WATER RESEARCH, 2010. **44**: p. 2997-3027.
7. Chávez-Moreno, C., et al., *On-line monitoring of the photocatalytic degradation of 2,4-D and dicamba using a solid-phase extraction-multisyringe flow injection system*. Journal of Environmental Management, 2013. **129**: p. 377-383.
8. Nagaveni, K., et al., *Photocatalytic Degradation of Organic Compounds over Combustion-Synthesized Nano-TiO<sub>2</sub>*. Environ. Sci. Technol., 2004. **38**: p. 1600-1604.
9. Jaramillo Páez, C.A. and Taborda Ocampo, G., *La Fotocatálisis: Aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes*. Revista Universidad de Caldas, 2006. **Enero - Diciembre 2006** p. 71-88.
10. Yoder, M.N., *Wide Bandgap Semiconductor Materials and Devices*. IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, 1996. **43**: p. 1633-1636.
11. Ohtani, B., Ogawa, Y., and Nishimoto, S.-i., *Photocatalytic Activity of Amorphous-Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions*. J. Phys. Chem. B, 1997. **101**: p. 3746-3752.
12. Kominami, H., et al., *Correlation between Some Physical Properties of Titanium Dioxide Particles and Their Photocatalytic Activity for Some Probe Reactions in Aqueous Systems*. J. Phys. Chem. B, 2002. **106**: p. 10501-10507.
13. Amano, F., et al., *Correlation between Surface Area and Photocatalytic Activity for Acetaldehyde Decomposition over Bismuth Tungstate Particles with a Hierarchical Structure*. Langmuir, 2010. **26(10)**: p. 7174-7180.
14. Wang, J., et al., *TiO<sub>2</sub> nanoparticles with increased surface hydroxyl groups and their improved photocatalytic activity*. Catalysis Communications, 2012. **19**: p. 96-99.
15. YANG, S.-y., et al., *Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by surface fluorination in degradation of organic cationic compound*. Journal of Environmental Sciences, 2007. **19**: p. 86-89.
16. Kočí, K., et al., *Effect of TiO<sub>2</sub> particle size on the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **89(3-4)**: p. 494-502.
17. Xu, N., et al., *Effects of Particle Size of TiO<sub>2</sub> on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Suspensions*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999. **38(2)**: p. 373-379.

18. Wu, J., et al., *Crystallinity control on photocatalysis and photoluminescence of TiO<sub>2</sub>-based nanoparticles*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **496**(1–2): p. 234-240.
19. Cen, W., et al., *Effects of Morphology and Crystallinity on the Photocatalytic Activity of (BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Nano/microstructures*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(39): p. 15002-15011.
20. Gutzow, I. and Schmelzer, J., *The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology and Crystallization*. 1995, Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
21. Shelby, J.E., *Introduction to Glass Science and Technology*. 2nd Edition RSC Paperbacks ed. 2005, Cambridge: UK RSC Publishing.
22. Fernandez Navarro, J.M., *El vidrio*. 2003: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
23. Mehrer, H., Imre, A.W., and Tanguet-Nijokep, E., *Diffusion and Ionic Conduction in Oxide Glasses*. Journal of Physics: Conference Series, 2008. **106**: p. 1-9.
24. Petrušková, V., et al., *Surface damage of two different wineglasses during dishwashing process*. Ceramics – Silikáty, 2007. **51**: p. 57-66.
25. Clark, D.E., Pantano, C.G., and Hench, L.L., *Corrosion of Glass*. Magazines for Industry, Inc. New York, 1979.
26. Dutra Zanotto, E., *Mistério Desvendado*, in *Pesquisa FAPESP*. 2002: São Paulo, Brasil. p. 8-14.
27. Martínez, A., Izquierdo-Barba, I., and Vallet-Regí, M., *Bioactivity of a CaO-SiO<sub>2</sub> Binary Glasses System*. Chem. Mater., 2000. **12**: p. 3080-3088.
28. Hench, L.L., *Bioceramics: From Concept to Clinic*. Journal of the American Ceramic Society, 1991. **74**: p. 1487-1510.
29. Tunalı, A., Ozel, E., and Turan, S., *Production and characterisation of granulated frit to achieve anorthite based glass-ceramic glaze*. Journal of the European Ceramic Society, 2015. **35**(3): p. 1089-1095.
30. Banijamali, S., *Preparation of glass-ceramic glazes for fast firing applications by CaF<sub>2</sub> substitution with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the CaO-CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system*. Ceramics International, 2013. **39**(8): p. 8815-8822.
31. Ghosh, S., et al., *Cordierite based glass-ceramic glazed floor tiles by microwave processing*. Materials Characterization, 2014. **95**: p. 192-200.
32. Banerjee, S., Dionysiou, D.D., and Pillai, S.C., *Self-cleaning applications of TiO<sub>2</sub> by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **176-177**: p. 396-428.
33. Wang, J., Lu, C., and Xiong, J., *Self-cleaning and depollution of fiber reinforced cement materials modified by neutral TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> hydrosol photoactive coatings*. Applied Surface Science, 2014. **298**: p. 19-25.
34. Yoo, S.-J., et al., *Photocatalytic degradation of methylene blue and acetaldehyde by TiO<sub>2</sub>/glaze coated porous red clay tile*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2008. **25**(5): p. 1232-1238.
35. Marcos, P.S., et al., *Screen-printing of TiO<sub>2</sub> photocatalytic layers on glazed ceramic tiles*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008. **197**(2–3): p. 125-131.
36. Zheng, S., et al., *Fabrication of self-cleaning superhydrophobic surface on aluminum alloys with excellent corrosion resistance*. Surface and Coatings Technology, 2015. **276**: p. 341-348.
37. Soliveri, G., et al., *Double side self-cleaning polymeric materials: The hydrophobic and photoactive approach*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015. **483**: p. 285-291.

38. Pinho, L., Rojas, M., and Mosquera, M.J., *Ag-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings with enhanced photoactivity for self-cleaning application on building materials*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **178**: p. 144-154.
39. Saif, M., et al., *Synthesis of highly active thin film based on TiO<sub>2</sub> nanomaterial for self-cleaning application*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2013. **112**: p. 46-51.
40. Akhavan, O. and Ghaderi, E., *Cu and CuO nanoparticles immobilized by silica thin films as antibacterial materials and photocatalysts*. Surface & Coatings Technology, 2010. **205**: p. 219-223.
41. Altin, İ., et al., *ZnO and ZnS microrods coated on glass and photocatalytic activity*. Applied Surface Science, 2012. **258**(11): p. 4861-4865.
42. Hernández Mota, J.E., *Preparación de una frita de SiO<sub>2</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO con propiedades fotocatalíticas para su posible aplicación en esmaltes cerámicos autolimpiables*. 2015, Facultad de Ciencias Químicas: Nuevo León, México.
43. Tezza, V.B., et al., *Effect of firing temperature on the photocatalytic activity of anatase ceramic glazes*. Powder Technology, 2015. **276**: p. 60-65.
44. Karaveli, K., Karasu, B., and Onal, H.S., *Producción de fritas opacas libres de circón para azulejos y su uso en la industria cerámica*. Qualicer, 2008: p. 43-49.
45. Skoog, D.A., Holler, F.J., and Crouch, S.R., *Principios de análisis instrumental*. Sexta edición ed.: CENGAGE Learning.
46. Alpert, N., *IR-Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*, ed. Plenum/Roseta. 1983, New York
47. Simmons, J.C. and El-Bayoumi, O.H., *Experimental Techniques of Glass Science*. 1993, Westerville, Ohio: The American Ceramic Society.
48. Garcés Giraldo, L.F., *Degradation and mineralization of a dye contained in waste water, analyzing the response surfaces*. Revista Lasallista de Investigación, 2010. **7**: p. 113-123.
49. Harris, D.C., Navarro, V.B., and Murcia, Á.B., *Análisis químico cuantitativo*. 2006: Reverté.
50. Seabra, M.P., et al., *Porcelain stoneware tiles with antimicrobial action*. Ceramics International, 2014. **40**: p. 6063 - 6070.
51. Rizwan, A., Jang-Hoon, H., and In-Hyuck, S., *Enhancement of the compressive strength of highly porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foam through crack healing and improvement of the surface condition by dip-coating*. Ceramics International, 2014. **40**: p. 3679-3685.
52. Pal, M., Baishakh, R., and Pal, M., *Structural Characterization of Borate Glasses Containing Zinc and Manganese Oxides*. Journal of Modern Physics, 2011. **2**: p. 1062-1066.
53. Zhuang, Z., et al., *Room temperature phosphorescence of the biocompatible B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposite and its application for cellular imaging*. Anal. Methods, 2014. **6**.
54. Balachandera, L., et al., *IR analysis of borate glasses containing three alkali oxides*. ScienceAsia, 2013. **39**: p. 278-283.
55. Marzouk, S.Y., et al., *Linear and non-linear optics and FTIR characteristics of borosilicate glasses doped with gadolinium ions*. Optical Materials, 2013. **35**: p. 2077-2084.
56. Ayesha, I., et al., *Micelle-Assisted Synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaO Nanocatalyst: Optical Properties and Their Applications in Photodegradation of 2,4,6-Trinitrophenol*. The Scientific World Journal, 2013. **2013**: p. 1-11.
57. Rébiscoul, D., et al., *Impact of soda-lime borosilicate glass composition on water penetration and water structure at the first time of alteration*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012. **358**: p. 2951-2960.

58. Li, C.-Y. and Tomozawa, M., *Fictive temperature and fictive pressure measurement of silica glasses using FTIR method: For thick samples and samples containing Si-H*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012. **358**: p. 3365–3371.
59. Yang, J., et al., *Dynamic compressive properties and failure mechanism of glass fiber reinforced silica hydrogel*. Materials Science and Engineering: A, 2010. **527**(3): p. 824-827.
60. Dasa, S., et al., *Hard glass-ceramic coating by microwave processing*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**: p. 729–738.
61. García Alamilla, R. and Robles Andrade, S., *Determinación de Acidez Superficial en Materiales Sólidos Mediante Titulación Potenciométrica con n-Butilamina*. Enlace Químico, 2006. **1 No 10**: p. 10-15.

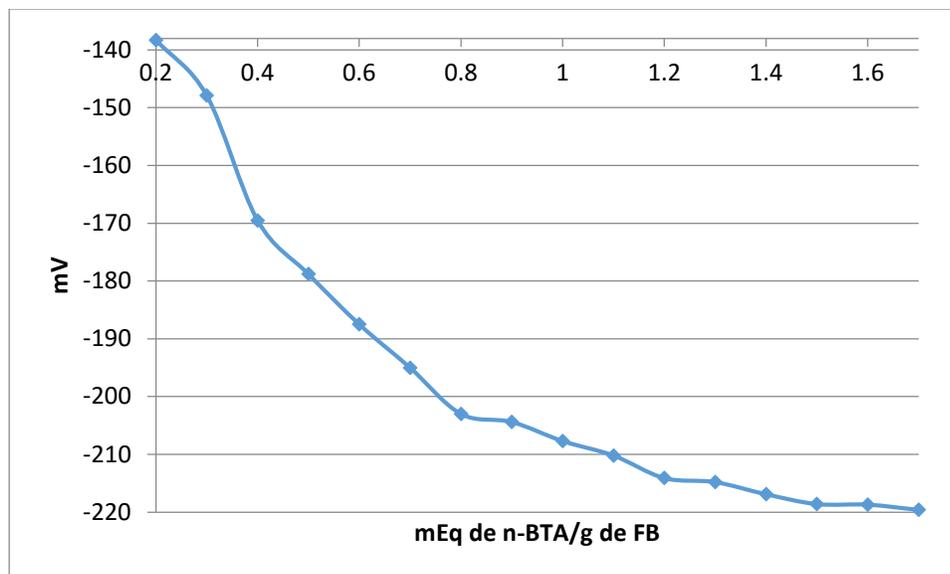
## APÉNDICE

Se realizaron dos pruebas adicionales para determinar la cantidad de sitios ácidos presentes en la frita así como para determinar el punto de carga cero.

### **Determinación de Acidez Superficial en Materiales Sólidos Mediante Titulación Potenciométrica con n-Butilamina.**

Se suspendieron 0.15 gramos de la FB en 50 mL de acetonitrilo puro (J.T. Baker) y se le adicionaron 0.2 mL de una solución titulante de n-butilamina (Aldrich) en acetonitrilo 0.025N (); inmediatamente se sometieron a agitación vigorosa durante tres horas y se tomó la primera lectura con un potenciómetro Crison micropH 2002 correspondiente a la máxima fuerza ácida de la FB. La neutralización de los sitios ácidos se prosiguió adicionando 0.1 mL del titulante, aproximadamente cada dos minutos, tomando lectura en cada adición de titulante hasta observar que las lecturas no variaron apreciablemente lo cual indicó el final de la neutralización.

El potencial del electrodo indica la máxima fuerza de los sitios ácidos superficiales (MFA), y el rango donde una meseta es observada indica el número total de sitios ácidos (NTSA en mEq de n-bta/g de sólido) [61].



La fuerza de los sitios ácidos en el sólido se asigna de acuerdo con los siguientes rangos:

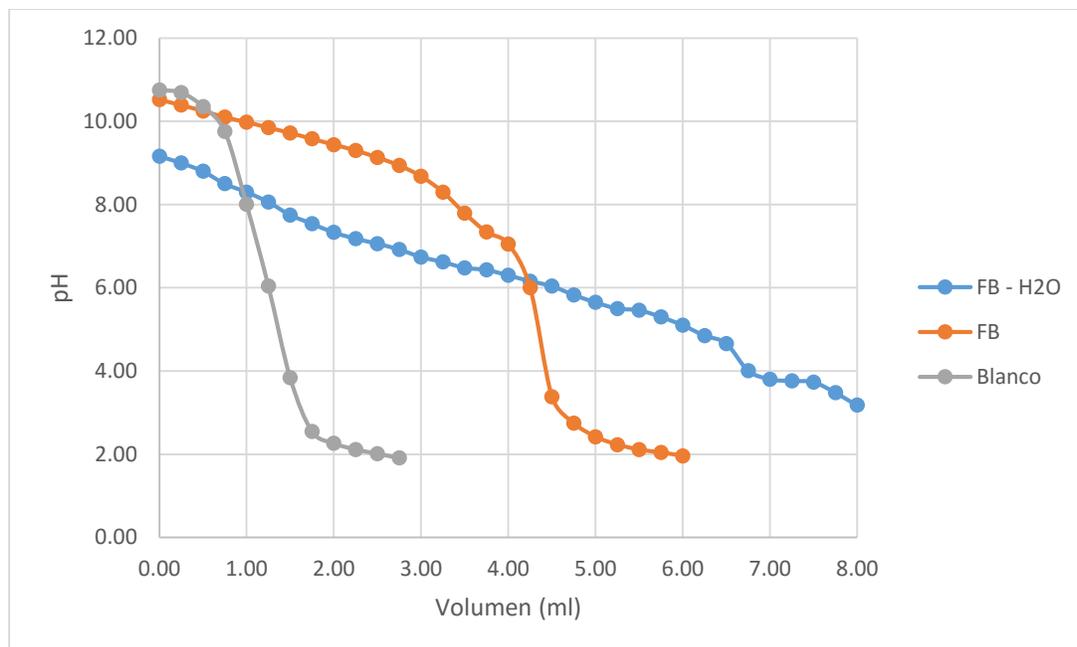
- $E > 100$  mV            sitio muy fuerte
- $0 < E < 100$  mV        sitio fuerte
- $100 < E < 0$  mV        sitio débil
- $E < -100$  mV            sitio muy débil

De acuerdo a la gráfica, la MFA es igual a -140 mV y el NTSA es de aproximadamente 1.5 meq de n-butilamina por gramo de sólido. Lo que, según la clasificación, corresponde a sitios ácidos muy débiles en la superficie de la frita.

### **Determinación del Punto de Carga Cero (PZC)**

La determinación del PZC se realizó mediante una titulación potenciométrica. Se suspendieron 0.1 gramos de la FB en contacto con 25 mL de una solución de 0.01 M KCl-0.004 M KOH. Esta solución permite la desprotonación de los sitios superficiales de los materiales. Se agitó la mezcla durante 48 h para asegurar un pH constante. Posteriormente, la suspensión fue titulada agregando 0.1 mL de HCl (0.025 M) en agitación continua. Después de cada adición, se tomó el valor del pH en función del volumen agregado de la solución titulante. Se realizó el mismo procedimiento sin el fotocatalizador para realizar el blanco (0.01 M KCl-0.004 M KOH). El PZC es el punto de intersección de la curva potenciométrica con el blanco.

Adicionalmente se colocó FB en agua durante 72 horas, se centrifugó y el polvo se introdujo en un horno a 80°C durante 2 horas para eliminar cualquier resto de humedad y se realizó el mismo procedimiento de la titulación potenciométrica. Esto con el fin de observar si las reacciones químicas que se llevan a cabo en la frita cuando esta entra en contacto con el agua afectaban el PZC.



Como se observa en la gráfica, de un valor aproximado de PZC de 10.3 para la FB disminuyó hasta en un valor de 8.01 después de ser expuesta al agua.

# RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Adela Verónica González Pérez

Candidata para el grado de

Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Tesis: EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE UNA FRITA EN EL SISTEMA VÍTREO  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3$  CON ADICIONES DE  $\text{ZnO}$ , PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN EL DESARROLLO DE ESMALTES CERÁMICOS AUTOLIMPIABLES

Biografía:

Datos personales: Nacida en Monterrey, N.L. el 12 de octubre de 1989, hija de Andrea Verónica Pérez Rodríguez.

Educación: Egresada de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido Ingeniera Química en 2011.