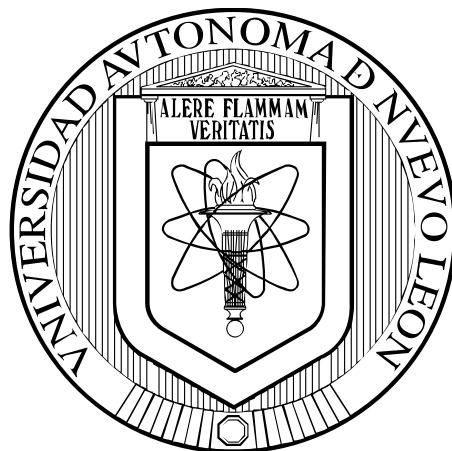


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**SÍNTESIS DE TITANATOS DEL TIPO $MTiO_3$ ($M = Ni, Co$) Y
PREPARACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS PARA SU APLICACIÓN EN
PROCESOS FOTOCATALÍTICOS**

POR

LAURA ELIZABETH OCHOA MARTÍNEZ

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA
AMBIENTAL**

NOVIEMBRE 2016

**SÍNTESIS DE TITANATOS DEL TIPO MTiO_3 (M = Ni, Co) Y
PREPARACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS PARA SU APLICACIÓN EN
PROCESOS FOTOCATALÍTICOS**

Aprobación de la Tesis:

Dra. María Elvira Zarazúa Morín
Directora de Tesis

Dr. Daniel Sánchez Martínez
Co-Director de Tesis

Dra. Diana Hernández Uresti
Revisor Externo

Dr. César Antonio Juárez Alvarado
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación

San Nicolás de los Garza, N.L., Noviembre de 2016

Oficio SEP-700-2016

ING. LÁZARO VARGAS GUERRA
Director del Departamento de Escolar y de
Archivo de la UANL
Presente.-

Estimado Ing. Vargas:

Por este conducto me permito comunicarle que la Ing. **Laura Elizabeth Ochoa Martínez**, pasante de la **Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental**, ha solicitado su examen de grado, para lo cual a cubierto la totalidad de los requisitos académicos y administrativos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales y el Reglamento General de Estudios de Posgrado de nuestra Institución.

De la manera más atenta, le solicito su colaboración para que se dé el trámite correspondiente en el Departamento a su digno cargo.

Sin más por el momento, quedo a sus apreciables órdenes para cualquier duda o aclaración.

ATENTAMENTE,
"ALERE FLAMMAM VERITATIS"
Cd. Universitaria a 27 de octubre del 2016



DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO
Subdirector de Estudios de Posgrado



SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO

C.c.p. Archivo.
Rtp.



"Educación de clase mundial,
un compromiso social"

FC-SEP-01

Av. Universidad S/N Cd. Universitaria Apdo. Postal 17
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66458
Tels.: (81) 1442-4400 ext. 4447 y 4448, 8329-4000 ext. 7216 y 7234
http://www.fic.uanl.mx
Correo: subpos@uanl.mx



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ

Subdirector de estudios de posgrado e investigación

Facultad de Ingeniería Civil, UANL.

Presenta.

Estimado Dr. Juárez Alvarado:

Por medio de la presente me permito comunicar que la tesis titulada "Síntesis de titanatos del tipo $MTiO_3$ ($M = Ni, Co$) y preparación de óxidos mixtos para su aplicación en procesos fotocatalíticos", presentada por la estudiante Ing. Laura Elizabeth Ochoa Martínez, como requisito para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental, cumple satisfactoriamente con los requisitos establecidos para su revisión por parte del comité de evaluación.

Por lo cual, se propone como revisor interno al Dr. Daniel Sánchez Martínez, co-director de esta tesis y como revisor externo a la Dra. Diana Hernández Uresti, investigadora titular de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

En base a lo anterior, solicito su apoyo para iniciar con los trámites correspondientes y continuar con el proceso formal correspondiente a la solicitud de Examen de Grado de la Ing. Ochoa para cumplir con los requisitos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales de nuestra Institución.

Agradezco de ante mano la atención brindada a la presente, quedo a sus órdenes para cualquier aclaración.

Atentamente

"Alere Flammam Veritatis"

Ciudad Universitaria, 19 de Octubre de 2016

Dra. María Elvira Zarazúa Morín
Directora de Tesis



*"Educación de clase mundial.
un compromiso social"*

Ave. Universidad S/N Ciudad Universitaria
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. C.P. 66455
Tel.: 1442 4400 Fax: 1442 4443
<http://www.fic.uanl.mx>

Dr. César Antonio Juárez Alvarado
Subdirector de Estudios de Posgrado
Facultad de Ingeniería Civil de la UANL
Presente.-

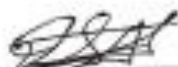
Estimado Dr. Juárez Alvarado

En atención a su oficio en el que se me informa que fui designado como Evaluador de la Tesis **"Síntesis de titanatos del tipo $MTiO_3$ (M=Ni, Co) y preparación de óxidos mixtos para su aplicación en procesos fotocatalíticos"**, que presenta la **Ing. Laura Elizabeth Ochoa Martínez**, como requisito parcial para obtener el grado de Maestra en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental, me permito informar a Usted que después de haber leído y evaluado la calidad de la tesis, dictaminó que la misma es **APROBADA**.

Sin otro particular, le reitero mis distinguidas consideraciones y un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE

Cd. Universitaria, a 26 de Octubre de 2016



Dr. Daniel Sánchez Martínez
Co-Director de Tesis



*"Educación de clase mundial,
un compromiso social"*

Dr. César Antonio Juárez Alvarado
Subdirector de Estudios de Posgrado
Facultad de Ingeniería Civil
Universidad Autónoma de Nuevo León
Presente.-

Estimado Dr. Juárez Alvarado:

Por medio de la presente reciba un afectuoso saludo y en atención a su oficio que me notifica como Evaluador de la Tesis titulada "**Síntesis de titanatos del tipo $MTiO_3$ ($M=Ni, Co$) y preparación de óxidos mixtos para su aplicación en procesos fotocatalíticos**", la cual fue realizada por el Ing. **Laura Elizabeth Ochoa Martínez** como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental,

Además, me permito informar a Usted que después de haber leído y evaluado la calidad de la Tesis del sustentante, dictaminó que la misma es **APROBADA**.

Sin más por el momento, quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración.

Atentamente
"Alere Flamman Veritatis"
Ciudad Universitaria, 25 de Octubre de 2016



Dra. Diana Berenice Hernández Uresti
Profesor Investigador de la FCFM, UANL



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

COMPROBANTE DE CORRECCIÓN

Tesis: LAURA ELIZABETH OCHOA MARTÍNEZ

Tema de la tesis: SÍNTESIS DE TITANATOS DEL TIPO $MTiO_3$
($M=Ni, Co$) Y PREPARACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS PARA
SU APLICACIÓN EN PROCESOS FOTOCATALÍTICOS.

Este documento certifica la corrección DEFINITIVA
Del trabajo de tesis arriba identificado, en los aspectos: ortográfico,
metodológico y estilístico.

Recomendaciones adicionales:

(NINGUNA)

Nombre y firma de quien corrigió:


Arq. Ramón Longoria Ramírez


DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO
Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, a 24 de OCTUBRE de 2016.

RESUMEN

Laura Elizabeth Ochoa Martínez Fecha de Graduación: Noviembre 2016

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

**Título del Estudio: SÍNTESIS DE TITANATOS DEL TIPO $MTiO_3$
(M = Ni, Co) Y PREPARACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS PARA SU
APLICACIÓN EN PROCESOS FOTOCATALÍTICOS**

Número de páginas: 128

Candidato para el grado de Maestría en
Ciencias con Orientación en Ingeniería
Ambiental

Área de Estudio: Ingeniería Ambiental

Propósito y Método del Estudio: En este trabajo se estudió el efecto del método de síntesis en la preparación de los titanatos de níquel y cobalto, los cuales fueron obtenidos mediante los métodos de Pechini y Solvotermal. Las fases puras de dichos titanatos se obtuvieron a 600° y $700^\circ\text{C}/2\text{h}$, respectivamente. Los materiales fueron caracterizados por Análisis térmico diferencial (**DTA-TGA**), Espectroscopía de Infrarrojo (**FT-IR**), Difracción de Rayos-X (**DRX**), Microscopía electrónica de barrido (**MEB**), Fisorción de nitrógeno (**BET**) y Espectroscopía **UV-Vis**, para la determinación de la temperatura aproximada de calcinación, la presencia de orgánicos, la determinación de la fase cristalina, la morfología, el área superficial y el ancho de banda prohibida.

La evaluación de la actividad fotocatalítica de los semiconductores se determinó mediante la degradación de la rodamina B (RhB) a 5 ppm, el índigo carmín (IC) a 20 ppm y del ácido salicílico (AS) a 30 ppm, utilizando una relación 1:2 de catalizador-contaminante.

Con la finalidad de incrementar la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores obtenidos, se prepararon óxidos mixtos de $\text{MTiO}_3/\text{TiO}_2$ (M = Ni, Co) por impregnación, variando la relación en peso (5/95, 10/90, 20/80 y 40/60), para ser evaluados en las moléculas orgánicas modelo. Finalmente, a los materiales que presentaron el mejor comportamiento fotocatalítico, se les determinó el grado de mineralización mediante la técnica de Carbón Orgánico Total.

Contribuciones y Conclusiones: Todos los materiales obtenidos presentan actividad fotocatalítica en la degradación de los colorantes RhB e IC y el medicamento AS, siendo los óxidos mixtos los de mejor comportamiento fotocatalítico, presentando mayor degradación que el óxido de titanio comercial P25. Se determinó que la relación óptima de catalizador a utilizar en estas reacciones fotocatalíticas fue de 1:2 catalizador-contaminante. Por otro lado, el tamaño de partícula es un factor determinante para la eficiencia que presentaron los materiales, ya que al obtener tamaños pequeños, esto aumenta el área de contacto del semiconductor con el contaminante así como los sitios activos y, por lo tanto, se obtiene un incremento en la actividad fotocatalítica.

Dra. María Elvira Zarazúa Morín

Directora de Tesis

Dr. Daniel Sánchez Martínez

Co-Director de Tesis

“Life is like riding a bicycle, to keep your balance you must keep moving”

- *Albert Einstein*

DEDICATORIA

A mis padres: **Lic. Gerardo Ochoa** y **Sra. Laura Martínez**, por todo el amor y apoyo a lo largo de mi vida, en especial en esta etapa que fue difícil para todos, por su esfuerzo en hacer de mí una mujer de bien. Gracias por ser la luz en mi camino, los amo.

A mi hermano **Gerardo**: gracias por estar ahí siempre y mover todo mi mundo. Te quiero.

A esas personas que ya no se encuentran físicamente conmigo; en especial a mi abuela **Rosa**, por ser en todo momento mi fuente de inspiración y mi estrella. Te extrañaré siempre.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer:

A mi asesora de tesis, la **Dra. Elvira Zarazúa**, por todo su apoyo en el desarrollo de este proyecto; por compartir sus experiencias conmigo, por brindarme su confianza y por todos sus consejos y paciencia.

Al **Dr. Daniel Sánchez**, co-director de este trabajo, por todas sus recomendaciones y comentarios.

A la **Dra. Leticia Torres Guerra**, por enseñarnos el trabajo arduo y por transmitir la pasión que una persona debe sentir por lo que en verdad ama.

Al **Dr. Christian Gómez**: gracias por siempre tratar de ayudarme, de transmitirme sus conocimientos y por brindarme su amistad a lo largo de esta etapa. Le agradezco todo lo que hizo por mí.

Al resto de los miembros del cuerpo académico del Departamento de Ecomateriales y Energía: al **Dr. Isaías Juárez**, a la **Dra. Edith Luévano** y al **Dr. Oscar Ceballos**. Gracias por todas sus aportaciones, tanto profesionales como personales. Así mismo, un agradecimiento a los asistentes de investigación, la **MC. Ali Huerta**, gracias por todas tus recomendaciones y apoyo, al **MC. Omar Carrasco** y el **MC. Sergio López**, gracias muchachos por toda su ayuda.

A todos mis compañeros y amigos de la maestría: **IQ. Rodrigo Vázquez**, **Ing. Pedro Hernández**, **Ing. Nora Guillermo**, **IQ. Carlos Ramos**, **Biol. David Pecina**, **MC. Teresa Montalvo**, **MC. Jessica Torres**, **MC. Arturo Torres**, **QFB. Luis Héctor Castro** y a la **Ing. Linda Rodríguez**. Gracias por compartir esta experiencia. Así como a los compañeros de Ingeniería: a la **IQS. Rita Parás**, el **Ing. Hugo de la Rosa**, la **QBP. Rosario Ramírez** y al **Biol. Abraham Herrera**, gracias chicos por su amistad.

A todas las grandes amistades que conocí por este medio: **LQI. Samantha Peralta**, **QBP. José Ángel González**, **LQ. Wendolyne Ramírez** y **LQ. Laura Puentes**, gracias muchachos por esas convivencias y experiencias adquiridas, no saben lo mucho que significa para mí.

A mi mejor amiga, **Ing. Karla Morales**, por estar conmigo siempre y no dejarme caer nunca. Gracias por todos estos años de amistad, por ser parte de mi vida y apoyarme en todo lo que puedes y mucho más. Te quiero mucho.

A la **Arq. Mayté Mora**: gracias May por el apoyo brindado al inicio de esta etapa, por estar ahí y ser mi amiga a lo largo de estos años.

A mis amigas del alma, **Ing. Jessica González** e **Ing. Rocío Castellanos**, gracias chicas por coincidir en esta vida y mantenernos juntas a pesar de todo. Las quiero.

A mis amigas de toda la vida: **IQ. Julieta Martínez** e **IQ. Vanessa García**. Gracias por su paciencia, su apoyo y por siempre mandarme buenas vibras y buenos deseos. Las quiero mucho.

A **Ian De León**, por aparecer en el momento justo, por siempre escucharme y tener una palabra de aliento para mí, por todas tus locuras y por compartir momentos inesperados e increíbles conmigo. Gracias totales.

Al **CONACYT**, por el apoyo otorgado a través de la beca No. 633369, así como el apoyo a los proyectos UANL-PAICYT 2015, FIC-UANL-PAIFIC 2015, SEP-PROFOCIE-2014-19-MSU0011T-18 y SEP-INTEGRACIÓN DE REDES TEMÁTICAS 2015 103.5/15/14156.

Y un especial agradecimiento a los chicos de Servicio Social: **Ing. Pedro López** e **Ing. José Fernando Méndez**. Gracias por el apoyo brindado en la realización de este trabajo y por su amistad.

A todos, Gracias.

CONTENIDO

RESUMEN.....	VIII
DEDICATORIA	XVI
AGRADECIMIENTOS	XVII
LISTA DE FIGURAS.....	XXII
LISTA DE TABLAS	XXVI

<i>CAPÍTULO I</i>	<i>PÁGINA</i>
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Problemática ambiental.....	1
1.1.1 Contaminación de cuerpos de agua.....	2
1.1.1.1 Colorantes.....	3
1.1.1.2 Medicamentos.....	5
1.2 Procesos avanzados de oxidación (PAO's).....	7
1.2.1 Fotocatálisis heterogénea.....	13
1.3 Semiconductores.....	15
1.3.1 Titanatos del tipo $MTiO_3$	16
1.3.2 Titanato de níquel ($NiTiO_3$) y titanato de cobalto ($CoTiO_3$).....	18
1.3.3 Óxidos mixtos.....	22
1.4 Métodos de síntesis.....	24
1.4.1 Pechini.....	25
1.4.2 Solvotermal.....	26
1.5 Justificación del proyecto.....	27
1.6 Hipótesis.....	28
1.7 Objetivos.....	28
1.7.1 Objetivo general.....	28
1.7.2 Objetivos particulares.....	29

CAPÍTULO II

2. MÉTODO EXPERIMENTAL.....	30
2.1 Síntesis de los fotocatalizadores.....	30
2.1.1 Síntesis de NiTiO ₃ y CoTiO ₃ por el método Pechini (P).....	31
2.1.2 Síntesis de NiTiO ₃ y CoTiO ₃ por el método Solvotermal (ST).	34
2.2 Síntesis de óxidos mixtos de MTiO ₃ /TiO ₂ (donde M = Ni, Co).	37
2.2.1 Síntesis de óxidos mixtos MTiO ₃ /TiO ₂ (donde M = Ni, Co) por el método de impregnación.	38
2.3 Caracterización de los semiconductores.....	40
2.3.1 Análisis térmico diferencial (DTA-TGA).....	40
2.3.2 Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR).	41
2.3.3 Difracción de Rayos-X (DRX) en polvos.	42
2.3.3.1 Determinación de tamaño de cristalito.	43
2.3.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB).	44
2.3.5 Espectroscopía de UV-vis (Eg).....	45
2.3.6 Fisorción de nitrógeno (método BET).	47
2.4 Evaluación de la degradación fotocatalítica.....	47
2.5 Determinación del tiempo de vida media (t ^{1/2}) y constantes de velocidad (k').	50
2.6 Determinación del grado de mineralización por análisis de Carbón Orgánico Total (COT).	52
2.7 Distribución de tamaño de partícula.....	53
2.8 Potencial Z (PZ).....	54
2.9 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	55

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	57
3.1 Caracterización de los titanatos MTiO ₃ (M = Ni, Co) obtenidos por el método Pechini (P).....	58
3.2 Caracterización de los titanatos MTiO ₃ (M = Ni, Co) obtenidos por el método Solvotermal (ST).	74
3.3 Caracterización de los óxidos mixtos MTiO ₃ /TiO ₂ (donde M = Ni, Co) obtenidos por impregnación.....	83
3.3.1 Caracterización de los fotocatalizadores NiTiO ₃ P/TiO ₂ y CoTiO ₃ P/TiO ₂	84

3.3.2 Caracterización de los fotocatalizadores NiTiO ₃ ST/TiO ₂ y CoTiO ₃ ST/TiO ₂ ...	91
3.4 Pruebas de degradación fotocatalítica.....	96
3.4.1 Rodamina B (RhB).....	96
3.4.1.1 Degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz visible utilizando el NiTiO ₃ y CoTiO ₃ obtenidos por el método de Pechini (P) y Solvotermal (ST).....	96
3.4.1.2 Degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz visible utilizando los óxidos mixtos de NiTiO ₃ P/TiO ₂ , CoTiO ₃ P/TiO ₂ , NiTiO ₃ ST/TiO ₂ y CoTiO ₃ ST/TiO ₂	98
3.4.1.3 Espectro de UV-Vis y mecanismo de reacción.....	104
3.4.1.4 Cálculos cinéticos y determinación de carbón orgánico total.....	107
3.4.2 Índigo carmín (IC).....	109
3.4.3 Ácido salicílico (AS).....	111
3.5 Distribución de tamaño de partícula.....	115
3.6 Potencial Zeta (PZ).....	117
3.7 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).....	118

CAPÍTULO IV

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	120
4.1 Conclusiones.....	120
4.2 Recomendaciones.....	121

CAPÍTULO V

5. REFERENCIAS.....	122
---------------------	-----

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Fig. 1.1 Agua afectada por contaminantes emergentes.....	3
Fig. 1.2 Estructura molecular del colorante Rodamina B.	5
Fig. 1.3 Estructura molecular del colorante índico carmín.	5
Fig. 1.4 Estructura molecular del fármaco ácido salicílico.....	6
Fig. 1.5 Clasificación de los procesos avanzados de oxidación.....	9
Fig. 1.6 Esquema del proceso fotocatalítico	14
Fig. 1.7 Estructura de bandas de diferentes titanatos.....	17
Fig. 1.8 Estructura cristalina tipo ilmenita	18
Fig. 2.1 Diagrama general de la experimentación.....	30
Fig. 2.2 Esquema de la síntesis de los titanatos por el método Pechini.....	33
Fig. 2.3 Esquema de la síntesis de los titanatos por el método solvotermal.	35
Fig. 2.4 Imagen de reactor para solvotermal.	36
Fig. 2.5 Diagrama del método de impregnación utilizado para la obtención de los óxidos mixtos de $\text{NiTiO}_3/\text{TiO}_2$ y $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$	38
Fig. 2.6 Esquema del reactor fotocatalítico.....	47
Fig. 2.7 Procedimiento experimental para las pruebas fotocatalíticas.....	49
Fig. 3.1 Análisis térmico diferencial (DTA/TGA) del NiTiO_3 P.	59
Fig. 3.2 Análisis térmico diferencial (DTA/TGA) del CoTiO_3 P.	60
Fig. 3.3 Espectro de FT-IR del NiTiO_3 sintetizado por Pechini: a) Fresco, b) 300°C, c) 500°C y d) 600°C.	61
Fig. 3.4 Espectro de FTIR del CoTiO_3 sintetizado por Pechini: a) Fresco, b) 300°C, c) 500°C y d) 700°C	63

Fig. 3.5 Difractogramas del NiTiO ₃ sintetizado por Pechini: a) Fresco; b) 300°C; c) 500°C y d) 600°C	65
Fig. 3.6 Difractogramas del CoTiO ₃ sintetizado por Pechini: a) Fresco; b) 300°C; c) 500°C; d) 600°C y e) 700°C.	66
Fig. 3.7 Micrografías del NiTiO ₃ obtenido vía Pechini: a) y b) Material fresco; c) y d) calcinado a 600°C-2h.	68
Fig. 3.8 Micrografías del CoTiO ₃ obtenido vía Pechini: a) y b) Material fresco; c) y d) calcinado a 700°C-2h.	69
Fig. 3.9 Isotermas de adsorción-desorción de los titanatos sintetizados por Pechini: a) NiTiO ₃ y b) CoTiO ₃	72
Fig. 3.10 Espectros de absorción UV-Vis del a) NiTiO ₃ y b) CoTiO ₃ obtenidos vía Pechini.....	73
Fig. 3.11 Difractogramas del NiTiO ₃ sintetizado por Solvotermal: a) Fresco; b) 500°C y c) 600°C.....	75
Fig. 3.12 Difractogramas del CoTiO ₃ sintetizado por Solvotermal: a) Fresco; b) 500°C y c) 700°C.....	76
Fig. 3.13 Micrografías del NiTiO ₃ obtenido vía Solvotermal: a) y b) Material fresco; c) y d) calcinado a 600°C-2h.	78
Fig. 3.14 Micrografías del CoTiO ₃ obtenido vía Solvotermal: a) y b) Material fresco; c) y d) calcinado a 700°C-2h.	79
Fig. 3.15 Isotermas de adsorción-desorción de los titanatos sintetizados por Solvotermal: a) NiTiO ₃ y b) CoTiO ₃	82
Fig. 3.16 Espectros de absorción UV-Vis del: a) NiTiO ₃ y b) CoTiO ₃ obtenidos vía Solvotermal.....	83
Fig. 3.17 Difractogramas de los óxidos mixtos de níquel, obtenidos por el método impregnación, preparados con NiTiO ₃ P y TiO ₂ SG (NiTiO ₃ P/TiO ₂).....	85

Fig. 3.18	Difractogramas de los óxidos mixtos de cobalto, obtenidos por el método impregnación, preparados con CoTiO_3 P y TiO_2 SG ($\text{CoTiO}_3\text{P}/\text{TiO}_2$).	86
Fig. 3.19	Micrografías de los óxidos mixtos de níquel ($\text{NiTiO}_3\text{P}/\text{TiO}_2$):a) NT5P; b) NT10P; c) NT20P y d) NT40P	87
Fig. 3.20	Micrografías de los óxidos mixtos de cobalto ($\text{CoTiO}_3\text{P}/\text{TiO}_2$): a) CT5P; b) CT10P; c) CT20P y d) CT40P	88
Fig. 3.22	Espectro de absorción de UV-Vis de los óxidos mixtos $\text{CoTiO}_3\text{P}/\text{TiO}_2$ obtenidos por el método impregnación.	90
Fig. 3.21	Espectro de absorción de UV-Vis de los óxidos mixtos $\text{NiTiO}_3\text{P}/\text{TiO}_2$ obtenidos por el método impregnación.	90
Fig. 3.23	Difractogramas de los óxidos mixtos de níquel, obtenidos por el método impregnación, preparados con NiTiO_3 ST y TiO_2 SG ($\text{NiTiO}_3\text{ST}/\text{TiO}_2$).....	92
Fig. 3.24	Difractogramas de los óxidos mixtos de cobalto, obtenidos por el método impregnación, preparados con CoTiO_3 ST y TiO_2 SG ($\text{CoTiO}_3\text{ST}/\text{TiO}_2$).	93
Fig. 3.25	Micrografías de los óxidos mixtos níquel y cobalto ($\text{NiTiO}_3\text{ST}/\text{TiO}_2$ y $\text{CoTiO}_3\text{ST}/\text{TiO}_2$): a) NT5ST; b) NT40ST; c) CT5ST y d) CT40ST.....	94
Fig. 3.26	Espectro de absorción de UV-Vis de los óxidos mixtos $\text{NiTiO}_3\text{ST}/\text{TiO}_2$ obtenidos por el método impregnación	96
Fig. 3.27	Espectro de absorción de UV-Vis de los óxidos mixtos $\text{CoTiO}_3\text{ST}/\text{TiO}_2$ obtenidos por el método impregnación.	96
Fig. 3.28	Fotodegradación del colorante RhB a 5 ppm utilizando como fotocatalizadores el NiTiO_3 P, CoTiO_3 P, NiTiO_3 ST y CoTiO_3 ST.	97
Fig. 3.29	Fotodegradación del colorante RhB a 5 ppm utilizando los óxidos mixtos de níquel y cobalto: a) $\text{NiTiO}_3\text{P}/\text{TiO}_2$ y b) $\text{CoTiO}_3\text{P}/\text{TiO}_2$	99
Fig. 3.30	Fotodegradación del colorante RhB a 5 ppm utilizando los óxidos mixtos de níquel y cobalto: NT5ST, NT40ST, CT5ST y CT40ST.	100

Fig. 3.31	Fotodegradación del colorante RhB a 5 ppm utilizando los óxidos mixtos con mayor actividad fotocatalítica: NT5P, NT5ST, CT5P y CT5ST.....	103
Fig. 3.32	Espectro UV-Vis del colorante RhB utilizando el óxido mixto NT5ST obtenido por el método de impregnación irradiado con luz solar simulada.	104
Fig. 3.33	Subproductos intermediarios del proceso de fotodegradación del colorante RhB: a) de-etilación; b) ataque directo al anillo aromático.[ref]	106
Fig. 3.34	Porcentaje de degradación y de mineralización del colorante RhB utilizando los óxidos mixtos NT5ST y CT5ST.	109
Fig. 3.35	Fotodegradación del colorante IC a 30 pmm utilizando los óxidos mixtos con mayor actividad fotocatalítica: NT5P, NT5ST, CT5P y CT5ST.....	110
Fig. 3.36	Fotodegradación del medicamento AS a 30 pmm utilizando los óxidos mixtos con mayor actividad fotocatalítica: NT5P, NT5ST, CT5P y CT5ST.	112
Fig. 3.37	Porcentaje de degradación y de mineralización del medicamento AS utilizando el óxido mixto NT5ST.....	114
Fig. 3.38	Porcentajes de degradación de las tres moléculas orgánicas modelo: RhB, IC y AS utilizando el mejor fotocatalizador vs el óxido de titanio comercial (P25).....	115
Fig. 3.39	Distribución de tamaño de partícula de los semiconductores: a)TiO ₂ SG y b) NiTiO ₃ ST.	116
Fig. 3.40	Potencial Zeta vs pH de los fotocatalizadores: NiTiO ₃ ST y TiO ₂ SG.....	117
Fig. 3.41	Diagrama de bandas del NiTiO ₃ ST y TiO ₂ SG.	118

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 1.1 Potenciales de reducción-oxidación de diferentes agentes oxidantes.....	10
Tabla 2.1 Reactivos utilizados para la síntesis de los titanatos por el método Pechini y Solvotermal.....	31
Tabla 2.2 Fotocatalizadores preparados por el método impregnación.....	37
Tabla 3.1 Valores obtenidos del análisis de EDS del NiTiO ₃ obtenido por el método Pechini.....	70
Tabla 3.2 Valores obtenidos del análisis de EDS del CoTiO ₃ obtenido por el método Pechini.....	71
Tabla 3.3 Valores de tamaño de poro y área superficial de los titanatos obtenidos vía Pechini.....	72
Tabla 3.4 Valores obtenidos del análisis de EDS del NiTiO ₃ obtenido por el método Solvotermal.....	80
Tabla 3.5 Valores obtenidos del análisis de EDS del CoTiO ₃ obtenido por el método Solvotermal.....	80
Tabla 3.6 Valores de tamaño de poro y área superficial de los titanatos obtenidos va Solvotermal.....	81
Tabla 3.7 Área superficial de los óxidos mixtos NiTiO ₃ P/TiO ₂ y CoTiO ₃ P/TiO ₂ preparados por el método de impregnación.....	89
Tabla 3.8 Área superficial de los óxidos mixtos NiTiO ₃ ST/TiO ₂ y CoTiO ₃ ST/TiO ₂ preparados por el método de impregnación.....	95
Tabla 3.9 Resumen de resultados de la degradación del colorante RhB bajo irradiación de luz solar simulada utilizando los titanatos puros así como sus óxidos mixtos.....	102
Tabla 3.10 Parámetros cinéticos para la degradación de la RhB bajo irradiación de luz solar simulada utilizando los titanatos de níquel y cobalto puros así como sus óxidos mixtos.....	107
Tabla 3.11 Porcentajes de degradación de los fotocatalizadores empleados en la degradación del medicamento AS a 30 ppm.....	113

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Problemática ambiental.

Uno de los retos que enfrenta el mundo hoy en día es lo relacionado con el medio ambiente y de manera especial, con a la contaminación ambiental, la que en las últimas décadas ha sido objeto de innumerables estudios, tratando de proponer estrategias que logren remediar o mitigar dicha contaminación [1]. Dentro de los factores que han influido en el incremento de la contaminación ambiental se pueden mencionar las emisiones atmosféricas, cuyas fuentes contaminantes en gran medida son: el parque vehicular, las empresas y el incremento poblacional; entre otras causas, [2] provocando un aumento considerable del porcentaje de dióxido de carbono en la atmósfera. Otros contaminantes existentes son los pesticidas y los herbicidas que se utilizan en la agricultura y afectan de manera directa al suelo [3-4].

Por otro lado, de manera alarmante se ha presentado en diversos ámbitos de la sociedad, tanto en México como en otros países industrializados y tercermundistas, un incremento considerable en la contaminación del agua [5] trayendo esto como consecuencia diversos tipos de enfermedades, pues los cuerpos de agua han tenido serias afectaciones provocadas muchas veces por las descargas de contaminantes provenientes de diversas industrias, como la industria petrolera, la química y la industria textil, entre otras [5-6].

1.1.1 Contaminación de cuerpos de agua.

Una de las causas que afectan de manera directa la calidad de vida de los seres vivos es la contaminación presente en los cuerpos de agua, por lo que el cuidado y la protección de este recurso natural es uno de los retos ambientales más importantes que se presenta en los últimos años [7].

A pesar de las investigaciones realizadas en las últimas décadas para tratar de erradicar dicho problema, existe un incremento en el número de reportes realizados donde se hace hincapié en la presencia de ciertos contaminantes orgánicos en los cuerpos de agua; como pesticidas, fármacos, colorantes, etc. (Figura 1.1) que por sus bajas concentraciones no habían sido objeto de estudio [8]. Estos contaminantes se conocen como contaminantes emergentes y reciben este nombre debido a que eran previamente desconocidos o no reconocidos como tales. Su presencia en el medio ambiente no es actual, pero las posibles consecuencias de la misma han despertado un gran interés en la comunidad científica, ya que estas sustancias podrían tener consecuencias negativas en la salud de los seres vivos. Watkinson y col. [9] reportaron la presencia de alguno de estos fármacos en el agua potable, como ibuprofeno, diclofenaco y el ácido clofíbrico, que van desde los 0.01 hasta 14.5 microgramo/litro. No obstante, de estos contaminantes emergentes se conoce poco en cuanto a su presencia, su impacto y su tratamiento, dado a que han sido poco estudiados.

Dentro de estos contaminantes llamados emergentes, los que más han llamado la atención son los colorantes y los medicamentos; ya que, en el caso de los colorantes, la contaminación causada por ellos en su gran mayoría se debe a las altas descargas realizadas por las industrias textiles, dado que éstas hacen uso de alrededor de un 80% de los 10,000 colorantes sintéticos que se conocen; además, entre un 15 y un 20% del agua que se utiliza en el proceso de fijación de las telas se descarga a los cuerpos de agua sin tener un tratamiento previo [10].



Fig. 1.1 Agua afectada por contaminantes emergentes.

1.1.1.1 Colorantes.

Algunos compuestos orgánicos que se encuentran presentes en los cuerpos de agua y que son responsables de una alta contaminación son los colorantes.

Comercialmente existen más de 10,000 colorantes [11] en cuya fabricación se utilizan grandes cantidades de agua. Generalmente, los colorantes se clasifican de acuerdo con el tipo de grupo funcional que

contienen o su función. Con base en esas categorías, éstos pueden ser: antraquinónicos, ftalocianicos, tiamínicos, indigoides, compuestos azo y xantános [12]. Dada su naturaleza, algunas moléculas son difíciles de degradar, debido a la resistencia a la luz, al calor y a productos químicos [13-14], por lo que su descomposición conduce a un compuesto aromático más nocivo o tóxico, lo que puede llevar a un efecto crónico. Además, es mucho más complicado eliminarlos mediante los procesos de tratamiento convencionales, como la filtración, o procesos físico-químicos y/o biológicos.

Dentro de los colorantes se puede mencionar la Rodamina B (RhB) (ver figura 1.2), que es un colorante común en la familia de trifenilmetano, que contiene cuatro grupos N-etilo en cualquiera de los lados del anillo xanteno [15]. La Rodamina B es utilizada como un tinte trazador dentro del agua, para determinar el transporte y el flujo de agua, porque presenta propiedades fluorescentes.

Por otro lado, el Índigo Carmín (IC) es uno de los colorantes más antiguos y de los más utilizados (figura 1.3). Su principal aplicación industrial es el teñido de ropa, específicamente la mezclilla [16]. También ha sido utilizado como indicador en la química analítica y en la microscopía dentro de la rama biológica [17].

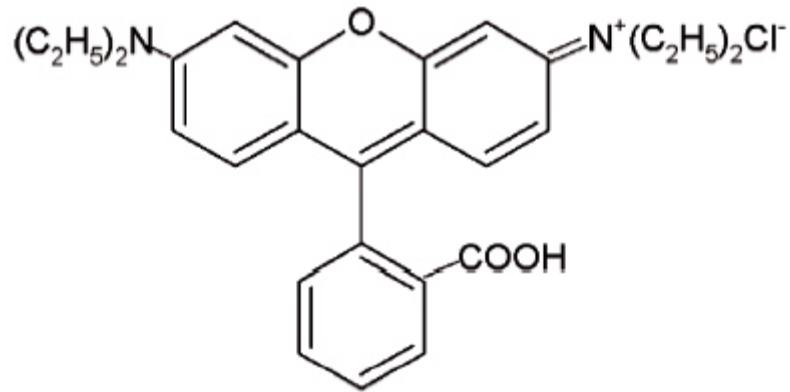


Fig. 1.2 Estructura molecular del colorante Rodamina B [15].

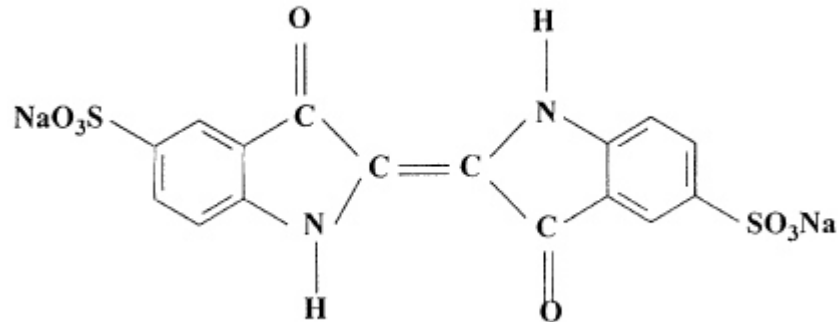


Fig. 1.3 Estructura molecular del colorante índico carmín [16].

1.1.1.2 Medicamentos.

Por otro lado, los productos farmacéuticos se usan de manera excesiva, tanto en humanos como en veterinaria y, aunque la cantidad de estos fármacos en el medio ambiente acuático es baja, su entrada continua debido a descargas de industrias farmacéuticas puede constituir un riesgo potencial para los organismos que habitan los cuerpos de agua. Por ello, en los últimos años se han considerado como un problema ambiental emergente [11].

Los fármacos están diseñados para alcanzar un efecto fisiológico en el cuerpo en concentraciones de trazas [18]; no son biodegradables, ya que están hechos para ser biológicamente persistentes, con el objetivo de mantener su actividad terapéutica en el sistema de los seres vivos, hasta cumplir su función. Parte de ellos no se aprovecha en el cuerpo y son excretados. Dado que se presentan en concentraciones relativamente bajas, como se ha mencionado con anterioridad, los sistemas de depuración de aguas no son lo suficientemente efectivos para realizar la eliminación de estos contaminantes. Uno de estos fármacos es el Ácido Salicílico (AS), un beta-hidroxiácido con propiedades antimicrobianas (ver Figura 1.4), ampliamente utilizado en dermatología por su capacidad de evitar la contaminación por bacterias y hongos [19-20], también como regulador de la oleosidad de la piel y como antiinflamatorio potencial. También se utiliza para tratar ataques cardíacos y prevenir coágulos de sangre y debido a sus amplias aplicaciones, su consumo es elevado. De manera general, la producción por año tanto de colorantes como medicamentos oscila arriba de las 700,000 toneladas [11].

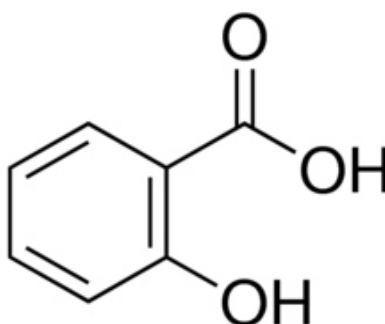


Fig. 1.4 Estructura molecular del fármaco ácido salicílico [19].

Aunado a esto, los métodos de purificación de agua convencionales, como el tratamiento primario y el secundario están limitados para llevar a cabo la eliminación de los contaminantes emergentes, debido a que éstos se presentan a manera de trazas. Por este motivo, un área que está siendo investigada con gran interés es la implementación de tecnologías eficientes que sean amigables con el medio ambiente. En este sentido, los procesos de oxidación avanzada (PAO's) entre los que se encuentra la fotocatalisis heterogénea, se presentan como una opción, ya que este proceso presenta algunas ventajas sobre las técnicas comúnmente utilizadas, como la mineralización completa del contaminante [3], el cual puede ser utilizado como un pre-tratamiento a los métodos convencionales.

1.2 Procesos avanzados de oxidación (PAO's).

Éstos son procesos basados en procedimientos fisicoquímicos que producen cambios en la estructura química de los contaminantes a tratar [20-21]. Los PAO's son tecnologías que involucran tanto la generación como el uso de especies, principalmente el radical ($\bullet\text{OH}$), el cual puede generarse mediante procesos fotoquímicos. Este radical ($\bullet\text{OH}$) es el encargado de la oxidación de las moléculas orgánicas. Los PAO's se clasifican en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos. En la figura 1.5 se presenta un listado de dichos procesos.

Una de las finalidades y ventajas de estos procesos es convertir a los contaminantes que se encuentran en los cuerpos de agua en moléculas o compuestos menos tóxicos, además de conseguir la mineralización completa de los contaminantes, llegando a tener únicamente agua (H_2O) y dióxido de carbono (CO_2). Además, éstos sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (ppb), son ideales para la disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección, pues generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada y, en muchos casos, consumen menos energía que otros métodos; por ejemplo, la incineración.

Los PAO's son especialmente útiles como pre-tratamiento de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de pos-tratamiento para efectuar una depuración del agua antes de la descarga a cuerpos receptores [22].

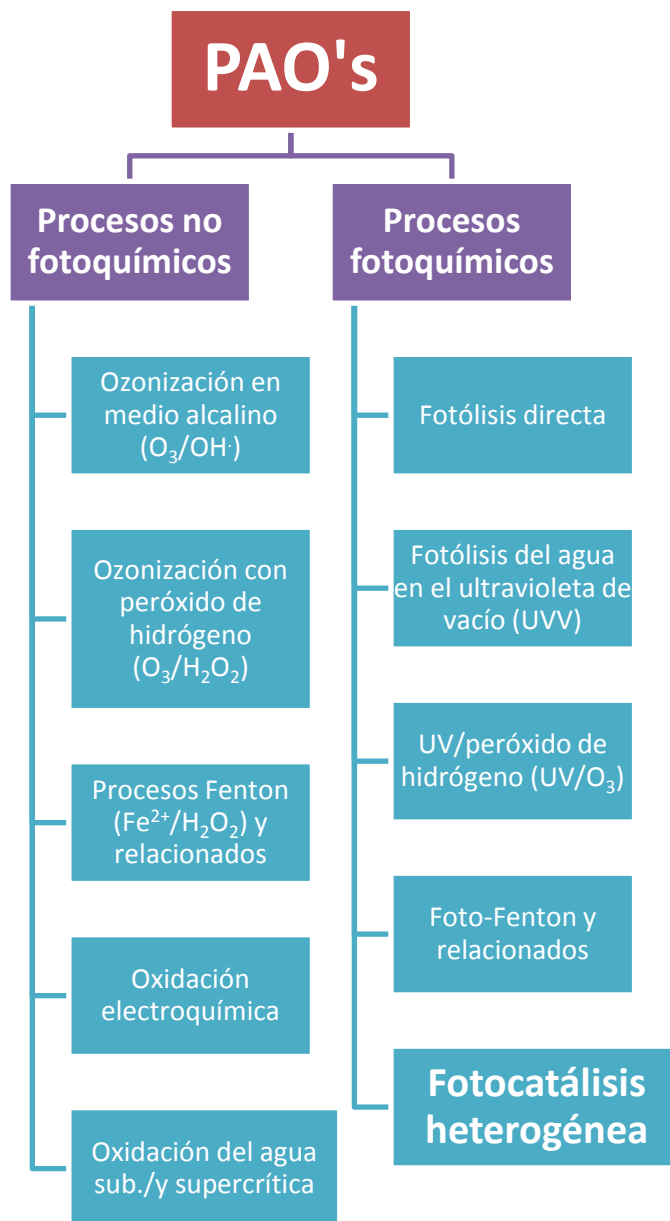


Fig. 1.5 Clasificación de los procesos avanzados de oxidación.

La eficiencia de estos procesos recae en que la velocidad de oxidación se ve incrementada debido a la participación del radical hidroxilo, ya que esta especie posee propiedades adecuadas para atacar a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que otros oxidantes, como el

ozono (O₃). En la tabla 1.1 se presentan potenciales de oxidación de diferentes especies, mostrando que, después del flúor, el •OH es el oxidante más energético.

Tabla 1.1 Potenciales de reducción-oxidación de diferentes agentes oxidantes [23].

Especie	E° (V, 25°C)
Flúor (F)	3.03
Radical hidroxilo (•OH)	2.80
Oxígeno atómico (O)	2.42
Ozono (O₃)	2.07
Peróxido de hidrógeno (H₂O₂)	1.78
Radical perhidroxilo (OOH)	1.70
Permanganato (MnO₄)	1.68
Dióxido de cloro (ClO₂)	1.57
Ácido hipocloroso (HClO)	1.49
Cloro (Cl)	1.36
Bromo (Br)	1.09
Yodo (I)	0.54

Por otro lado, el ozono se aplica industrialmente en el tratamiento de agua solo o en combinación con peróxido de hidrógeno y/o carbón activado; pero el ozono presenta la desventaja de que puede reaccionar en forma directa

con un sustrato orgánico a través de una reacción lenta y selectiva o de una reacción radicalaria, también llamada reacción por radicales libres, que se ve favorecida en medio alcalino. Esto para el caso de la ozonización térmica en medio alcalino. Para el caso del proceso de Ozono con peróxido de hidrógeno, la ozonización transforma los contaminantes en compuestos más simples y con la adición del peróxido al sistema de ozonización se produce un mejoramiento del proceso [24].

Otro proceso no fotoquímico es la reacción de Fenton, en la que se utilizan soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas, que son capaces de oxidar ácidos tartáricos y málicos, además de otros compuestos orgánicos [25]. La ventaja del método es que el Fe (II) es abundante y no es tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno, además de que no se forman compuestos clorados; sin embargo, la reacción que ocurre en el proceso es lenta. Esto es debido a que se forma el ion $\bullet\text{HO}_2$, que es menos reactivo que el $\bullet\text{OH}$, además de ser un método selectivo.

Los procesos fotoquímicos presentan ciertas ventajas en el tratamiento de aguas y efluentes, ya que estos procesos no se limitan al aprovechamiento único del radical OH. Entre ellos se encuentra la fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV) en el que se aprovecha la irradiación a longitudes de onda menores a 190 nm [26]. La técnica se usa en la degradación de contaminantes en el agua y en corriente de aire con alto contenido de humedad. Una de las desventajas de este proceso es que requiere de suministro de oxígeno, el uso de material de cuarzo y la provisión de alta potencia.

En el caso del proceso UV/O₃ se tiene que la adición de luz al proceso no fotoquímico H₂O₂/O₃ produce un aumento neto de la eficiencia. En este sentido, los procesos fotoquímicos se presentan con ciertas ventajas, en comparación con los no fotoquímicos, ya que usualmente la luz aumenta apreciablemente la velocidad de reacción de los PAO's frente a la misma tecnología, pero en ausencia de iluminación.

Dentro de estos procesos está la fotocatalisis, que hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de la luz por parte un catalizador. Existen dos tipos de fotocatalisis: la homogénea, en la que los reactivos y fotocatalizadores se encuentran en la misma fase, entre los que mayormente utilizados son el ozono y algún óxido de metal de transición, así como los sistemas de foto-fenton. Está, además, la fotocatalisis heterogénea, donde el catalizador se encuentra en una fase diferente de los reactivos. Este tipo de fotocatalisis incluye una variedad de reacciones como las oxidaciones leves o totales, la deshidrogenación, la transferencia de hidrógeno, la descontaminación de agua, así como la eliminación de contaminantes gaseosos, como lo es el CO₂.

Es por ello que la fotocatalisis se presenta como una alternativa para la descontaminación del agua.

1.2.1 Fotocatálisis heterogénea.

Esta técnica ha sido demasiado estudiada en las últimas décadas debido a la gran versatilidad en su empleo como un proceso de degradación de contaminantes.

La fotocatalisis heterogénea consiste en la destrucción de los contaminantes mediante el empleo de radiación solar o solar simulada y un material (catalizador), con el objeto de formar radicales hidroxilo, los que posteriormente tendrán un efecto oxidante sobre los contaminantes químicos en el agua (ver figura 1.6). En este proceso la oxidación tiene lugar directamente en la superficie de los materiales que se utilizan como fotocatalizadores (TiO_2 , CdS , SrTiO_3 , ZnO , Nb_2O_5) [27], siendo la radiación la fuente de energía. La fotocatalisis no sólo puede presentarse bajo la influencia de luz solar, sino que también se puede generar con luz artificial, con una ventaja adicional, utilizando una sola longitud de onda, la que excitará a los electrones del semiconductor para que inicie la reacción [28].

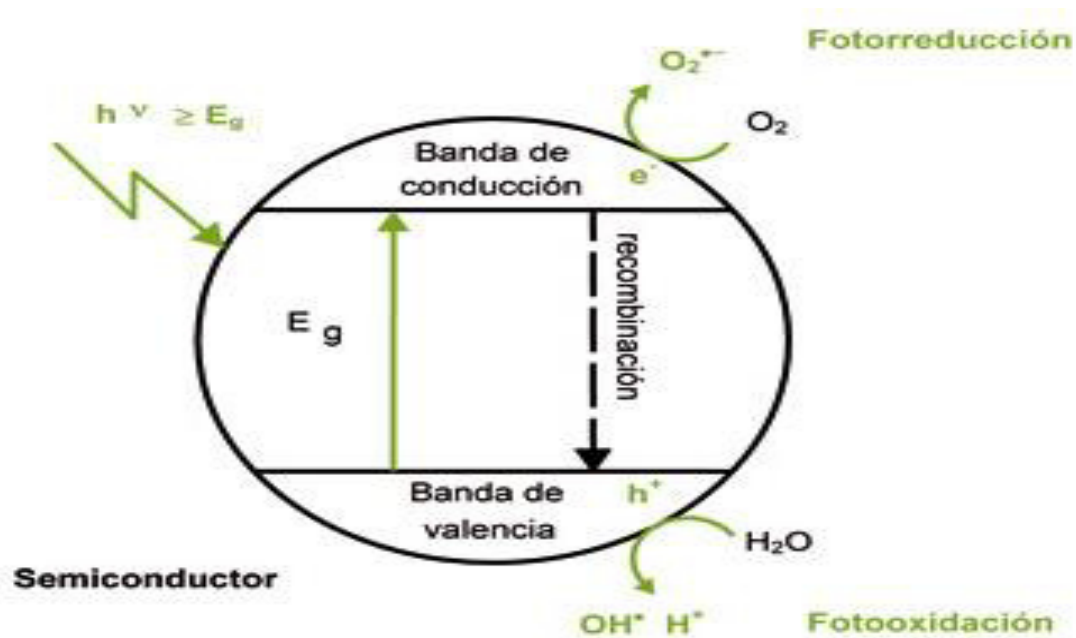


Fig. 1.6 Esquema del proceso fotocatalítico [29].

El proceso fotocatalítico inicia cuando el fotocatalizador es irradiado con una energía igual o mayor que la energía de banda prohibida (E_g) que posee el material. El ancho de banda es la separación energética que existe entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC), generando así el par hueco-electrón (h^+ y e^-), migrando los electrones de la BV a la BC, dejando en la BV un hueco con carga positiva (h^+) y en la BC los electrones con carga negativa (e^-), siendo éstos los responsables de llevar a cabo las reacciones de reducción y los huecos las reacciones de oxidación [29]. Existen diferentes factores que pueden influir en la fotocatalisis, como es el uso de cierta irradiación del espectro, el medio en el que se realice la reacción, así como los

semiconductores a utilizar, siendo estos últimos uno de los factores que más influye en la fotodegradación de los contaminantes.

1.3 Semiconductores.

Como se mencionó en la sección anterior, en el proceso fotocatalítico el semiconductor juega un papel muy importante, dentro de las propiedades que debe tener un catalizador para ser empleado en procesos fotoinducidos. Se puede mencionar: que posea una alta cristalinidad, una morfología uniforme, un ancho de banda prohibida de valores menores que 3 eV [30], para que sean activos dentro del espectro visible, así como áreas superficiales elevadas.

Existen diversos tipos de semiconductores que han sido estudiados en las últimas décadas. Entre los semiconductores más utilizados, se pueden mencionar: el TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , ZnS , [31]; también los tantalatos: NaTaO_3 , LiTaO_3 y KTaO_3 [32], así como los titanatos: BaTiO_3 , MnTiO_3 , FeTiO_3 , NiTiO_3 , CoTiO_3 [33].

De los semiconductores antes mencionados, el que ha sido objeto de mayor estudio es el TiO_2 , esto debido a que posee propiedades fisicoquímicas y ópticas ideales para su aplicación en la producción de hidrógeno y en la degradación de contaminantes orgánicos. Cabe mencionar que el TiO_2 presenta actividad fotocatalítica en la región ultravioleta, debido a que posee un valor de ancho de banda prohibida de 3.2 eV, siendo ésta una de sus desventajas [33].

Buscando obtener nuevos materiales que puedan ser activados con luz visible, que posean alta estabilidad química y bajo costo de producción, para al mismo tiempo obtener altos rendimientos en las reacciones fotocatalíticas, los titanatos con fórmula $MTiO_3$ han despertado un gran interés debido a que presentan propiedades interesantes, como lo es un ancho de banda prohibida para ser activos en la región visible del espectro.

1.3.1 Titanatos del tipo $MTiO_3$.

Los titanatos del tipo $MTiO_3$ (Ni, Pb, Fe, Co, Mn, Cu y Zn) se han estudiado como materiales inorgánicos funcionales con muchas aplicaciones, tales como electrodos para celdas de combustible de óxido sólido [34], celdas electroquímicas [35], sensores de gas [36], lubricantes sólidos y catalizadores de alto rendimiento para la oxidación completa de hidrocarburos o CO y reducción de NO_x [37], lo cual ha demostrado que tienen aplicaciones potenciales en el ámbito industrial.

Los materiales conocidos como titanatos con fórmula $MTiO_3$, en general, presentan una buena estabilidad química y un ancho de banda prohibida que oscila entre 2.1 y 2.7 eV [33-35], lo que los hace activos en la región visible del espectro electromagnético. Otra de las propiedades que se pueden mencionar de estos materiales es la posición de bandas, ya que su potencial de BV es más positivo que el potencial de oxidación del agua, tal como se muestra en la

figura 1.7; por lo que estos materiales pueden emplearse para la degradación de compuestos orgánicos u otras reacciones de fotooxidación.

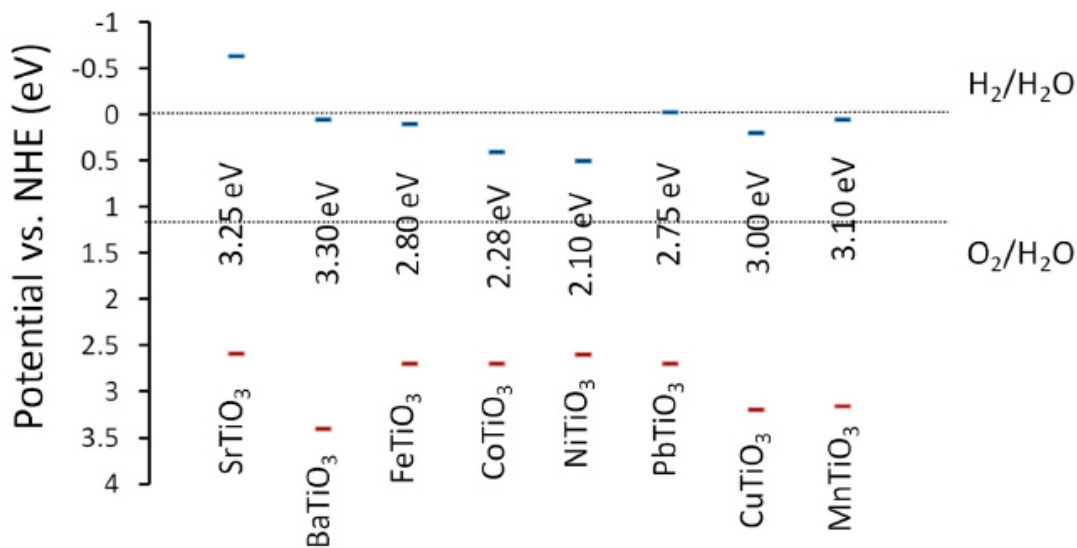


Fig. 1.7 Estructura de bandas de diferentes titanatos. [38]

Estos materiales se conocen como ilmenitas por su relación con el mineral, cuya estructura cristalina es tipo romboédrica, en el grupo espacial R-3H, como se observa en la Figura 1.8. Los titanatos con fórmula $MTiO_3$, donde $M = Fe, Co$ y Ni son isoestructurales, presentan la misma fórmula general que las perovskitas; pero, a diferencia de éstas, en las ilmenitas los iones óxido están empaquetados de forma hexagonal compacta, con el titanio (IV) y el ión metálico en dos tercios de los huecos octaédricos.

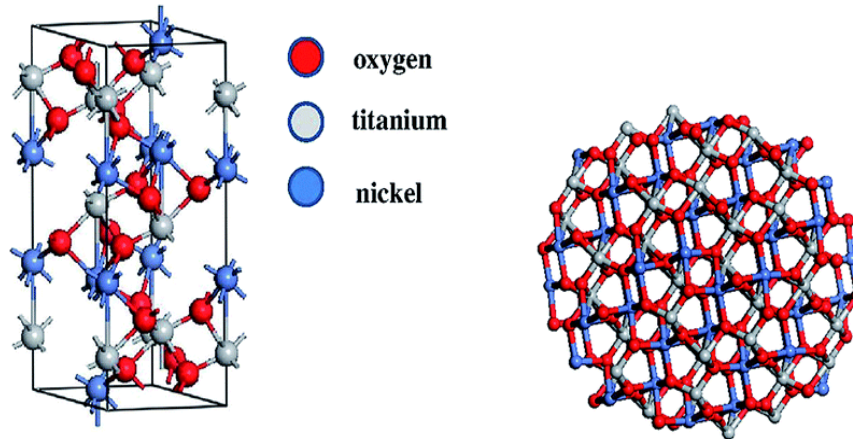


Fig. 1.8 Estructura cristalina tipo ilmenita [39].

1.3.2 Titanato de níquel (NiTiO_3) y titanato de cobalto (CoTiO_3).

Dentro de los semiconductores conocidos como ilmenitas se pueden encontrar los titanatos de Ni y Co (NiTiO_3 y CoTiO_3). Éstos presentan propiedades estructurales y fisicoquímicas ideales para ser utilizados en diversas aplicaciones, especialmente para los rectificadores de semiconductores, superconductores de alta temperatura, sensores de gas y, más recientemente, como fotocatalizadores [40].

El NiTiO_3 es un material semiconductor de tipo n, con un “band gap” de alrededor de 2.18 eV [42]. Los átomos de Ni y el de Ti presentan una coordinación octaédrica [41], de igual manera para el CoTiO_3 cambiando el ión metálico de Ni por Co.

Los titanatos de Ni y Co han sido sintetizados por diversos métodos de síntesis, como: el precursor polimérico [43], el estado sólido [39], la co-precipitación [44] y sol-gel [39]. En la mayoría de estos métodos no se ha

obtenido la fase pura del material, presentando trazas de los óxidos de níquel o cobalto respectivamente. Algunos de ellos emplean altas temperaturas y tiempos largos de reacción.

Yuan y col. [42] reportaron la síntesis del NiTiO_3 por el método de precursor polimérico modificado, utilizando diferentes tratamientos térmicos que van desde 500 a 900°C con un periodo de calcinación de 3 h. El material obtenido fue evaluado en la degradación del ácido húmico. El catalizador que mayor actividad presentó fue el calcinado a 600°C, obteniendo un 95.3% en 2.5 h de irradiación UV utilizando una lámpara de 300 W. Cabe mencionar que en ninguna de estas temperaturas se obtuvo la fase pura del material, teniendo trazas de TiO_2 y Ni_2O_3 .

Lo mismo ocurre en el caso del trabajo realizado por Ruiz-Preciado y col. [39], donde sintetizaron el NiTiO_3 por el método de sol-gel y estado sólido. El material preparado por ambos métodos fue calcinado a 1000°C y 1350°C, por un periodo de 2 h, en atmósfera de aire. Ellos reportaron que el fotocatalizador preparado por sol-gel calcinado a 1350°C presenta una mayor pureza, en comparación con el de estado sólido; pero en todos los casos se presentan trazas tanto de TiO_2 como de NiO .

Traistaru y col. [45] sintetizaron el NiTiO_3 mediante el método sol-gel, obteniendo el material con trazas de TiO_2 , en fase anatasa, a una temperatura de calcinación de 600°C por un tiempo de 3 h. En este caso la morfología presentada fue esférica, con aglomerados en la superficie, obteniendo un área

superficial de 19 m²/g. El fotocatalizador fue evaluado en la oxidación del tolueno, a diferentes temperaturas, que fueron desde los 280 hasta los 600°C. Dicho rendimiento se evaluó al determinar la cantidad de dióxido de carbono formado, obteniendo un 43% de oxidación.

Lopes y col [43] reportaron la síntesis del NiTiO₃ por el método de precursor polimérico, sometiendo al material a un tratamiento térmico a diferentes temperaturas (400 a 1000°C/2h), concluyendo que, al incrementar la temperatura el área superficial decrece e incrementa el tamaño de partícula. A mayores temperaturas obtuvieron partículas de forma esférica. Los resultados de DRX mostraron la fase ilmenita y NiO.

Por otro lado, mediante el método de coprecipitación [44] fue sintetizado el titanato de níquel utilizando como materiales de partida Ni(NO₃)₂ y TiCl₄. El material obtenido fue calcinado desde 100 a 800°C, obteniendo el NiTiO₃ a 750°C por 6 h de calcinación, con presencia de NiCO₃ y TiO₂.

En 2013 Vijayalakshmi y col. [46] sintetizaron nanopartículas de NiTiO₃ y CoTiO₃ con estructura tipo ilmenita, mediante el método químico con un tratamiento de calcinación de 600°C por 3 h. Obtuvieron morfologías de coliflor, con diámetros aproximados de entre 15 y 30 nm y analizando las muestras en el UV determinaron que las nanopartículas presentaban una baja densidad de defectos superficiales, argumentando que este método es viable para la obtención de nanopartículas para rectificadores, catalizadores y otras

aplicaciones, debido a las buenas propiedades ópticas de los nanopartículas de titanatos.

Yang y col. [47] reportan la síntesis y caracterización del fotocatalizador CoTiO_3 , obteniendo nanofibras con 220 nm de diámetro, por el método sol-gel asistido con “electrospinning”. La fase del material se presentó a 600°C , aún teniendo la presencia de óxido de cobalto (Co_3O_4) y TiO_2 . Las nanofibras fueron uniformes y continuas, teniendo con esto un beneficio para el CoTiO_3 , ya que se infiere que estas nanofibras pueden ser utilizadas en diferentes aplicaciones, como los sensores y en algunas baterías de iones litio.

En otro trabajo, sintetizaron el CoTiO_3 por el método sol-gel [48], el material se calcinó de 500 a 800°C durante 2 h. La presencia de la fase romboédrica fue corroborada por diferentes técnicas de caracterización, como DRX, obteniendo la formación de los nanocompuestos a 700°C , FTIR, donde los picos característicos de la formación de la fase del titanato de cobalto se presentaron alrededor de los 800°C y los resultados del SEM mostraron los compósitos aglomerados y un incremento en el tamaño de partícula, conforme se incrementó la temperatura de calcinación. Estos nanocompuestos del material fueron preparados a diferentes porcentajes en peso y los resultados de los espectros de FTIR arrojaron que el porcentaje de 20 era la concentración óptima para la preparación de los nanocompuestos vía sol-gel, debido a la formación de los enlaces Ti-O-Si, esto para los nanocompuestos de CoTiO_3 con arcilla.

Como se mencionó anteriormente, los semiconductores juegan un papel muy importante dentro del proceso fotocatalítico; por lo que, con la finalidad de incrementar la actividad de los mismos, se han empleado diversos métodos para modificar su estructura y lograr un mayor rendimiento del material al ser evaluados en la degradación de las moléculas problema. Entre estos métodos se pueden mencionar: el uso de co-catalizadores, el dopaje o la formación de óxidos mixtos [49], logrando con ello un aumento en el área superficial de los polvos, una reducción en el valor del “band gap” o la obtención de un cambio en la morfología del fotocatalizador, propiedades determinantes en la función de un catalizador.

1.3.3 Óxidos mixtos.

Dentro de los reportes realizados en cuanto a la obtención de óxidos mixtos, se encuentra el trabajo realizado por Kim Y. y col. [49], donde prepararon una serie de óxidos mixtos de $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$, utilizando como precursores titanato de hierro (FeTiO_3) que fue sintetizado por el método hidrotermal y TiO_2 P25 (óxido de titanio comercial de la marca Degussa). Estos óxidos fueron probados para la degradación del 2-propanol, llevando a cabo la reacción bajo luz visible, utilizando una lámpara de Xenón de 300 W y en su estudio establecieron que la composición idónea fue de 5%-95% en peso del $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$, obteniendo una degradación del 80%.

Posteriormente, Lugo G. y col. [50] prepararon óxidos mixtos de Co, Ni, Cu y Mn, soportados sobre óxido de magnesio (MgO), por el método de combustión con urea y el método sol-gel con ácido cítrico modificado. En este caso obtuvieron partículas nanométricas que oscilan entre 5 y 31 nm de diámetro para los materiales y, mencionan que el Co y el Mn presentaron cambios en los estados de oxidación. Ellos variaron los porcentajes teniendo como resultado que las nanopartículas preparadas por el método de combustión con urea presentaron valores más altos de área superficial que las preparadas por sol-gel, incrementando un valor de 20 m²/g, con este método, infiriendo este cambio de propiedad por la variación de método de síntesis. Además, los sólidos de CoMn/MgO, preparados por ambos métodos, presentaron las mismas fases cristalinas correspondientes a la estructura espinela, teniendo un tamaño de partícula de 3 a 31 nm y el SEM demostró la formación de agregados, característico de partículas muy pequeñas.

En otra investigación, Zhang y col [51] prepararon una heterounión de nanofibras de Fe₂O₃/NiTiO₃, mediante la ruta de citrato. Primero las nanofibras de Fe₂O₃ fueron sintetizadas por hidrotérmal, sometiendo la reacción a 100°C por 8 h, para posteriormente calcinar el material a 400°C durante 2 h, en atmósfera de aire. Posteriormente, para formar las partículas de la heterounión se depositó el Fe₂O₃ junto con los precursores del titanato de níquel en una solución acuosa. El material obtenido fue calcinado a 600°C durante 3 h. Realizaron variaciones en relación molar entre el Ni²⁺ y el Fe₂O₃ de 1:10, 2:10, 3:10 y 4:10 para evaluar la influencia de la cantidad del NiTiO₃ sobre la

actividad fotocatalítica en la degradación de la rodamina B, utilizando una lámpara de xenón de 300 W durante un periodo de reacción de 3 h. Observaron un incremento en la degradación de la molécula al utilizar las heterouniones, con respecto a los óxidos por sí solos, teniendo para la mejor composición $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (2:10) un porcentaje del 90.4%, contra un 55.1% y un 59% para el Fe_2O_3 y NiTiO_3 , respectivamente.

En un trabajo más reciente, Zarazúa y col. [52] prepararon una serie de fotocatalizadores del tipo $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$ mediante la técnica impregnación, variando la relación en porcentaje peso del FeTiO_3 y TiO_2 en 95, 90, 80 y 60 por ciento del TiO_2 , los cuales fueron sintetizados por sol-gel. Estos materiales presentaron mayor actividad que el P25 de Degussa en la degradación del colorante Orange G y el 4-clorofenol, bajo irradiación de luz visible. Este efecto se lo atribuyen a la formación de una heterounión en el punto de contacto existente entre las partículas del FeTiO_3 y el TiO_2 , obteniendo porcentajes de degradación entre el 48 y el 100% para las diferentes composiciones, obteniendo una mejor actividad el óxido mixto $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$ 10/90, con un porcentaje de degradación del 100% y 40% de mineralización de la molécula.

1.4 Métodos de síntesis.

Dentro de los factores que tienen gran influencia en las propiedades fotocatalíticas de los materiales, están los métodos de síntesis, entre los que se puede mencionar el estado sólido, en el que se obtienen materiales con alta pureza pero para ello se utilizan altas temperaturas y tiempos prolongados para

la obtención de los polvos. También se encuentran los métodos conocidos como métodos de química suave, como: el sol-gel, la coprecipitación, el precursor polimérico, el hidrotermal, etc., que permiten la síntesis de materiales sin el empleo de equipo costoso y utilizando temperaturas relativamente bajas. También conviene mencionar el Pechini y el hidrotermal, métodos sencillos y amigables con el medio ambiente.

1.4.1 Pechini.

El método Pechini [53] permite la formación de un quelato entre cationes metálicos, los cuales están contenidos en sales que están disueltas en una solución acuosa, con un ácido carboxílico que generalmente es ácido cítrico. Los precursores de los cationes de interés generalmente son carbonatos, hidróxidos, cloruros, acetatos o nitratos. Cuando la mezcla entra en solución con un alcohol polihidroxilado, como el etilenglicol en presencia de calor, el quelato presenta una poliesterificación formando de esta manera una resina, la cual retiene la homogeneidad a nivel atómico de los iones que se encuentran en la solución debido a la alta viscosidad.

Al calcinar la resina obtenida a temperaturas relativamente bajas, de entre 500 y 650°C, se obtienen óxidos con partículas finas y adecuada composición química, la cual se controla de forma precisa durante la reacción. La finalidad del proceso es redistribuir los cationes atómicamente, a través de la estructura polimérica [43].

1.4.2 Solvothermal.

El proceso solvothermal se puede definir como la reacción que se lleva a cabo en un recipiente (reactor) cerrado, para inducir la formación de materiales en presencia de un disolvente, a una temperatura superior a la temperatura de ebullición del disolvente, a presión autógena. Dependiendo de las condiciones experimentales de presión y temperatura, el sistema puede ser heterogéneo u homogéneo.

Originalmente se desarrollaron estos sistemas con agua (hidrotermal) [54], para la síntesis de minerales [55] para el crecimiento de los cristales [56]. Durante los últimos años, el método de solvothermal ha sido utilizado ampliamente para la síntesis de nuevos materiales [57], en especial para mejorar la cinética de los semiconductores [58], para la síntesis de nuevos polímeros [59], materiales con componentes inorgánicos y orgánicos [60] así como biológicos [61]. Una característica importante de este método es que permite el crecimiento de cristales de los materiales y esto tiene una gran aplicación industrial [62], así como la obtención de materiales para el depósito de películas delgadas [63].

Por las ventajas que estos métodos presentan, en este trabajo se decidió emplearlos como métodos de síntesis, dada la nobleza de los mismos para la obtención de los materiales deseados, además de que estos métodos son considerados métodos de química suave, debido a que se utilizan temperaturas relativamente bajas de calcinación, en comparación con el método tradicional,

además de la posibilidad de utilizar diferentes precursores para la obtención de los titanatos de níquel y cobalto, para ser evaluados en la degradación fotocatalítica de moléculas modelo, bajo irradiación de luz solar simulada.

1.5 Justificación del proyecto.

Debido a los reportes que se han presentado en las últimas décadas, acerca del incremento de contaminantes en el agua y a pesar de los métodos de purificación que se han utilizado para tratar de descontaminar los cuerpos de agua, se considera que es de vital importancia buscar otras vías de remediación, que sean efectivas y amigables con el medio ambiente, logrando obtener rendimientos alentadores en la degradación de los contaminantes actualmente presentes en el agua. En este sentido, el uso de la fotocatálisis como tecnología avanzada surge como una alternativa prometedora.

Es por esto que las recientes investigaciones están enfocadas en desarrollar nuevos materiales semiconductores, que sean activos bajo la luz visible y que, al ser irradiados, tengan la capacidad de degradar contaminantes orgánicos presentes en el agua. Especialmente, se busca que estos materiales cuenten con una eficiencia mayor que el semiconductor TiO_2 .

Con base en lo anterior, se consideró importante el empleo de NiTiO_3 y CoTiO_3 , así como la aplicación de los óxidos mixtos preparados $\text{MTiO}_3/\text{TiO}_2$

(M=Ni y Co) para evaluar sus propiedades fotocatalíticas en la degradación de diferentes moléculas orgánicas bajo irradiación de luz visible.

1.6 Hipótesis.

Empleando métodos de química suave en la síntesis de materiales con estructura tipo ilmenita, así como el uso de óxidos mixtos de níquel y cobalto junto con TiO_2 , se espera obtener un cambio en sus propiedades fisicoquímicas, provocando un incremento en la degradación de contaminantes orgánicos bajo irradiación de luz solar simulada.

1.7 Objetivos.

1.7.1 Objetivo general.

Sintetizar los titanatos de níquel y cobalto empleando como métodos de síntesis: Pechini y Solvothermal. Preparar una serie de óxidos mixtos y evaluar sus propiedades fotocatalíticas en la degradación de compuestos orgánicos, bajo irradiación de luz solar simulada.

1.7.2 Objetivos particulares.

1. Sintetizar los titanatos de níquel y cobalto por el método Pechini.
2. Sintetizar los titanatos de níquel y cobalto por el método Solvotermal.
3. Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los fotocatalizadores obtenidos por medio de diferentes técnicas analíticas como: Análisis Térmico Diferencial (DTA-TGA), Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR), Difracción de Rayos-X en polvos (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), análisis de área superficial (BET), Espectroscopía UV-vis y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).
4. Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos.
5. Preparar una serie de óxidos mixtos variando la relación $MTiO_3/TiO_2$.
6. Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los óxidos mixtos.
7. Evaluar la actividad fotocatalítica de los óxidos mixtos en medio acuoso.

CAPÍTULO II

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describen de manera detallada las condiciones bajo las cuales se obtuvieron los semiconductores: titanatos de níquel (NiTiO_3) y de cobalto (CoTiO_3), empleando como métodos de síntesis Pechini y Solvotermal, así como la preparación de una serie de óxidos mixtos de fórmula ($\text{MTiO}_3/\text{TiO}_2$) donde $M = \text{Ni}$ y Co , obtenidos por el método de impregnación. Además, se describen las diferentes técnicas empleadas en la caracterización de los materiales objeto de estudio y las condiciones bajo las cuales fueron evaluadas sus propiedades fotocatalíticas. En la Fig. 2.1 se muestra, de manera esquemática, el procedimiento del método experimental empleado en este trabajo de investigación.

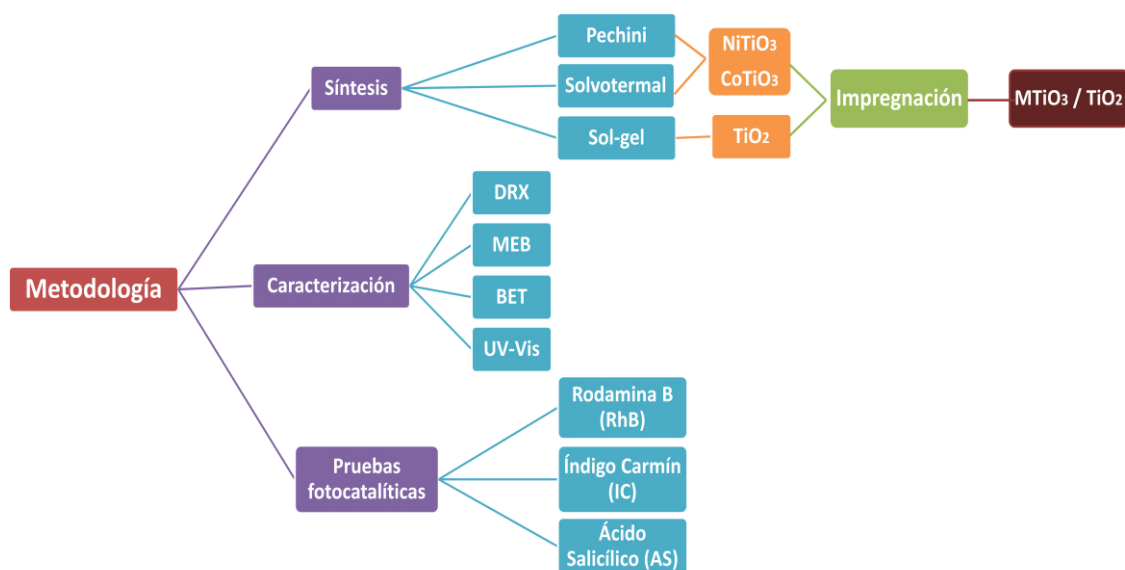


Fig. 2.1 Diagrama general de la experimentación.

2.1 Síntesis de los fotocatalizadores.

Los titanatos de níquel (NiTiO_3) y cobalto (CoTiO_3) se obtuvieron mediante dos métodos de síntesis: Pechini y Solvotermal. En la tabla 2.1 se presentan los precursores empleados en la preparación de los materiales.

Tabla 2.1 Reactivos utilizados para la síntesis de los titanatos por el método Pechini y Solvotermal.

REACTIVO	FÓRMULA	CAS	GRADO DE PUREZA	MARCA
Acetato de níquel tetrahidratado (II)	$\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6018-89-9	98%	Sigma-Aldrich
Acetilacetato de cobalto (II)	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	14024-48-7	97%	Sigma-Aldrich
Butóxido de titanio (IV)	$\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$	5593-70-4	97%	Sigma-Aldrich
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	77-92-9	99.5%	Sigma-Aldrich
Etilenglicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	107-21-1	99.8%	Sigma-Aldrich
Nitrato de níquel hexahidratado (II)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	13478-00-7	97%	Sigma-Aldrich
Nitrato de cobalto hexahidratado (II)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10026-22-9	>98%	Sigma-Aldrich
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	64-17-5	99.98%	DEQ
Agua	H_2O	---	DI	IIC

2.1.1 Síntesis de NiTiO_3 y CoTiO_3 por el método Pechini (P).

La síntesis del titanato de níquel (NiTiO_3), se llevó a cabo siguiendo los pasos de la figura 2.2. Primeramente, en un vaso de precipitado, se colocaron 1.68 g de acetato de níquel ($\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), en seguida se añadieron 20 ml de agua desionizada (DI). Ésta solución se colocó en una plancha de calentamiento y se mantuvo en agitación magnética continua, hasta la

disolución total del acetato de níquel (solución 1). El líquido obtenido fue de color verde; por otro lado, en un vaso de precipitado se colocaron 20 ml de etanol, en seguida se añadieron 2.2 ml de butóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$) (solución 2) manteniéndose en agitación constante durante 5 a 10 minutos en una plancha eléctrica. La reacción se mantuvo a temperatura ambiente.

Pasado ese tiempo, la solución 2 fue adicionada lentamente a la solución 1, manteniendo la agitación hasta obtener una mezcla homogénea de color verde menta, con una consistencia ligeramente viscosa. Se continuó la agitación durante 10 minutos; transcurrido este tiempo se elevó la temperatura de la mezcla a 40°C , manteniendo la agitación a 500 rpm. Una vez alcanzada la temperatura se adicionaron 1.61 g de ácido cítrico, el cual actuó como agente quelante en la solución. Al termino de la adición del ácido cítrico, se continuó bajo agitación por un periodo de 10 minutos. Posteriormente se adicionan 0.6 ml de etilenglicol, manteniendo la agitación y, por último, se incrementó la temperatura a 60°C , manteniendo la solución bajo estas condiciones hasta secar por completo.

El material seco obtenido presentó una apariencia tipo resina, la cual fue colocada en un mortero de agata para molerlo. El polvo resultante fue sometido a diferentes tratamientos térmicos de 300 a 600°C durante 2 h, utilizando una rampa de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, obteniendo así la fase pura del fotocatalizador. Una vez calcinado, se procedió a su caracterización.

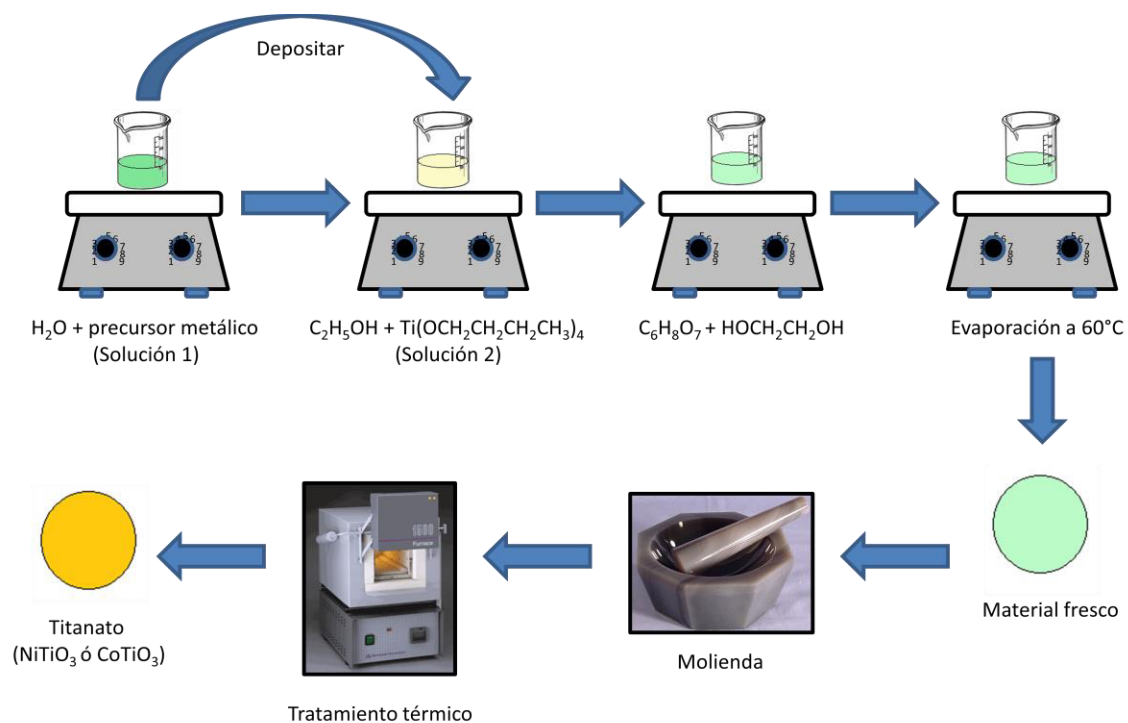


Fig. 2.2 Esquema de la síntesis de los titanatos por el método Pechini.

Para la síntesis del titanato de cobalto (CoTiO₃) se utilizó el mismo procedimiento, empleando como precursor de cobalto el acetilacetonato de cobalto (Co(C₅H₇O₂)₂), del que se utilizaron 1.6594 g. La calcinación del polvo resultante se llevó a cabo a diferentes tratamientos térmicos, desde 300 a 700°C, durante 2 h, con una rampa de calentamiento de 1°C/min y de igual manera, una vez obtenido el polvo calcinado, se procedió a su respectiva caracterización.

2.1.2 Síntesis de NiTiO₃ y CoTiO₃ por el método Solvotermal (ST).

La reacción por este método se llevó a cabo en dos pasos. Primeramente se prepararon los precursores de los titanatos de níquel y cobalto, tal como se muestra en la figura 2.3.

En una plancha de agitación se colocó un vaso de precipitado con 20 ml de etanol. En seguida se adicionaron lentamente 1.8812 g de nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), manteniéndose en agitación hasta la disolución total del sólido, dando como resultado un líquido cristalino de color verde (solución 1).

Por otra parte, en un vaso de precipitado se colocaron 20 ml de etanol y se puso bajo agitación magnética. En seguida se adicionaron 2.2 ml de butóxido de titanio, manteniendo la agitación hasta obtener una solución cristalina de tonalidad beige (solución 2).

Una vez disueltas ambas soluciones, la solución 1, de tonalidad verde, se adicionó lentamente al vaso de la solución 2, permaneciendo en agitación constante por 5 minutos, obteniendo una mezcla de color verde cristalino. La reacción se realizó a temperatura ambiente. En seguida se procedió a encender la temperatura de la plancha hasta alcanzar 40°C, para favorecer la reacción. Una vez alcanzada la temperatura indicada, se adicionaron 1.61 g de ácido cítrico, que actuó en la solución como un agente quelante, ayudando a la interacción de los precursores en la síntesis.

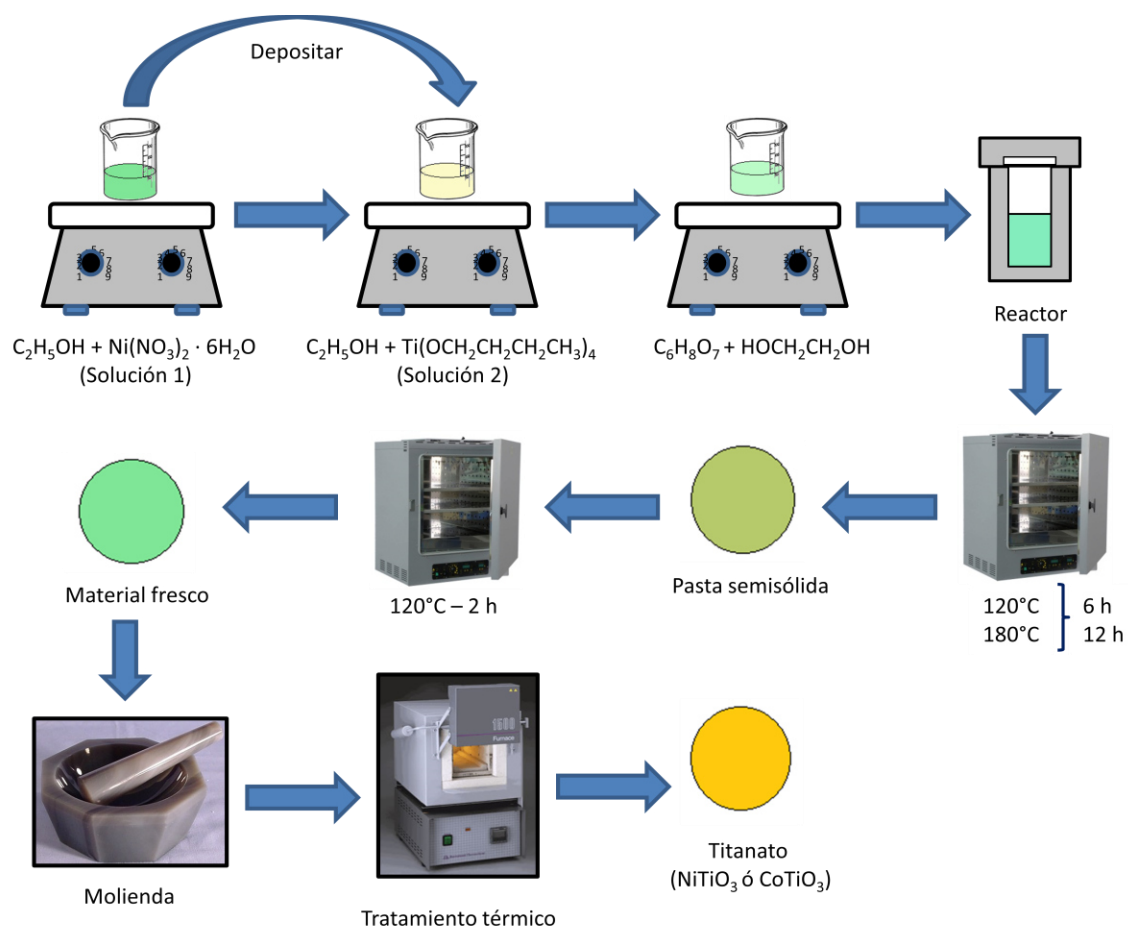


Fig. 2.3 Esquema de la síntesis de los titanatos por el método solvotermal.

Finalmente, se agregaron 0.6 ml del etilenglicol (EG) y se dejó en agitación durante 10 minutos, hasta obtener una solución completamente homogénea, de tonalidad verde cristalino. A continuación, la solución se depositó en un vaso de teflón de 65 ml, para ser llevado a reacción en un reactor de autoclave de acero inoxidable, como el que se muestra en la figura 2.4. Después de cerrar el vaso herméticamente, se procedió a colocarlo en una estufa eléctrica, variando la temperatura de reacción a 120 y 180°C y el tiempo de reacción en periodos de 6 y 12 h.

Pasado el tiempo de reacción, el reactor se retiró de la estufa y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Una vez frío, se procedió a destaparlo, obteniendo un material semisólido, que fue transferido a un vidrio de reloj, para proceder a secarlo. El secado se realizó en una estufa, en un periodo de 2 h, a una temperatura de 120°C.



Fig. 2.4 Imagen de reactor para solvotermal.

Una vez obtenida la pasta seca, se procedió a moler el material resultante en un mortero de ágata, para dar inicio al tratamiento térmico, que fue desde 300 a 600°C, en un periodo de 2 h. Posteriormente se realizó la caracterización del fotocatalizador.

El mismo procedimiento se utilizó para la síntesis del titanato de cobalto (CoTiO_3). En este caso se empleó como precursor del cobalto 1.88 g de nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). La solución acuosa obtenida es de color magenta. La temperatura de calcinación fue desde 300 a 700°C durante 2 h.

2.2 Síntesis de óxidos mixtos de $\text{MTiO}_3/\text{TiO}_2$ (donde $\text{M} = \text{Ni, Co}$).

Se estudió una serie de óxidos mixtos variando la relación titanato/óxido de titanio. En la tabla 2.2 se muestran los diferentes materiales obtenidos mediante el método de impregnación, donde las letras NT fueron designadas para referirse al NiTiO_3 y CT para el CoTiO_3 . Para hacer mención al método de síntesis de obtención de los titanatos, la letra P es para el método Pechini y ST para Solvotermal y los números presentados en las claves hacen referencia a la cantidad del titanato en por ciento peso del óxido mixto.

Tabla 2.2 *Fotocatalizadores preparados por el método impregnación.*

CLAVE DEL FOTOCATALIZADOR	% TITANATO (NiTiO_3 o CoTiO_3)	% TiO_2
NT5P	5	95
NT10P	10	90
NT20P	20	80
NT40P	40	60
CT5P	5	95
CT10P	10	90
CT20P	20	80
CT40P	40	60
NT5ST	5	95
NT40ST	40	60
CT5ST	5	95
CT40ST	40	60

2.2.1 Síntesis de óxidos mixtos $\text{MTiO}_3/\text{TiO}_2$ (donde $M = \text{Ni}, \text{Co}$) por el método de impregnación.

Para la síntesis de los óxidos mixtos $\text{NiTiO}_3/\text{TiO}_2$ y $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$ se utilizaron como precursores los titanatos de níquel y cobalto, sintetizados previamente por los métodos de Pechini y Solvotermal, así como el TiO_2 preparado por el método Sol-gel (SG). El método empleado en la obtención de estos fotocatalizadores mixtos fue el de impregnación, siguiendo el procedimiento experimental que se muestra en el esquema de la figura 2.5.

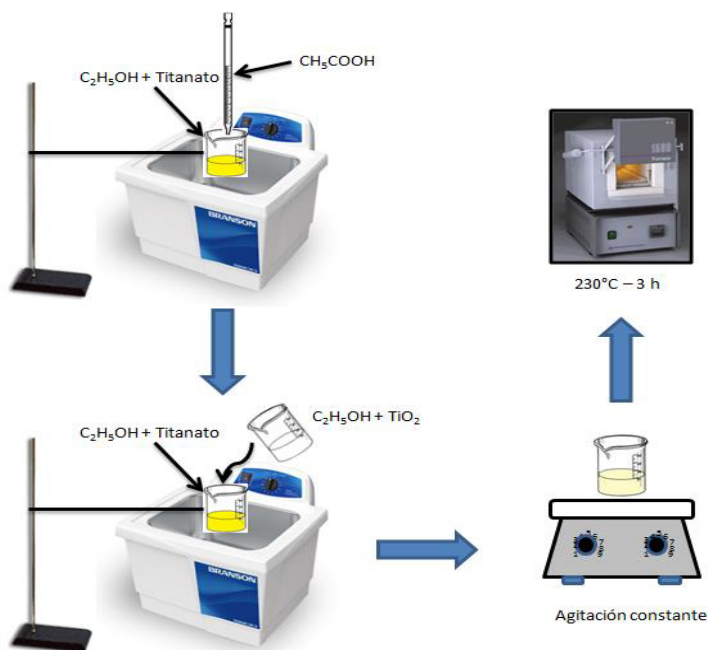


Fig. 2.5 Diagrama del método de impregnación utilizado para la obtención de los óxidos mixtos de $\text{NiTiO}_3/\text{TiO}_2$ y $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$.

Para la preparación de 1 g de material con 5% NiTiO_3 y 95% de TiO_2 , se colocaron 20 ml de etanol en un vaso de precipitado, junto con 0.05 g del titanato. El sólido suspendido en el solvente se colocó en ultrasonido y se agitó durante 15 minutos. Después se adicionaron 2.5 ml de ácido acético a la solución y se dejó en ultrasonido por otros 20 minutos. Por otra parte, en otro vaso de precipitado se hizo una mezcla de 20 ml de etanol, con 0.95 g de TiO_2 .

La mezcla de etanol y TiO_2 se agregó poco a poco al primer vaso y se mantuvo bajo agitación en el ultrasonido durante 1 h. Posteriormente, el vaso con la solución de etanol, titanato y TiO_2 se colocó en una plancha de calentamiento, a una temperatura de 70°C , con constante agitación, para eliminar los líquidos. Finalmente, el polvo obtenido fue calcinado a 230°C durante 3 h, con la finalidad de eliminar los orgánicos residuales.

El mismo procedimiento se siguió para la preparación de todos los fotocatalizadores mixtos, partiendo de los titanatos sintetizados por Pechini y Solvotermal, variando los porcentajes de titanato y TiO_2 , para cada composición deseada.

2.3 Caracterización de los semiconductores.

Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante diferentes técnicas, tales como: el análisis térmico diferencial (DTA-TGA), la espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), la difracción de rayos-X (DRX) en polvos, la microscopía electrónica de barrido (MEB), el análisis de fisisorción de nitrógeno (Método BET) y la espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis).

2.3.1 Análisis térmico diferencial (DTA-TGA).

Para la realización de las pruebas se utilizó un analizador térmico SDTQ600 TA Instruments, teniendo como condiciones de operación 10°C por minuto, como rampa de calentamiento de 30 a 900°C, con un flujo de N₂ de 100 ml/min constante.

Esta técnica mide la diferencia de la temperatura entre un material de referencia y la muestra de interés, sometiéndolos al mismo proceso de calentamiento. Permite detectar los procesos exotérmicos y endotérmicos en el material e identificar la temperatura en la que se dan estos cambios. Además, el TGA brinda la información sobre las variantes en peso del material, en función de la temperatura aplicada [64].

2.3.2 Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR).

La técnica de espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) es útil para la caracterización de diferentes compuestos, identificando los grupos funcionales presentes en las muestras. Esta técnica es sensible a la estructura, ya que refleja las vibraciones características de los grupos de átomos, por lo que se emplea para identificar especialmente los grupos orgánicos.

La energía que procede de la radiación pasa del estado basal al excitado, lo que provoca vibraciones en la muestra y promueve el intercambio de energía entre la molécula y el haz.

Para este trabajo de investigación, se analizaron los materiales preparados (titanatos de níquel y cobalto) por diferentes rutas de síntesis, con la finalidad de determinar el proceso de la obtención de la fase deseada del fotocatalizador y confirmar que los precursores orgánicos fueran descartados mediante el equipo Thermo Electron Corporation Nicolet 380 FT-IR, irradiando la muestra (en polvo o líquida) con luz infrarroja en un intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} y operando en porcentaje de transmitancia (%T). Las condiciones de medición se llevaron a cabo mediante reflectancia atenuada total (ATR, siglas en inglés), con un número de barridos por muestra de 32, un espaciado de 1.929 cm^{-1} y una resolución de 4.

2.3.3 Difracción de Rayos-X (DRX) en polvos.

Los fotocatalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvos, con el objetivo de identificar las fases presentes en el material y con ello corroborar la pureza de la fase de interés. Esta técnica proporciona información en relación a las propiedades cristaloquímicas y estructurales del material.

Los rayos-X interaccionan con la materia a través de los electrones que la forman y que se están moviendo a velocidades mucho menores que la de la luz. Cuando la radiación electromagnética X alcanza un electrón cargado, éste se convierte en fuente de radiación electromagnética secundaria dispersada, por lo que si se incide un haz de rayos X sobre un cristal, éste choca con los átomos haciendo que los electrones que se encuentren en su trayectoria vibren con una frecuencia idéntica a la de la radiación incidente y actúan como fuentes secundarias de nuevos frentes de onda de rayos X con la misma longitud de onda y frecuencia.

La caracterización estructural de los titanatos en este trabajo se realizó por DRX, en un difractómetro BRUKER, modelo D8 ADVANCE, utilizando una radiación Cu $\kappa\alpha$ ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$), equipado con un detector Vantec de alta velocidad. El análisis se realizó depositando las muestras en polvo en un portamuestras de acrílico y las mediciones se hicieron en un intervalo 2θ de 10 a 90°, con una velocidad de barrido de 0.5°/segundo. Para la identificación de

las fases en los fotocatalizadores se empleó la base de datos JCPDS™ (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

2.3.3.1 Determinación de tamaño de cristalito.

En el análisis de tamaño de cristalito es necesario tener en cuenta que las muestras de materiales cristalinos, tales como metales, semiconductores y aislantes, no siempre están compuestos por un solo cristal, sino que generalmente están formados por un conjunto o conglomerado de pequeños cristales con diferente orientación, separados entre sí por fronteras o límites de grano. El tamaño, la cantidad y orientación de los cristales forman un grano, si los granos son grandes o pequeños, orientados o no, esto afecta las propiedades del material; por ejemplo, la fuerza y dureza de un metal o aleación van acompañados por un decrecimiento del tamaño de cristalito.

El tamaño de cristalito fue determinado mediante la ecuación de Scherrer, que establece que el tamaño de grano es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo. Este valor se calculó con los datos obtenidos de los patrones de difracción de rayos-x [65].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde:

- D: es el tamaño promedio del cristal,
- K: es una constante adimensional con valor aproximado a 1,
- λ : es la longitud de onda de rayos X,
- β : es el ancho a la altura media máxima del pico de difracción (FWHM: Full Width at Half Maximum) y,
- θ : es el ángulo de Bragg.

2.3.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de caracterización que permite conocer la morfología y el tamaño de las partículas de los materiales, así como la cuantificación de los elementos presentes. Esta técnica también permite determinar el tipo de influencia que ejerce sobre los materiales el método de síntesis, para así comprender de cierta manera el comportamiento sobre los mismos.

En este estudio, para el análisis de los materiales sintetizados, se utilizó un microscopio JEOL 6490 LV, que está equipado con varios detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y uno de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer). Éste permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en la superficie del material [66].

Las muestras se prepararon colocando una pequeña cantidad del material sobre una cinta de carbón, para posteriormente recubrirlas con oro-paladio, para obtener micrografías a diferentes magnificaciones y verificando la composición química de cada material mediante el análisis de EDS.

2.3.5 Espectroscopía de UV-vis (E_g).

La determinación de la energía de banda prohibida (E_g), que puede medirse a través de su espectro de absorción, es de vital importancia en la caracterización de las propiedades ópticas de los materiales, ya que de esta manera se determina el tipo de absorción del material dentro del espectro electromagnético a utilizar para activar los materiales, el cual puede ser dentro del espectro visible o el ultravioleta.

Los espectros de absorción se obtuvieron en un espectrofotómetro Agilent Technologies Cary Series UV-Vis-NIR, equipado con una esfera de integración para el análisis de sólidos. Para obtener los espectros se colocó el material en un portamuestras cilíndrico, con una cavidad especial para evitar la pérdida de polvo durante la medición. Un extremo del cilindro cuenta con una cara de vidrio de sílice que no absorbe la radiación del espectro UV-Vis, permitiendo que el haz interactúe con la muestra. Las mediciones de las muestras se llevaron a cabo en un barrido de 200 a 700 nm en la modalidad de absorbancia (A) [67].

Durante la interacción de la energía (haz) con la materia, ocurre el fenómeno de reflectancia difusa, que provoca la formación de haces de energía que van en todas direcciones, los cuales se dirigen a formar, mediante la esfera de integración, un solo haz. Este haz, pasa por un monocromador que se encargará de filtrar la energía. Cada haz de cada longitud de onda pasa por un detector que registra la señal, convirtiéndola en valores de absorbancia. Así se genera un barrido espectral en el intervalo de longitud de onda [68].

Una vez que se obtienen los espectros de absorbancia, se determina la longitud de onda de mayor absorbancia, extrapolando la pendiente del gráfico de absorbancia (A) con la intersección de la longitud de onda (λ), obteniendo así el E_g mediante la siguiente ecuación:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ec. (2)}$$

. Donde:

- E_g : es la energía de banda prohibida, eV,
- h : es la constante de Plank, 6.63×10^{-34} J-s,
- c : es la velocidad de la luz, 3×10^8 m/s² y,
- λ : es la longitud de onda a la que absorbe el fotocatalizador, nm.

2.3.6 Fisisorción de nitrógeno (método BET).

El área superficial de un semiconductor es una de las propiedades más importantes. El resultado de dicho análisis permite aseverar que el tamaño del área puede ser de utilidad para tener una buena velocidad de reacción, teniendo una buena actividad fotocatalítica del material.

La determinación del área superficial de los materiales se llevó a cabo mediante el método BET, que es el método mayormente empleado basándose en el principio de Brunauer Emmett Teller [69], utilizando un analizador textural NOVA 2000e de la marca Quantachrome Instruments, en el que se realizó análisis mediante la fisisorción (adsorción-desorción) de N_2 a 77 K (-196 °C), con un tiempo de desgasificación de 1 h a 300°C.

2.4 Evaluación de la degradación fotocatalítica.

Las pruebas de degradación fotocatalítica de los materiales se llevaron a cabo utilizando un reactor tipo Batch, como el que se muestra en la figura 2.6.



Fig. 2.6 Esquema del reactor fotocatalítico.

El reactor es de vidrio borosilicato y consta de dos recipientes cilíndricos. El recipiente exterior tiene una entrada y una salida para la recirculación de agua, manteniendo una temperatura aproximada de $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$. En el cilindro interior se coloca la solución que contiene el semiconductor y la sustancia orgánica a degradar.

La tapa del reactor tiene doble fondo, en el cilindro interior se colocó una solución 5M de nitrito de sodio (NaNO_3), para así bloquear la radiación UV generada por la lámpara de Xenón que en este caso es la fuente de emisión de luz, y se colocó en la parte interior de la tapa. Dicha tapa también cuenta con dos orificios por los cuales se pueden tomar las muestras. La marca de la lámpara es XENON de 35W, 6000K y 3200 Lumen.

Los semiconductores sintetizados fueron evaluados en la degradación de los colorantes Rodamina B (RhB) e Índigo carmín (IC) y del medicamento Ácido salicílico (AS). En dichas pruebas también se llevó a cabo una fotólisis, que es el efecto de la luz sobre la molécula problema. Esto para asegurarse de que los compuestos orgánicos no sufran ninguna transformación.

En las pruebas realizadas se utilizaron 180 ml de solución de los compuestos orgánicos RhB (5 ppm), IC (30 ppm) y AS (30 ppm), y la cantidad de fotocatalizador utilizada en cada prueba fue de 90 mg, teniendo así una relación 1:2 (fotocatalizador:contaminante). La reacción fotocatalítica fue durante 6 horas, para el caso de la RhB y del AS, y de 2 horas para el IC. El procedimiento de la fotocatalisis se muestra en la figura 2.7

El reactor con la solución de fotocatalizador y contaminante se colocó en una plancha con agitación constante, para mantener el material en suspensión, se conectó el sistema de recirculación de agua para mantener la temperatura de 25°C aproximadamente y se introdujo la lámpara en la cavidad de la tapa.

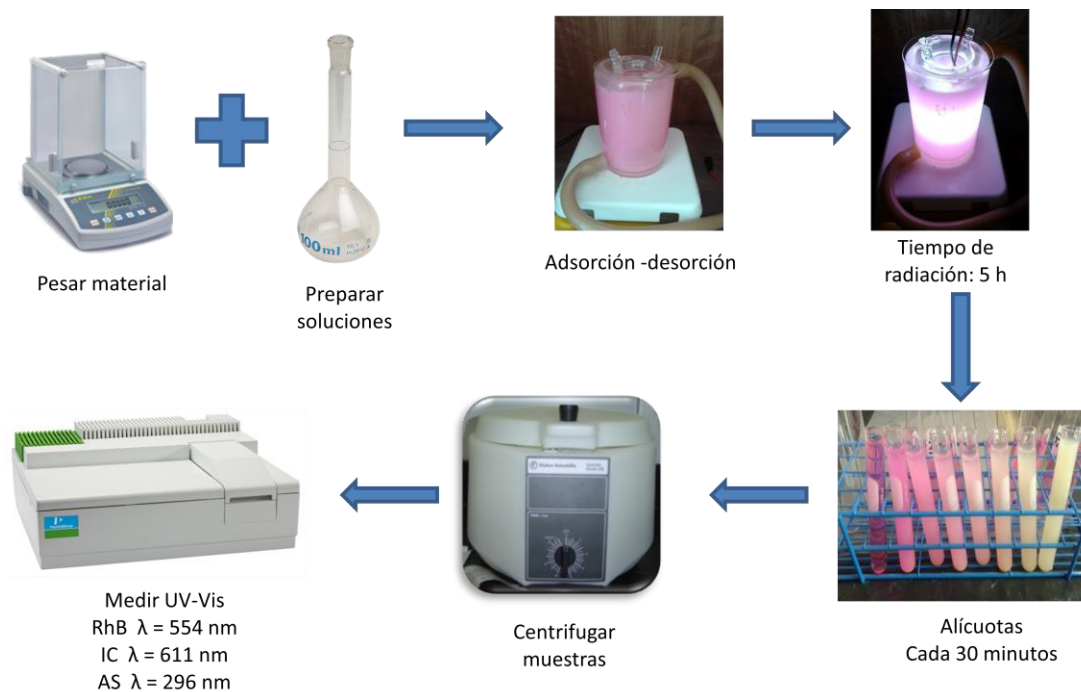


Fig. 2.7 Procedimiento experimental para las pruebas fotocatalíticas.

Primero se dejó el reactor en oscuridad, para iniciar la hora de adsorción-desorción. Después de tomar la muestra inicial, pasada la hora de oscuridad, se encendió la lámpara de xenón para continuar la prueba.

Se tomaron alícuotas de 10 ml, aproximadamente cada 30 minutos, durante las primeras 2 h de radiación. Posteriormente el muestreo se hizo cada hora, en las últimas 3 h de reacción, para las pruebas con RhB y AS. En el caso

del IC el tiempo de adsorción-desorción fue de 30 minutos, tomando posteriormente alícuotas cada 10 minutos en la primera hora de radiación, y posteriormente a los 90 y 120 minutos. Seguido a esto, las muestras fueron centrifugadas durante 30 minutos, para separar la solución acuosa del fotocatalizador. Por último, las muestras en solución se analizaron por espectroscopía de UV-Vis, a la longitud de onda de máxima absorción de los compuestos orgánicos problema.

Para obtener los espectros de absorción del compuesto orgánico se usaron dos celdas de cuarzo. En una de ellas se agregó agua desionizada, para utilizarla como blanco, en la otra se adicionó la muestra a analizar. El barrido espectral se realizó de 200 a 700 nm. El análisis se llevó a cabo en un espectrofotómetro Ultravioleta-Visible Perkin Elmer modelo Lambda 35.

2.5 Determinación del tiempo de vida media ($t^{1/2}$) y constantes de velocidad (k').

Para la evaluación de la eficiencia fotocatalítica de los materiales preparados ante los colorantes, es necesario dar tratamiento a los datos de C/C_0 vs t al aplicar el modelo de Langmuir-Hinshelwood, esto para una reacción de primer orden [70]. Con base en este modelo, se tiene que:

$$-dC/dt = k'C \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde:

- k' = es la constante de descomposición aparente
- C = es la concentración.

Al integrar la ecuación 3, se tiene:

$$\ln C = \ln C_0 - k't \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde:

- C_0 = es la concentración inicial a tiempo $t = 0$ y
- C = es la concentración a “n” tiempo $t > 0$.

Entonces, tomando como base la Ec. (4), se construye una gráfica a partir de los datos de $\ln C/C_0$ vs t y al ser la pendiente “m” igual a k' , se determina el valor de la constante de velocidad aparente de cada una de las pruebas de fotocatalisis. Finalmente, para determinar el tiempo de vida media de cada reacción realizada, se sustituye el valor de k' previamente obtenido en la Ec. (5).

$$t_{1/2} = \ln 2 / k' \quad \text{Ec. (5)}$$

2.6 Determinación del grado de mineralización por análisis de Carbón Orgánico Total (COT).

El análisis COT es una técnica empleada para la determinación de la cantidad de carbono que está presente en una muestra líquida de reacción. Esto en función de las especies orgánicas que se encuentran en una solución. En este caso, se utilizó un equipo marca Shimadzu modelo 5000^a, con el que se midió la cantidad de dióxido de carbono producido al efectuarse la oxidación de la molécula orgánica a degradar. La cuantificación del carbono permite conocer el grado de mineralización alcanzado durante la reacción de fotocatalisis.

Para el desarrollo de estas pruebas se utilizaron las muestras analizadas en el UV-Vis de las reacciones fotocatalíticas. Las condiciones de trabajo del equipo fueron de un flujo de aire de 150 ml/min, con una presión interna de 200 kPa y un volumen mínimo de 8 ml de muestra; para una buena operación, según las recomendaciones de otros investigadores.

Las muestras en solución se analizaron mediante el equipo COT. Previo a cada medición de las muestras, se lavó el equipo con agua desionizada y soluciones ácidas de HNO₃ (ácido nítrico) y H₃PO₄ (ácido fosfórico) para mantener la concentración de carbono menor que 1 ppm.

2.7 Distribución de tamaño de partícula.

El peso o el volumen neto de las partículas sólidas que entran en cada uno de los diferentes intervalos de tamaño, se indica como un porcentaje de la cantidad total de sólidos de todos los tamaños en la muestra de interés.

El tamaño de partícula puede determinarse mediante un análisis de tamizado, difusión de luz, tasa de sedimentación u otros métodos. Los datos típicamente se muestran como un gráfico de histograma, con el porcentaje menor que uno en el eje de las Y y los intervalos de tamaño en el eje de las X.

En este trabajo, para la determinación del tamaño de partícula se utilizó un Nano-Flex Microtrac 180° DLS Size, el cual cuenta con un intervalo de medida de distribución de 0.8 nm a 6.5 micras. Las muestras altamente concentradas se miden sin ninguna interferencia. La dispersión se aplica en el Nano-Flex mediante la sonda de medición flexible, y puede realizarse de varias maneras, incluso in situ, dentro del cilindro de medición [71].

El láser se enfoca a la muestra a través de una fibra óptica y una ventana de zafiro. La ventana refleja una parte de la luz láser entrante. Ambos, la reflexión láser y la luz dispersada interfieren en el diodo detector. Debido a la excelente relación señal / ruido, no hay necesidad de un costoso sistema de detección.

2.8 Potencial Z (PZ).

El potencial zeta es una propiedad de los materiales que mide el potencial electrocinético. Se denota, por lo general, con la letra griega zeta (ξ). Desde un punto de vista físico, el potencial zeta es el potencial eléctrico en la doble capa interfacial; es decir, que es el punto donde se unen la capa difusa y la de Stern. También el potencial zeta es la diferencia de potencial entre el medio de dispersión y la capa estacionaria unido a la partícula dispersada.

El potencial zeta indica el grado de repulsión entre partículas adyacentes, cargadas en una dispersión. Para las moléculas y partículas que son lo suficientemente pequeñas, un alto potencial zeta les confiere estabilidad; es decir, la solución o dispersión se resistirá a la agregación. Cuando el potencial es bajo, se tiene atracción entre las partículas, se supera la repulsión y se forman flóculos, en lugar de dispersión. Por lo tanto, los coloides de alto potencial zeta se estabilizan eléctricamente, mientras que, los coloides con bajos potenciales zeta tienden a coagular o flocular.

En este caso, se utilizó el Stabino Microtrac Particle Charge Mapping para realizar las pruebas de potencial Zeta. La parte central de este equipo es un vaso de precipitado de PTFE cilíndrico con un pistón de desplazamiento oscilante, en el cual cabe una cantidad de 1 ml a 10 ml de muestra. Una fracción de las partículas contenidas será inmovilizada en la superficie de la pared del pistón. Por movimiento ascendente y descendente del pistón por la nube de carga de la doble capa eléctrica se empuja hacia arriba y hacia abajo

de las paredes del dispositivo de medición [71]. El resultado está disponible en ambos electrodos como la zeta oscilante del streaming potencial, que es proporcional a la cantidad de carga de la partícula y el potencial zeta presente en la dispersión, respectivamente. La calibración se realiza con una solución macromolecular de cantidad de carga conocida o con una suspensión de potencial zeta conocido.

2.9 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

La espectroscopía de impedancia (EI) es una técnica no destructiva que permite caracterizar el comportamiento electroquímico de una interfase en el electrodo-electrolito. La técnica consiste en la aplicación de un voltaje al analito $V(t)$ de amplitud V_0 y una frecuencia angular $\omega = 2\pi f$, siendo f la frecuencia de la señal en Hz [72].

$$V(t) = V_0 \sin(\omega t) \quad \text{Ec. (6)}$$

La impedancia presenta una señal en función de la frecuencia a un potencial constante, como:

$$Z = V_t / I_t \quad \text{Ec. (7)}$$

Los estudios de espectroscopía de impedancia electroquímica para la obtención de las curvas de impedancia de cada uno de los materiales se llevaron a cabo empleando una celda convencional de tres electrodos, utilizando para ello un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y un

alambre de platino (Pt) como contra electrodo. Los electrodos de trabajo fueron en los que se utilizaron los materiales de interés. El nivel de potencial empleado para los materiales fue de 0.4 V a 1.2 V vs. Ag/AgCl, con una frecuencia inicial para la medición de 1,000 y 10,000 Hz a una frecuencia final de 0.1 Hz, con una amplitud de 0.01 V.

El potencial y la corriente se controlaron mediante un potencióstato/galvanostato AUTOLAB conectado a un ordenador con un software NOVA, el cual recopila todos los datos de los experimentos. El electrolito de soporte fue una solución de Na₂SO₄ al 0.5 M con un pH=7 y los experimentos fueron realizados a una temperatura de 25°C ± 3°C. Antes de realizar cada medición, la solución fue burbujeada con gas nitrógeno durante 10 minutos para desoxigenar la solución y así evitar posibles interferencias en la medición realizada.

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de los titanatos de níquel y cobalto sintetizados por los métodos de Pechini y Solvotermal, así como una serie de óxidos mixtos obtenidos mediante el método de impregnación, variando la relación $\text{MTiO}_3/\text{TiO}_2$, utilizando diversas técnicas de caracterización tales como: análisis térmico diferencial (DTA-TGA), espectroscopía de infrarrojo (FTIR), difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis de fisisorción de nitrógeno (BET) y espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis) con la finalidad de determinar las características estructurales, morfológicas y fisicoquímicas de dichos materiales. Posteriormente, los materiales se evaluaron en la degradación fotocatalítica de la rodamina B (RhB), el índigo carmín (IC) y ácido salicílico (AS) bajo radiación de luz solar simulada.

3.1 Caracterización de los titanatos MTiO_3 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$) obtenidos por el método Pechini (P).

3.1.1 Análisis térmico diferencial (DTA-TGA).

Esta técnica se empleó con la finalidad de determinar la temperatura de cristalización de la fase de interés, así como para estudiar las transformaciones que estos materiales pueden presentar durante el proceso de calcinación. La prueba se realizó bajo una atmósfera de nitrógeno, utilizando una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ de 25 a 900°C . El polvo obtenido de la síntesis (material fresco) fue sometido a las condiciones antes mencionadas. En la figura 3.1 se muestra el termograma obtenido del NiTiO_3 en donde se puede observar que a una temperatura entre 80 y 100°C hay una pérdida en peso de aproximadamente 10% . Ésta puede asociarse con la eliminación del agua superficial de la muestra y la descomposición parcial de los orgánicos [45].

También se puede observar que a los 400°C se presenta una pérdida en peso significativa aproximada del 60% . Ésta pérdida en peso se puede asociar a un pico endotérmico, lo que puede indicar la descomposición del resto de los precursores orgánicos y a la eliminación del agua ocluida, teniendo una reacción de descomposición que sufre el NiO y el TiO_2 [43,73]. A una temperatura de 450 - 460°C el NiTiO_3 se comporta de manera estable y por último, se presenta un pequeño pico exotérmico a 600°C aproximadamente, lo que se puede asociar con la formación de la fase cristalina del NiTiO_3 .

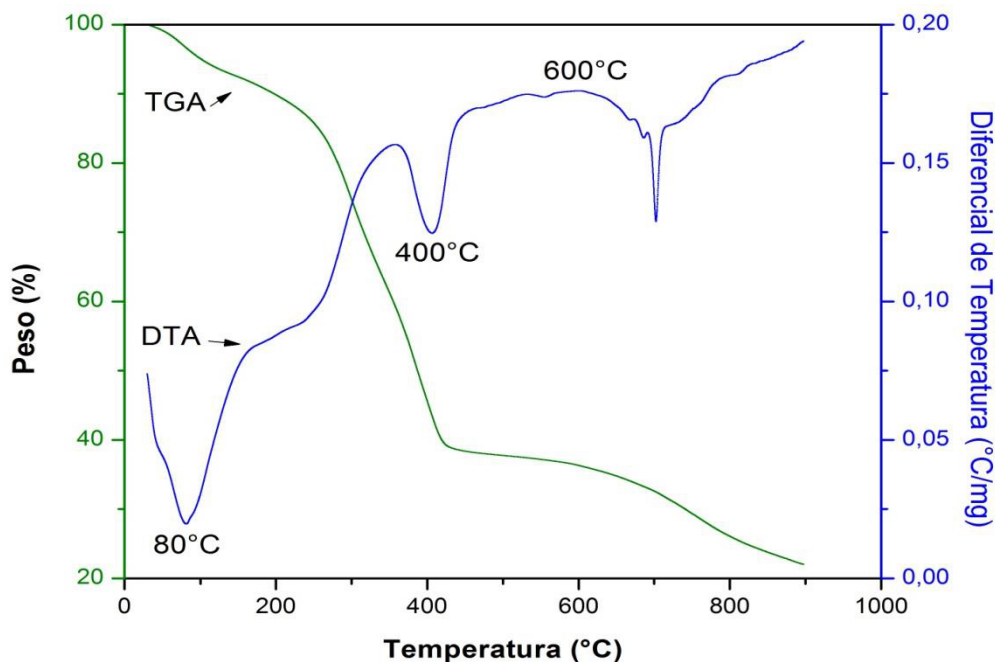


Fig. 3.1 Análisis térmico diferencial (DTA/TGA) del NiTiO₃ P.

En el caso del titanato de cobalto (CoTiO₃), se presenta un comportamiento muy semejante al titanato de níquel (NiTiO₃). Se puede observar en la figura 3.2, una pérdida en peso inicial alrededor entre 80 y 100°C, coincidiendo con el NiTiO₃. Ésta pérdida en peso puede indicar que a esa temperatura se está llevando a cabo la eliminación del agua y el inicio de la descomposición de los precursores orgánicos. Posteriormente, a los 460°C, se puede observar un pico endotérmico que indica la descomposición del resto de los precursores orgánicos, teniendo de esta manera una reacción de descomposición que sufre tanto el Co₂O₃ como el TiO₂ [43]. Finalmente, se presenta un pequeño pico exotérmico, alrededor de los 700°C aproximadamente, evidenciando la formación de la fase cristalina del CoTiO₃.

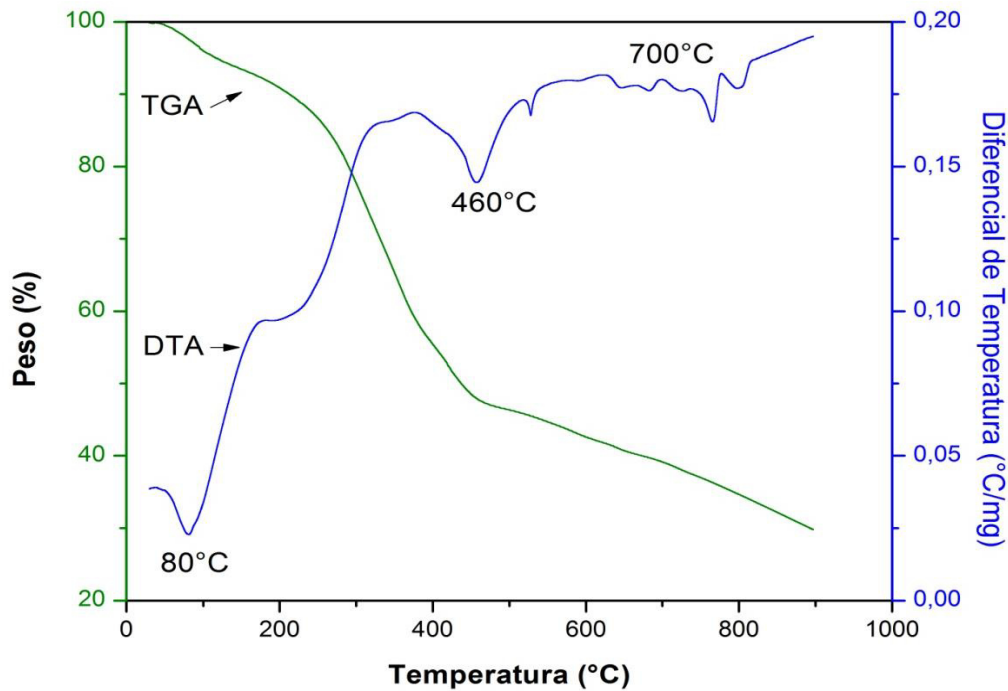


Fig. 3.2 Análisis térmico diferencial (DTA/TGA) del CoTiO₃ P.

3.1.2 Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR).

Con la finalidad de confirmar la total eliminación de los orgánicos que provienen de los precursores con los que se preparó el material, los titanatos preparados por el método Pechini fueron caracterizados por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR).

En la figura 3.3(a) se muestra el espectro de infrarrojo del NiTiO₃ fresco, donde se puede observar que este material presenta las bandas características de la materia orgánica, a una longitud de onda de 1615 cm⁻¹, la cual se debe al estiramiento de las vibraciones de los grupos OH. También a los 1280 cm⁻¹ se presenta una banda característica de la banda H-O-H. Las bandas de alrededor

de 1740 y 1790 cm^{-1} se consideran por el estiramiento del monómero C=O y las bandas establecidas en los 1417 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones del ligando COO^- [46]. Otra banda, que aparece a los 1074 cm^{-1} , se atribuye a los grupos OR que está vinculado al Ti.

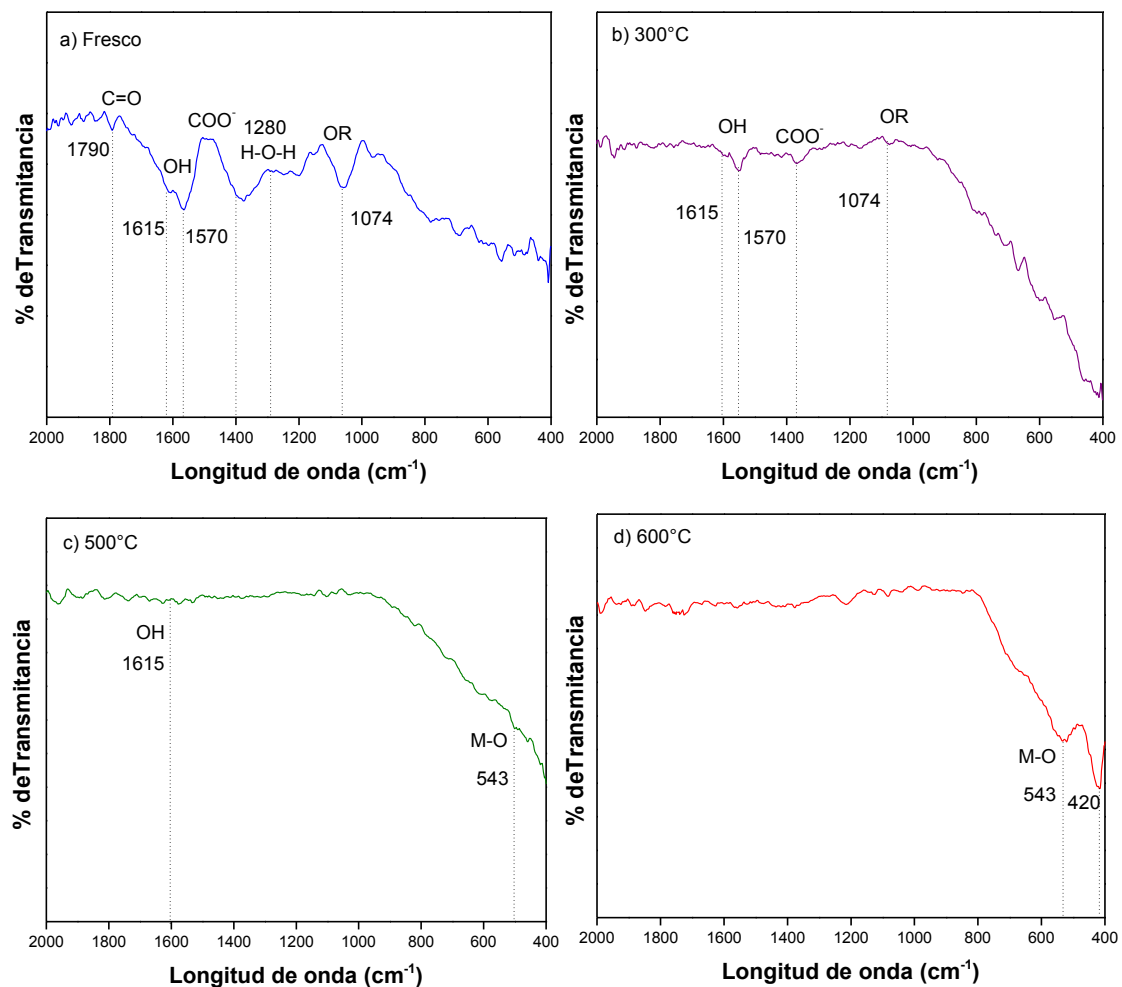


Fig. 3.3 Espectro de FT-IR del NiTiO_3 sintetizado por Pechini:

a) Fresco, b) 300°C, c) 500°C y d) 600°C.

Se puede observar en las figuras 3.3(b) y 3.3 (c) que conforme se va incrementando la temperatura de calcinación, entre 300 y 500°C, las bandas características del OH, C=O y del carboxílico (COO⁻) van decreciendo y es hasta alcanzar la temperatura de 600°C (figura 3.3(d)) cuando los enlaces de los iones metálicos aparecen, esto en las bandas a 543 y 420 cm⁻¹, correspondiendo al titanio y al óxido de níquel.

Del mismo modo, se realizó la prueba para el CoTiO₃ preparado por Pechini, obteniendo los espectros mostrados en la figura 3.4. Como en el caso anterior, en la figura 3.4(a) se puede observar que el material fresco del CoTiO₃ igualmente presenta las bandas características de la materia orgánica, a una longitud de onda de 1615 cm⁻¹, debida al estiramiento de las vibraciones de los grupos OH, así mismo a los 1280 cm⁻¹ se tiene la banda característica de la ligadura H-O-H. Por otra parte, las bandas que se encuentran a los 1417 cm⁻¹ son atribuidas a las vibraciones del ligando COO⁻ [46]. Otra banda que aparece a los 1074 cm⁻¹ se atribuye a los grupos OR que está vinculado al Ti.

Se puede apreciar en las figuras 3.3(b) y 3.3(c) que conforme el material es calcinado a una mayor temperatura, entre los 300 y 600°C las bandas características de los OH así como del carboxilato van decreciendo y hasta alcanzar la temperatura en este caso de 700°C como se muestra en la figura 3.4(d), las bandas de los iones metálicos empiezan a aparecer, estos encontrándose entre 1000 y 400 cm⁻¹, apareciendo de manera evidente a los 510 y 417 cm⁻¹. La banda que se presenta a los 550 cm⁻¹ se atribuye al enlace Ti-O-Co [74].

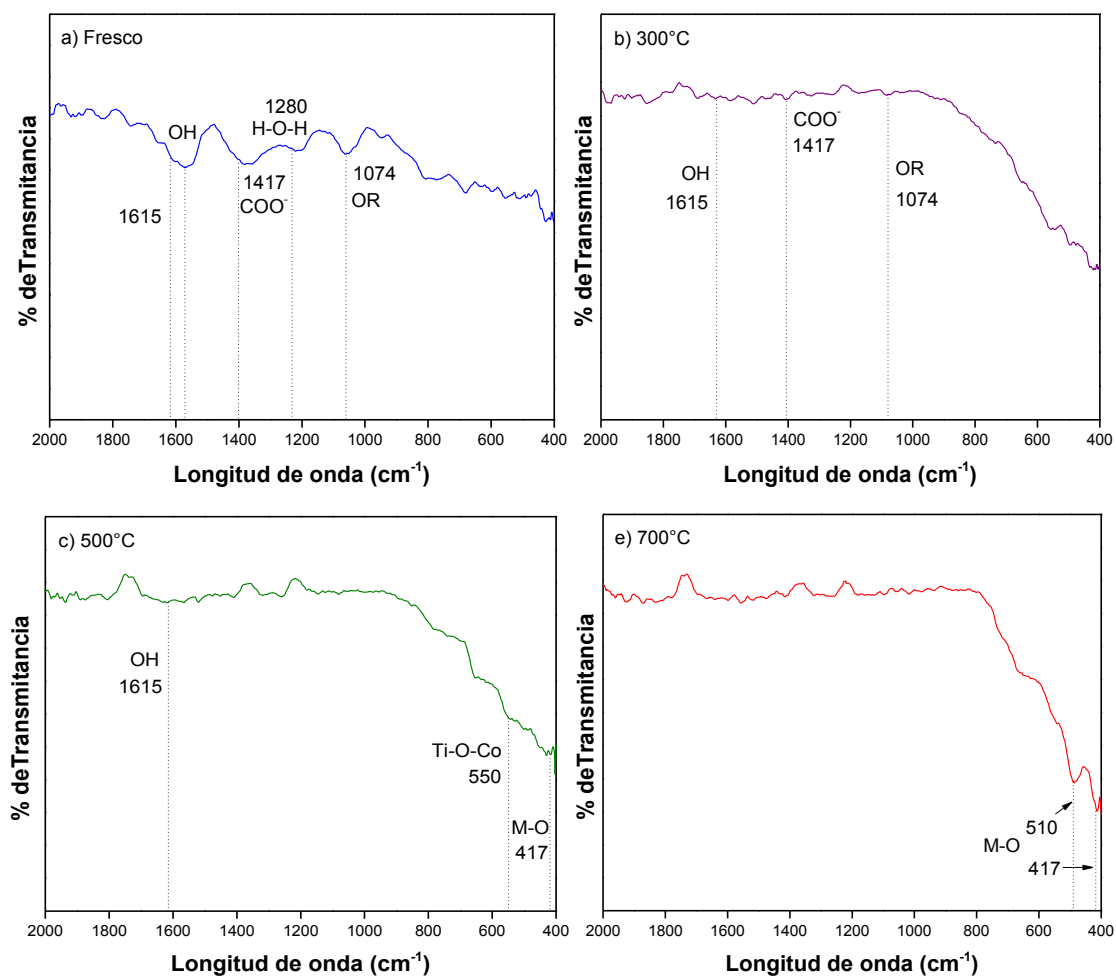


Fig. 3.4 Espectro de FTIR del CoTiO_3 sintetizado por Pechini:

a) Fresco, b) 300°C, c) 500°C y d) 700°C.

3.1.3 Difracción de rayos-X (DRX).

El polvo obtenido y sometido a diferentes tratamientos térmicos fue caracterizado mediante la técnica de difracción de rayos-X, para dar seguimiento a las múltiples transformaciones, hasta obtener la fase pura y corroborar lo observado en las técnicas de DTA-TGA y FT-IR. En la figura 3.5 se muestran los difractogramas obtenidos de la calcinación del NiTiO_3 a diferentes temperaturas.

En la figura 3.5(a), correspondiente al polvo fresco, se puede observar que este material no presenta cristalinidad, es amorfo. Al incrementar la temperatura a 300°C , sigue presentándose algo de fase amorfa, pero se alcanzan a observar pequeñas reflexiones que coinciden con las reflexiones del óxido de níquel (JCPDS 01-089-3080), como se aprecia en la figura 3.5(b). Estas reflexiones se presentan con una mayor intensidad a una temperatura de 500°C , como se observa en la figura 3.5(c), alrededor del ángulo 37° . Al incrementar la temperatura a 600°C se puede observar la fase pura del titanato de níquel tal como se muestra en la figura 3.5(d), presentando las reflexiones características del material a los ángulos 33° y 35° , siendo estos los más intensos, corroborando de esta manera la presencia de la fase pura. Este resultado coincide con lo observado en las técnicas de DTA-TGA y FT-IR.

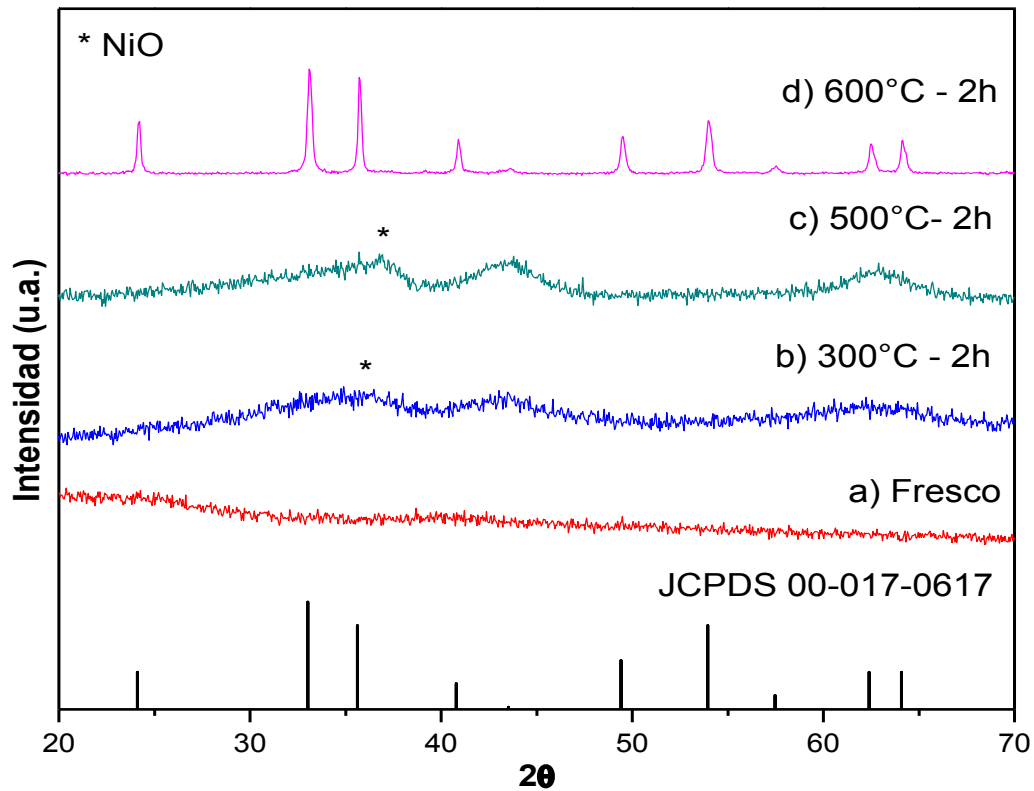


Fig. 3.5 Difractogramas del NiTiO₃ sintetizado por Pechini: a) Fresco; b) 300°C; c) 500°C y d) 600°C.

El material fresco y calcinado a diferentes temperaturas de CoTiO₃ también fue caracterizado mediante la técnica de DRX y los resultados se presentan en la figura 3.6. En el inciso a) se muestra el material fresco, que se presenta de manera amorfa. Al incrementar la temperatura de calcinación van apareciendo algunas reflexiones, como se ve de manera más marcada en la figura 3.6(c). Estas reflexiones indican la presencia del óxido de cobalto (JCPDS 00-043-1003), que se presentan en los ángulos 31 y 36.

A los 600°C las reflexiones del óxido de cobalto se presentan de forma más evidente. Dicha fase se puede confirmar con el patrón de referencia (tarjeta), donde todas las reflexiones presentadas a los ángulos 27, 31 y 36 coinciden. Además, se pueden observar otras reflexiones que se asocian con la presencia de la fase de interés. Esto se confirmó con la tarjeta JCPDS 00-015-0866, que se presenta en valores de 2θ de 32 y 35, siendo éstas las reflexiones más intensas y características de la fase de titanato de cobalto, la cual se obtiene de manera cristalina hasta alcanzar los 700°C, esto por un periodo de 2 h de calcinación, como se puede observar en la figura 3.6(e).

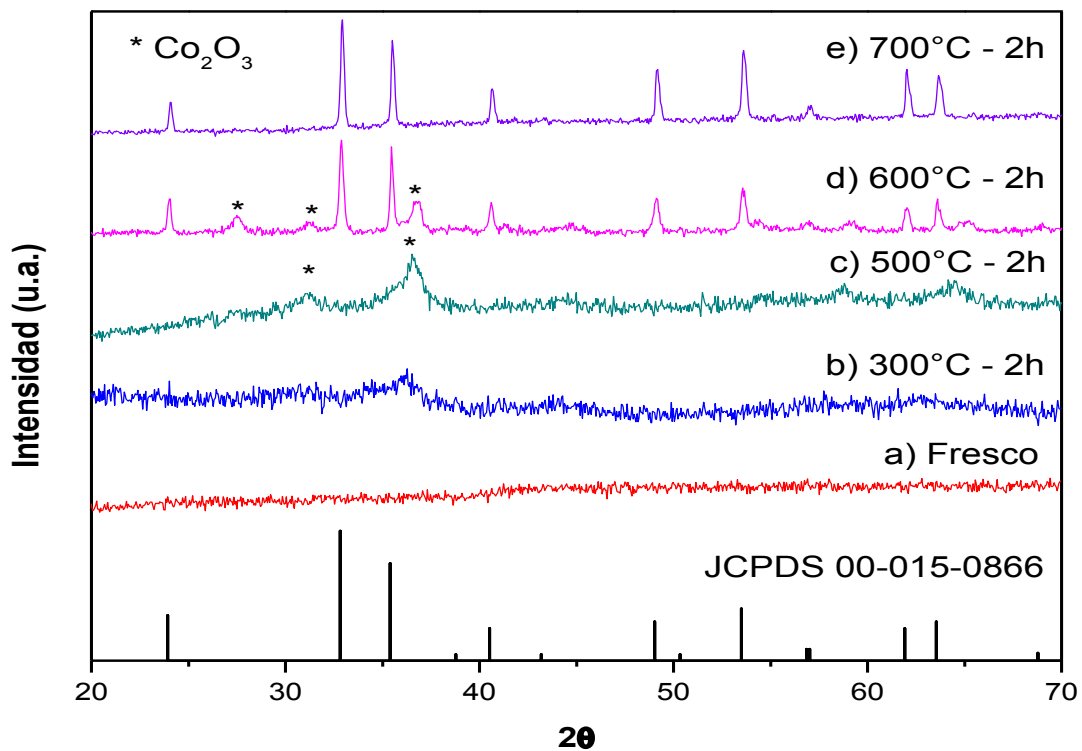


Fig.3.6 Difractogramas del CoTiO_3 sintetizado por Pechini: a) Fresco; b) 300°C; c) 500°C; d) 600°C y e) 700°C.

De igual manera que con los difractogramas obtenidos para el titanato de níquel, estos resultados coinciden con lo observado en las técnicas de TGA-DTA y FT-IR.

Por otro lado, se calcularon los tamaños de cristalito de los materiales, utilizando la ecuación 1, que fue descrita en el punto 2.3.3.1. Los resultados obtenidos fueron de 33 y 42 nm para el NiTiO_3 y CoTiO_3 respectivamente.

3.1.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Con la finalidad de conocer la morfología del titanato de níquel (NiTiO_3), se realizó el análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la figura 3.7 se presentan las imágenes obtenidas del material fresco y calcinado, donde es posible observar, de manera general que, el titanato de níquel presenta partículas con una morfología irregular y de tamaños variados, con valores superiores a 10 micras en el material fresco, como se observa en las figuras 3.7(a) y 3.7(b). Cuando el material es calcinado a 600°C , el polvo presenta partículas que siguen siendo de diferentes formas y con tamaños mayores como se puede apreciar en las figuras 3.7(c) y 3.7(d).

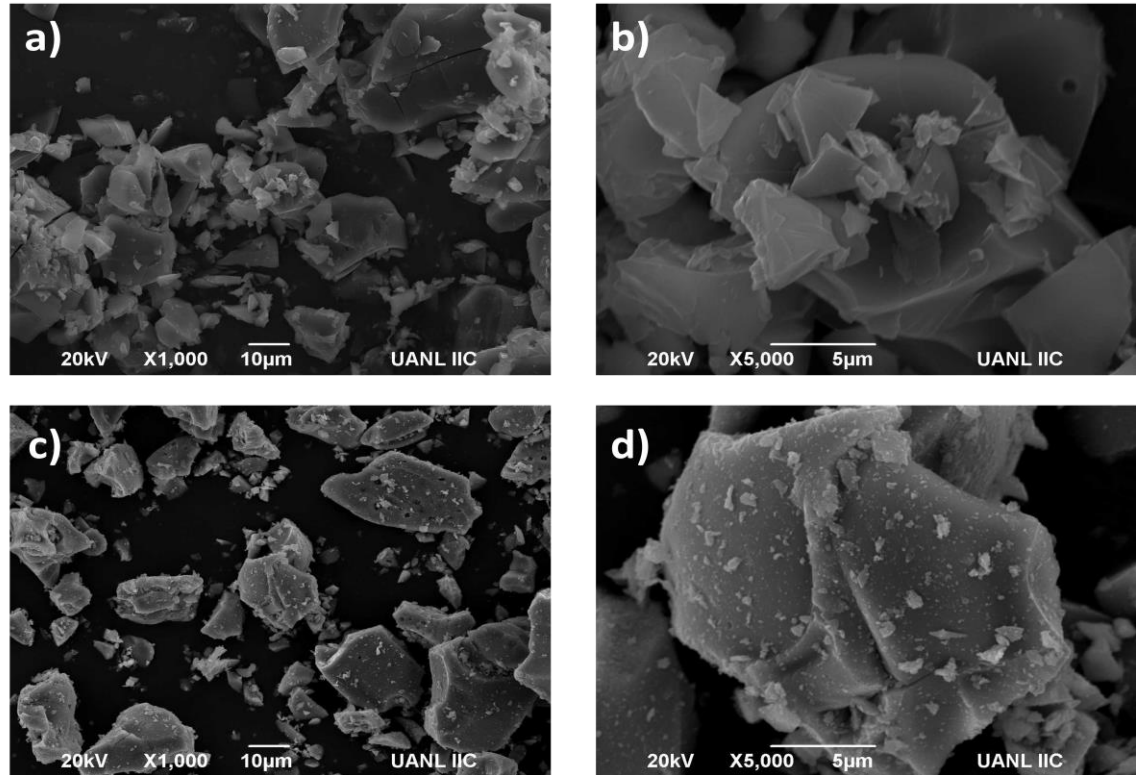


Fig. 3.7 Micrografías del NiTiO₃ obtenido vía Pechini: a) y b) Material fresco; c) y d) calcinado a 600°C-2h.

De la misma manera se caracterizó mediante ésta técnica el material fresco y calcinado del titanato de cobalto (CoTiO₃), obteniendo las micrografías presentadas en la figura 3.8, donde se pueden observar partículas con una morfología irregular y de tamaños variados, muy parecidos a los analizados anteriormente del titanato de níquel, presentando también valores superiores a las 10 micras, como se observa en las figuras 3.8(a) y 3.8(b), siendo éstas las del material fresco. El material calcinado a 700°C aún sigue presentando partículas de forma variada y de tamaños mayores, como se observa en las figuras 3.8(c) y 3.8(d).

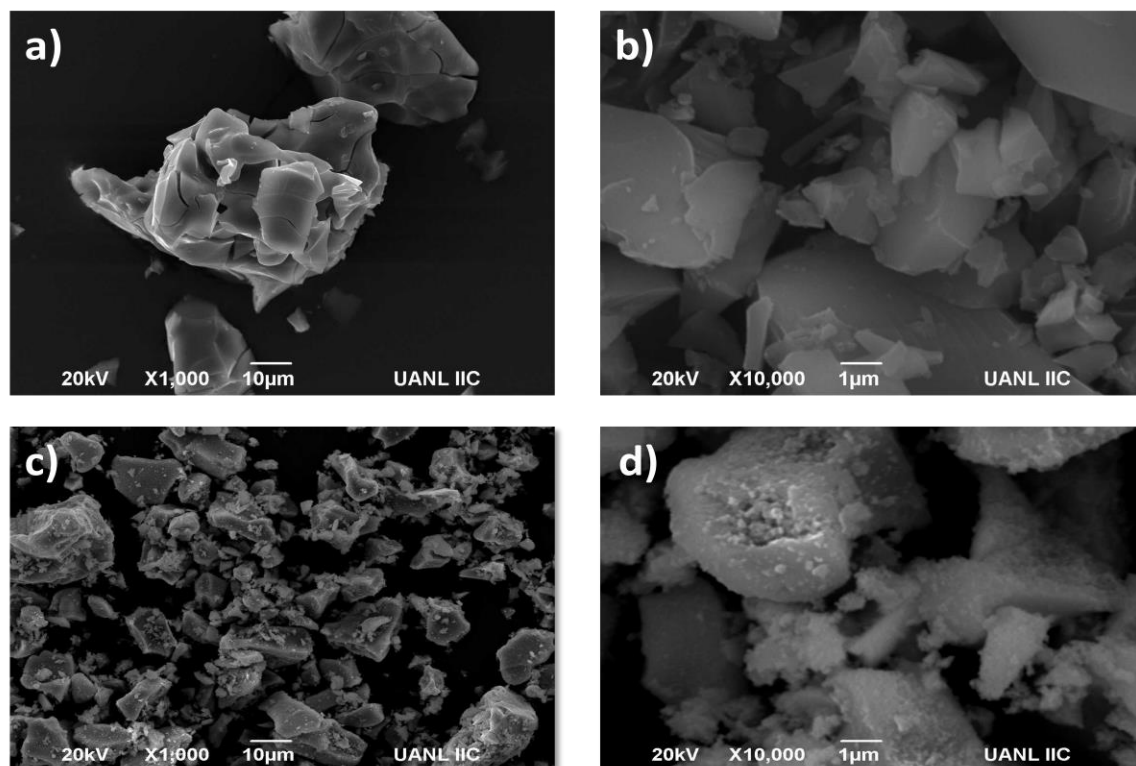


Fig. 3.8 Micrográficas del CoTiO_3 obtenido vía Pechini: a) y b) Material fresco; c) y d) calcinado a 700°C -2h.

Por otro lado, se realizó el EDS (análisis químico elemental) de los titanatos de níquel y cobalto obtenido por el método Pechini. Los resultados se presentan en la tabla 3.1 y 3.2 respectivamente. El resultado muestra que el porcentaje en peso y el porcentaje atómico coinciden con la fórmula de los titanatos, comprobando de esta manera la composición del material. Así se puede corroborar que éste se preparó de manera estequiométrica, lo que puede comprobarse mediante los difractogramas obtenidos anteriormente, por la difracción de rayos-X.

Podemos observar que, en el porcentaje atómico, los valores obtenidos en ambos casos son aproximados a los teóricos calculados, ya que en cada uno de los titanatos se presenta un átomo de Ni/Co, uno de titanio y tres de oxígeno. Por cálculo teórico se debe obtener un 20% para el Ni/Co, un 20% para el titanio y un 60% para el oxígeno. En cuanto al porcentaje en peso, éstos fueron calculados teóricamente, basados en el peso de cada elemento con relación al peso total del compuesto, o sea, cada uno de los titanatos, obteniendo de esta manera valores muy cercanos a los obtenidos por el análisis elemental, en ambos casos.

Esto también se ve reflejado en las imágenes obtenidas, donde se puede apreciar la señal de cada uno de los elementos que conforman el compuesto, ya sea titanato de níquel o titanato de cobalto.

Tabla 3.1 Valores obtenidos del análisis de EDS del NiTiO₃ obtenido por el método Pechini.

ELEMENTO	% en peso	% atómico
Níquel (Ni)	38.73	20.62
Titanio (Ti)	30.97	20.20
Oxígeno (O)	30.30	59.18
TOTAL	100	100

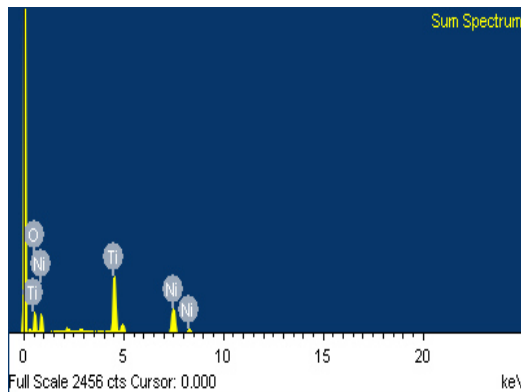
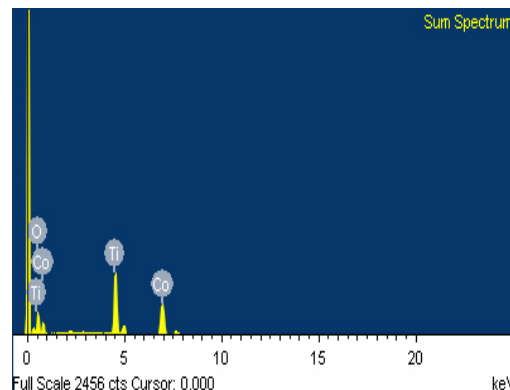


Tabla 3.2 Valores obtenidos del análisis de EDS del CoTiO_3 obtenido por el método Pechini.

ELEMENTO	% en peso	% atómico
Cobalto (Co)	37.84	19.87
Titanio (Ti)	31.11	20.09
Oxígeno (O)	31.05	60.04
TOTAL	100	100



3.1.5 Fisisorción de nitrógeno (Método BET).

Con la finalidad de conocer las propiedades texturales de los titanatos obtenidos por el método Pechini y calcinados a 600 y 700°C por 2 h, se llevó a cabo el análisis de fisisorción de nitrógeno. En el caso del titanato de níquel, el valor obtenido de área superficial fue de 25 m²/g, siendo algo mayor que lo reportado por Yonghong Ni y col. [41] y Traistaru y col. [45], que obtuvieron 14 y 19 m²/g respectivamente. El titanato de cobalto calcinado a 700°C por 2 h, tuvo un valor de área superficial de 10 m²/g.

Así mismo, con el análisis realizado se obtuvieron las isothermas de estos materiales, siendo en ambos casos una isoterma del tipo V (ver figura 3.9), que es característica de un material que contiene mesoporosidad y que tiene una baja energía de adsorción. Dichos materiales a menudo contienen histéresis atribuida a la mesoporosidad.

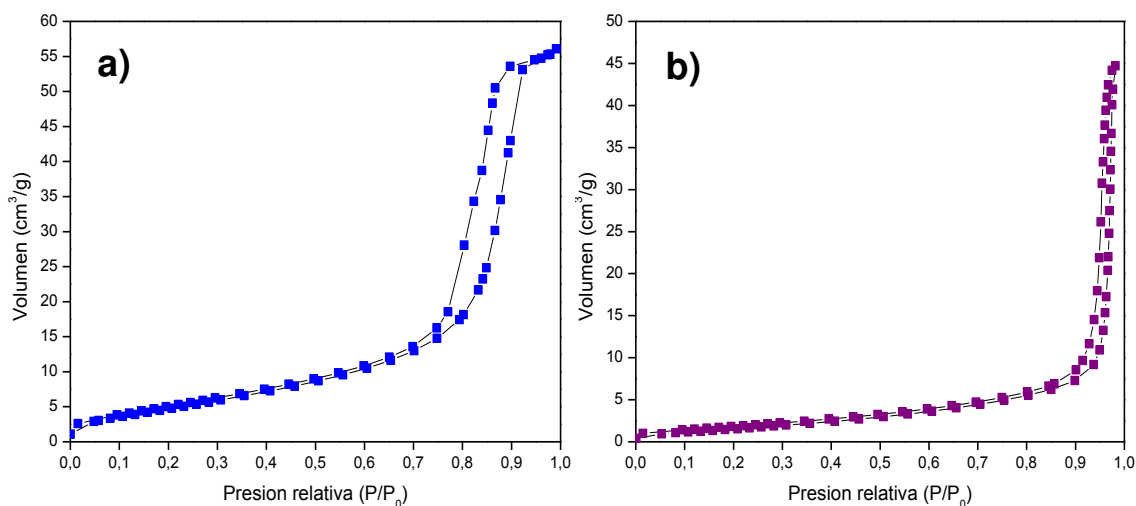


Fig. 3.9 Isothermas de adsorción-desorción de los titanatos sintetizados por Pechini:
a) NiTiO_3 y b) CoTiO_3 .

De igual manera se determinó, mediante esta técnica, el tamaño de poro promedio de cada uno de los materiales que se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3 Valores de tamaño de poro y área superficial de los titanatos obtenidos vía Pechini.

MATERIAL	Diámetro de poro (nm)	Área superficial (m^2/g)
NiTiO_3	10.5	25
CoTiO_3	17.2	10

3.1.6 Espectroscopía de UV-Vis.

Los valores de energía de banda prohibida, tanto de NiTiO_3 como del CoTiO_3 , se determinaron a partir de los espectros de absorción obtenidos por la técnica de UV-Vis, los cuales se muestran en la figura 3.10(a) y 3.10(b) respectivamente. Se puede apreciar que el titanato de níquel presenta una absorción en la región visible a longitudes de onda mayores que 450 nm. Este resultado coincide con lo que reportaron Ruiz Preciado y col. [39] y Lin y col. [74]. En la bibliografía se reportan valores de ancho de banda prohibida que van desde los 2.2 a los 2.9 eV [39]. Según estos valores, se infiere que el NiTiO_3 obtenido vía Pechini es activo en la región visible, obteniendo en este caso un valor de 2.6 eV.

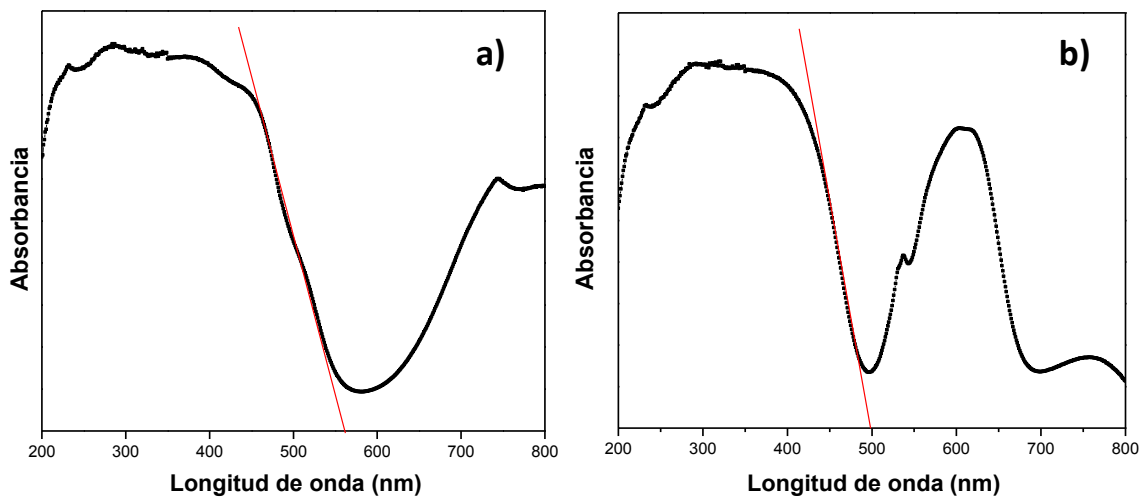


Fig. 3.10 Espectros de absorción UV-Vis del a) NiTiO_3 y b) CoTiO_3 obtenidos vía Pechini.

En el caso del CoTiO_3 , éste también presenta una absorción en la región visible, a longitudes de onda mayores que 450 nm, lo cual coincide con lo reportado por Lin y col. [74]. El valor obtenido para este material fue de 2.4 eV.

3.2 Caracterización de los titanatos MTiO_3 (M = Ni, Co) obtenidos por el método Solvotermal (ST).

Debido a que, de manera previa, en la caracterización de los titanatos, las técnicas de análisis térmico diferencial (DTA-TGA) y espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), brindaron la información acerca del intervalo de temperaturas aproximadas a las que se podían calcinar los materiales para ser obtenidas las fases, en el caso de los titanatos preparados por el método de solvotermal, se utilizaron las temperaturas de calcinación anteriormente descritas.

3.2.1 Difracción de rayos-X (DRX).

El polvo que se obtuvo de la síntesis fue sometido a diferentes tratamientos térmicos y caracterizado mediante esta técnica, para dar seguimiento a las transformaciones ocurridas y corroborar la obtención de la fase de interés. Los difractogramas obtenidos del NiTiO_3 a las diferentes temperaturas de calcinación se muestran en la figura 3.11.

En el inciso a) se muestra el difractograma del material fresco, el cual es amorfo. Incrementando la temperatura a 500°C, aparecen algunas reflexiones características del óxido de níquel, alrededor del ángulo 2θ 37, como se muestra en la figura 3.11(b). Dichas reflexiones desaparecen al incrementar la temperatura y alcanzando los 600°C es donde la fase deseada del NiTiO₃ se presenta, mostrando en el difractograma de la figura 3.11(c) las reflexiones más intensas de la fase en los ángulos θ 33 y 35 y coincidiendo el resto de ellas también con la tarjeta reportada JCPDS 00-017-0617.

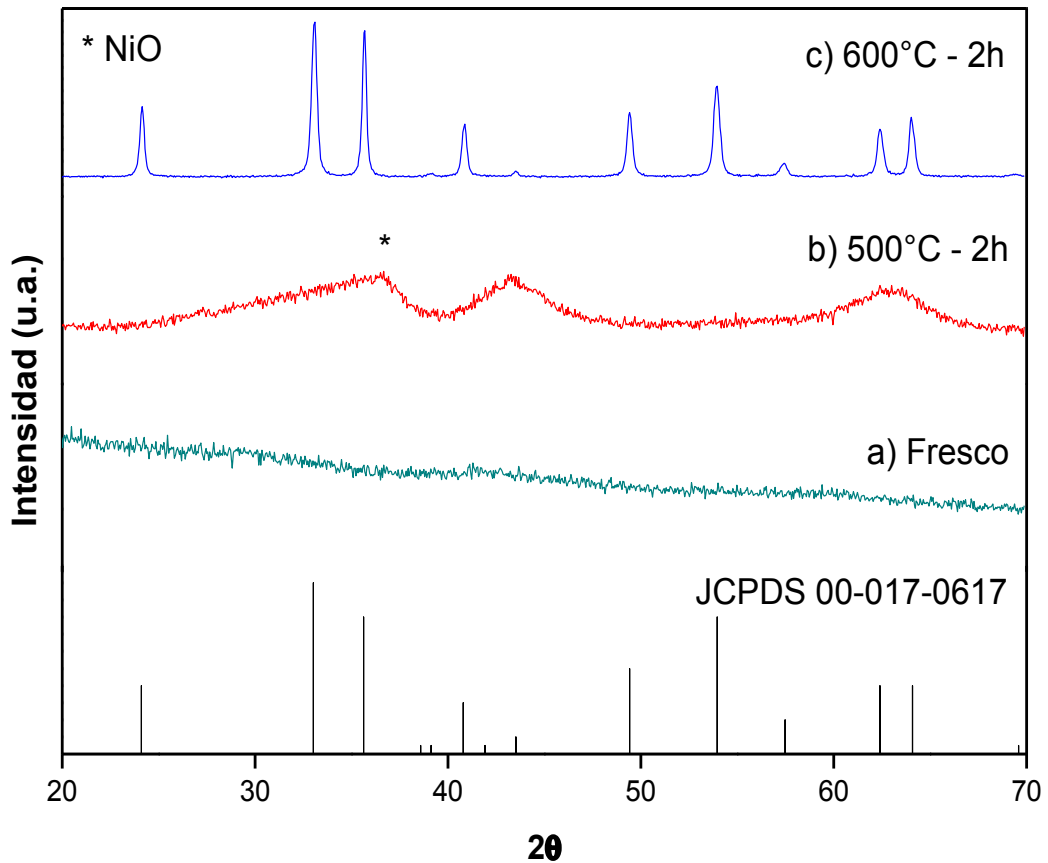


Fig. 3.11 Difractogramas del NiTiO₃ sintetizado por Solvotermal:

a) Fresco; b) 500°C y c) 600°C.

De igual manera, el CoTiO_3 se caracterizó mediante DRX, tanto el material fresco como el sometido a diferentes temperaturas de calcinación, obteniendo los difractogramas presentados en la figura 3.12. En el inciso a) se muestra el material fresco, el cual no presenta cristalinidad.

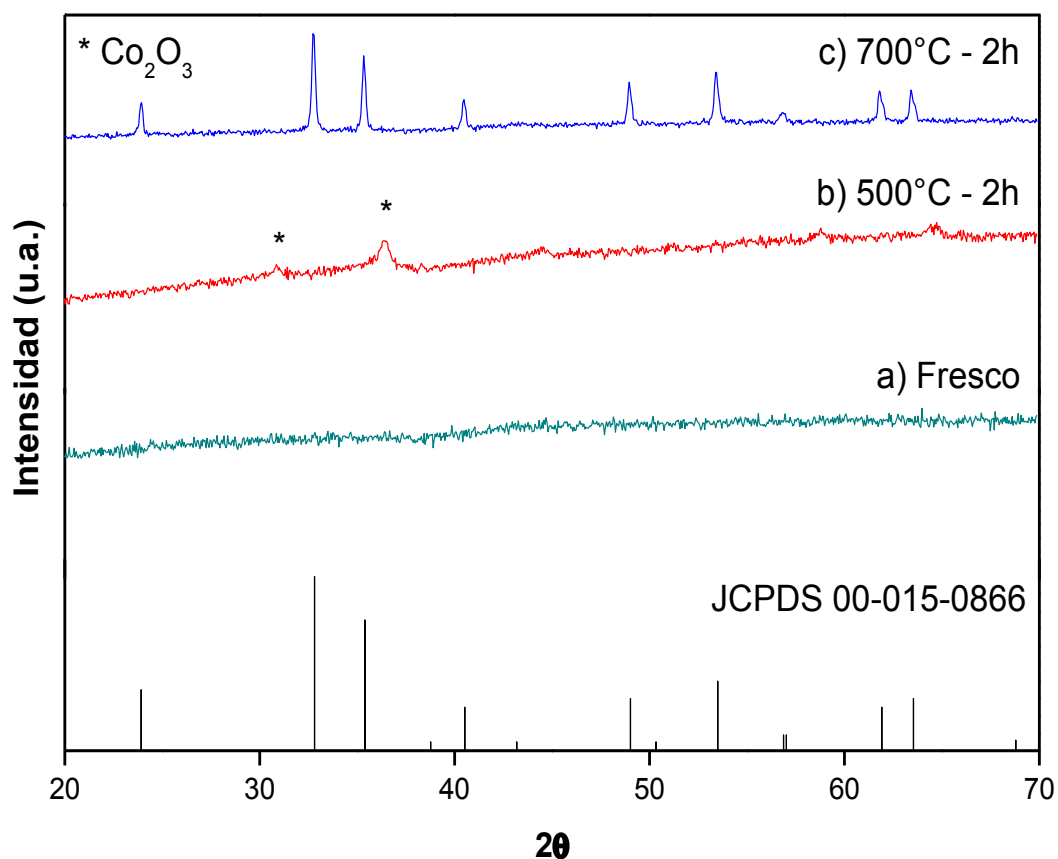


Fig. 3.12 Difractogramas del CoTiO_3 sintetizado por Solvotermal:

a) Fresco; b) 500°C y c) 700°C.

Al incrementar la temperatura aparecen algunas reflexiones, indicando la aparición de la fase de óxido de cobalto (Co_2O_3), estando éstas en los ángulos θ 31 y 36, como se observa en la figura 3.12(b), las que desaparecen al utilizar 700°C de calcinación. Es hasta entonces que la fase deseada del titanato de

cobalto se presenta, obteniéndola de manera cristalina, coincidiendo todas las reflexiones obtenidas con la tarjeta reportada JCPDS 00-015-0866, presentando las reflexiones más intensas en los ángulos θ 32 y 35, como se puede ver en la figura 3.12(c).

Al igual que en el caso de los titanatos obtenidos por Pechini, para los sintetizados por Solvotermal, se calcularon los tamaños de cristalito obteniendo 26 y 42 nm NiTiO_3 y CoTiO_3 , respectivamente, obteniendo una ligera disminución de tamaño de cristalito para el NiTiO_3 por Solvotermal, con respecto al sintetizado por Pechini.

3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

El titanato de níquel (NiTiO_3) fue caracterizado mediante este análisis, para conocer su morfología. Las imágenes del material fresco y calcinado a 600°C durante 2 h se muestran en la figura 3.13, donde se puede observar que el NiTiO_3 presenta un tamaño superior a las 10 micras, como se ve reflejado en las imágenes de las figuras 3.13(a) y 3.13(b), correspondientes al material fresco. Al calcinar el material a 600°C , el titanato de níquel presenta una disminución en su tamaño, así como una morfología de forma alargada y en algunos puntos presenta una forma de pequeñas esferas.

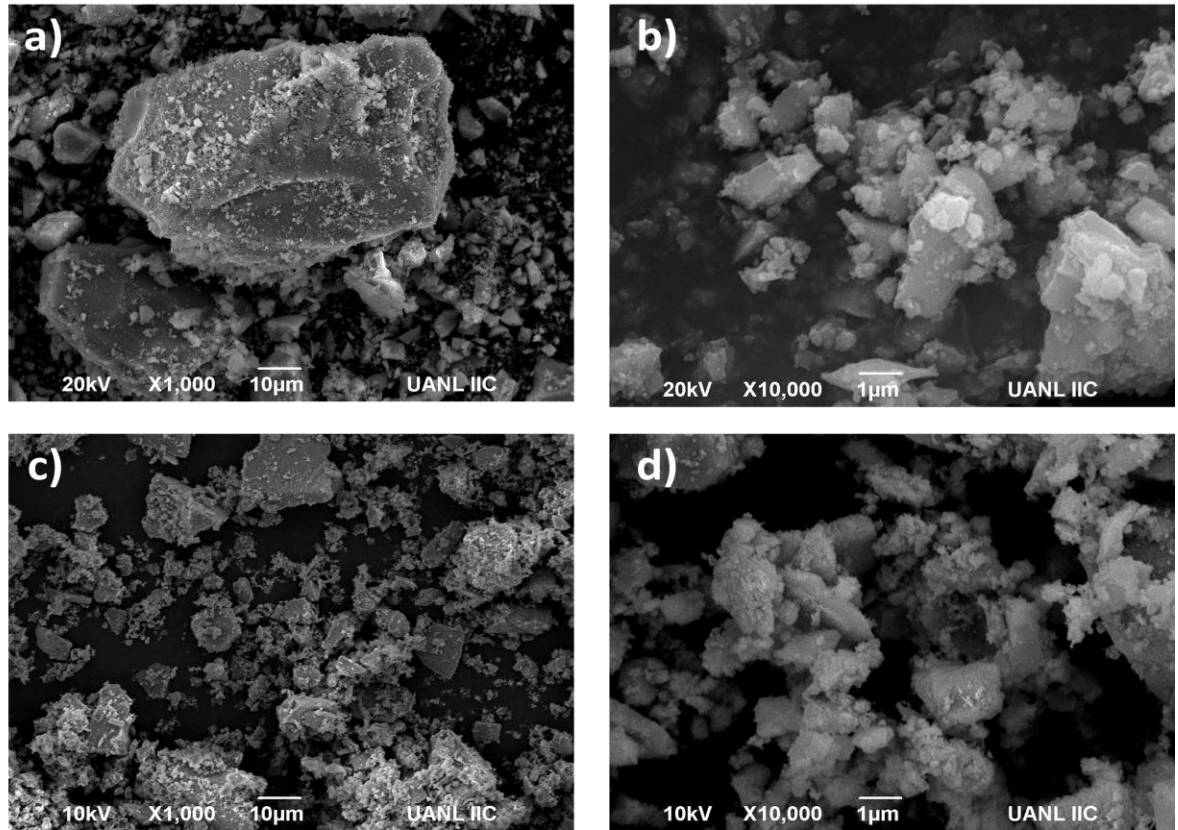


Fig. 3.13 Micrografías del NiTiO₃ obtenido vía Solvotermal:

a) y b) Material fresco; c) y d) calcinado a 600°C-2h.

También se caracterizó el titanato de cobalto (CoTiO₃) mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido, obteniendo las micrografías que se muestran en la figura 3.14. En éstas se puede observar una disminución del tamaño de partícula en las figuras 3.14(c) y 3.14(d), que corresponden al material calcinado a 700°C durante un periodo de 2 h; esto en comparación al material fresco, donde se aprecian aglomerados y tamaños algo grandes. Esto se observa en las figuras 3.14(a) y 3.14(b).

El material calcinado presenta tamaños pequeños, menor a las 10 micras, y obteniendo morfologías en algunas zonas de esferas pequeñas.

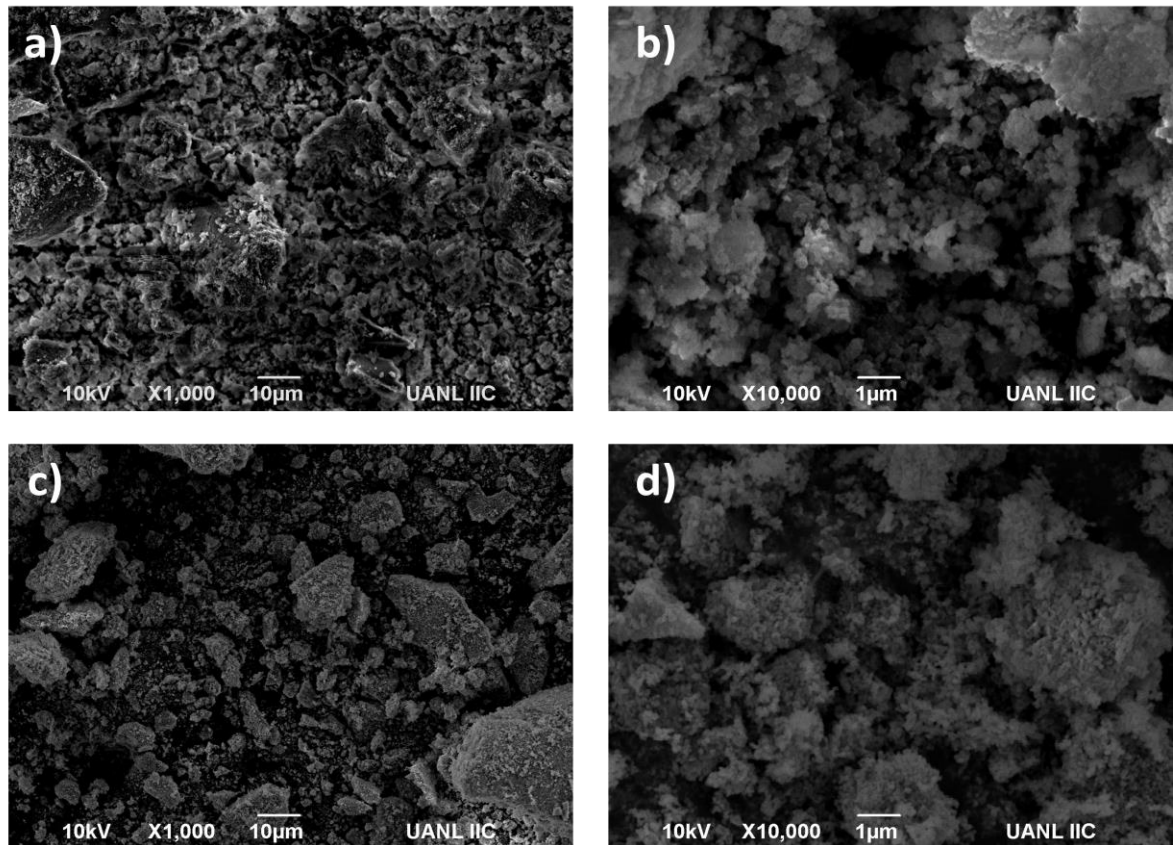


Fig. 3.14 Micrografías del CoTiO_3 obtenido vía Solvotermal:

a) y b) Material fresco; c) y d) calcinado a 700°C -2h.

De igual manera que los materiales sintetizados por Pechini, en este caso se realizó el EDS de los preparados por Solvotermal y los valores obtenidos se presentan en las tablas 3.4 y 3.5, para el titanato de níquel y el titanato de cobalto, respectivamente. Los valores indican que tanto el porcentaje

en peso como el atómico coinciden con la fórmula general del compuesto, corroborando que el material se preparó de forma estequiométrica.

Se tiene que los valores obtenidos para el porcentaje atómico son aproximados a los calculados teóricamente, teniendo un 20% para el Ni/Co, 20% para el titanio y 60% para el oxígeno, como se describió anteriormente, en el punto 3.1.4.

Tabla 3.4 Valores obtenidos del análisis de EDS del NiTiO₃ obtenido por el método Solvotermal.

ELEMENTO	% en peso	% atómico
Níquel (Ni)	34.33	17.11
Titanio (Ti)	30.55	18.66
Oxígeno (O)	35.13	64.24
TOTAL	100	100

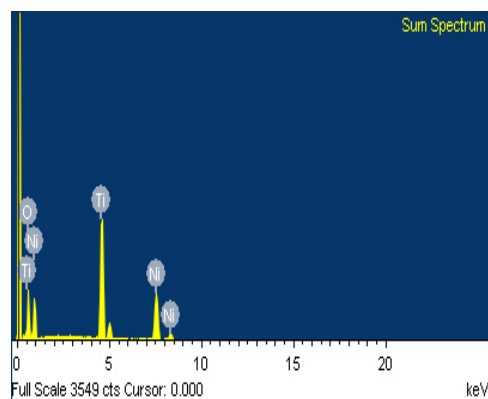
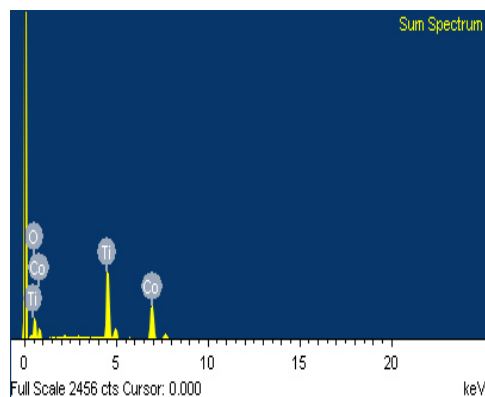


Tabla 3.5 Valores obtenidos del análisis de EDS del CoTiO₃ obtenido por el método Solvotermal.

ELEMENTO	% en peso	% atómico
Cobalto (Co)	38.56	20.92
Titanio (Ti)	32.83	21.91
Oxígeno (O)	28.61	57.17
TOTAL	100	100



3.2.3 Fisisorción de nitrógeno (Método BET).

Se utilizó ésta técnica para conocer las propiedades texturales de los materiales preparados por el método Solvotermal, que fueron calcinados a 600 y 700°C durante 2 h, para el NiTiO₃ y CoTiO₃, respectivamente. El valor obtenido de área superficial para el NiTiO₃ fue de 37 m²/g, y para el CoTiO₃ de 17 m²/g, siendo en ambos casos valores mayores con respecto a los titanatos obtenidos por el método Pechini.

Así mismo, como en el caso de los titanatos preparados por Pechini, para estos materiales también se obtuvieron las isotermas, teniendo en ellos una diferencia: para el NiTiO₃ se presenta una isoterma del tipo V, que es característica de materiales que presentan mesoporosidad, y en el caso del CoTiO₃, la isoterma obtenida es del tipo III, siendo característica de un material no poroso, o posiblemente macroporoso y que, además, presenta una baja energía de adsorción. Los valores obtenidos del tamaño de poro de estos materiales, se presentan en la tabla 3.6.

Tabla 3.6 Valores de tamaño de poro y área superficial de los titanatos obtenidos va Solvotermal.

MATERIAL	Diámetro de poro (nm)	Área superficial (m²/g)
NiTiO₃	30.4	37
CoTiO₃	23.3	17

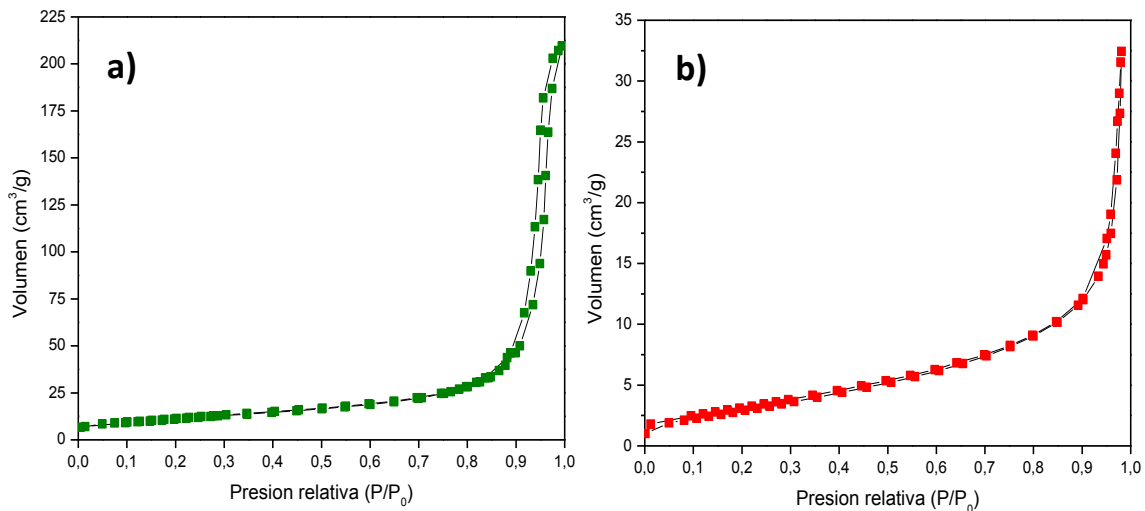


Fig. 3.15 Isothermas de adsorción-desorción de los titanatos sintetizados por Solvotermal: a) NiTiO₃ y b) CoTiO₃.

3.2.4 Espectroscopía de UV-Vis.

El valor del “band gap” de los titanatos fue determinado a partir de los espectros obtenidos del análisis, utilizando la técnica de espectroscopía de UV-Vis. Estos espectros son los que se presentan en la figura 3.16(a) y 3.16(b) para el NiTiO₃ y CoTiO₃, respectivamente. En ambos casos no existe una diferencia significativa con los valores obtenidos para los titanatos evaluados previamente. Para los titanatos de níquel y cobalto sintetizados por Solvotermal también se obtuvieron valores de 2.6 y 2.4 eV, respectivamente.

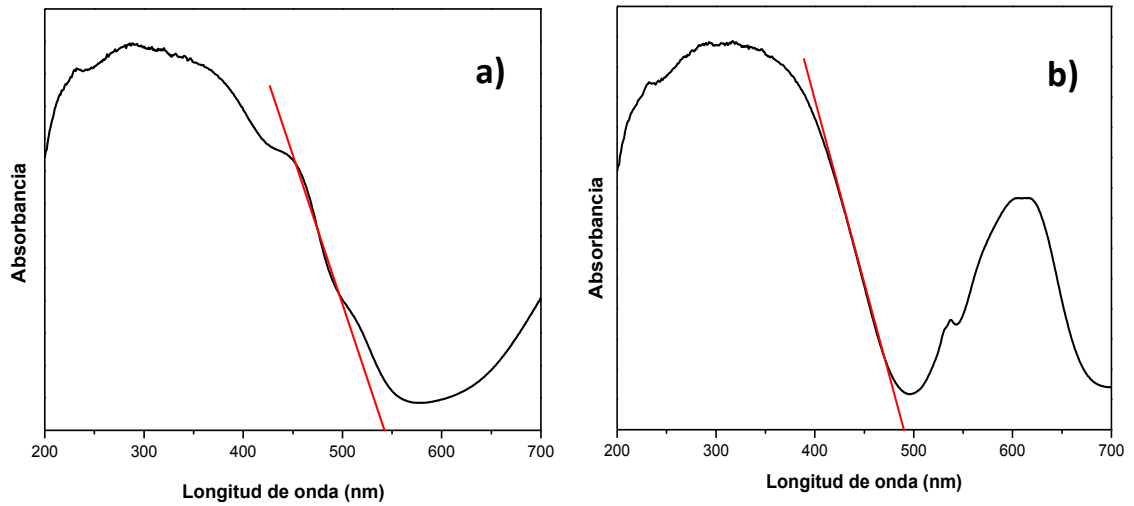


Fig. 3.16 Espectros de absorción UV-Vis del: a) NiTiO₃ y b) CoTiO₃ obtenidos vía Solvotermal.

3.3 Caracterización de los óxidos mixtos MTiO₃/TiO₂ (donde M = Ni, Co) obtenidos por impregnación.

Con la finalidad de mejorar las propiedades de los titanatos de níquel (NiTiO₃) y cobalto (CoTiO₃), preparados por los métodos de Pechini (P) y Solvotermal (ST), se realizó una serie de óxidos mixtos con fórmula MTiO₃/TiO₂, utilizando los titanatos puros obtenidos por los métodos antes mencionados y TiO₂ sintetizado vía Sol-gel (SG).

3.3.1 Caracterización de los fotocatalizadores NiTiO₃P/TiO₂ y CoTiO₃P/TiO₂

3.3.1.1 Difracción de rayos-X (DRX).

En la figura 3.17 se presentan los difractogramas de los fotocatalizadores de NiTiO₃P/TiO₂, a diferentes relaciones en por ciento peso del titanato y óxido de titanio respectivamente, calcinados a 320°C durante 2h, siendo estos: NT5P, NT10P, NT20P y NT40P (ver tabla 2.2, página 37).

En el inciso a) se muestra el difractograma del óxido de titanio (TiO₂), preparado por Sol-gel, presentando la fase anatasa, que coincide con la tarjeta reportada JCPDS 00-021-1272, teniendo las reflexiones más intensas en los ángulos 2θ, a los 25, 38 y 48.

Se puede observar, desde el inciso b) al e), los óxidos mixtos de níquel a diferentes relaciones en peso, con respecto al óxido de titanio, cómo las reflexiones características de la fase del NiTiO₃ se aprecian de manera más intensa conforme el porcentaje del mismo se va incrementando. Esto se puede apreciar de manera más clara en el inciso e), que corresponde al NT40P (40% de NiTiO₃ y 60% TiO₂), donde las reflexiones en los ángulos θ 33 y 35 se distinguen de manera más marcada, indicando únicamente en estos casos una unión física entre ambos materiales.

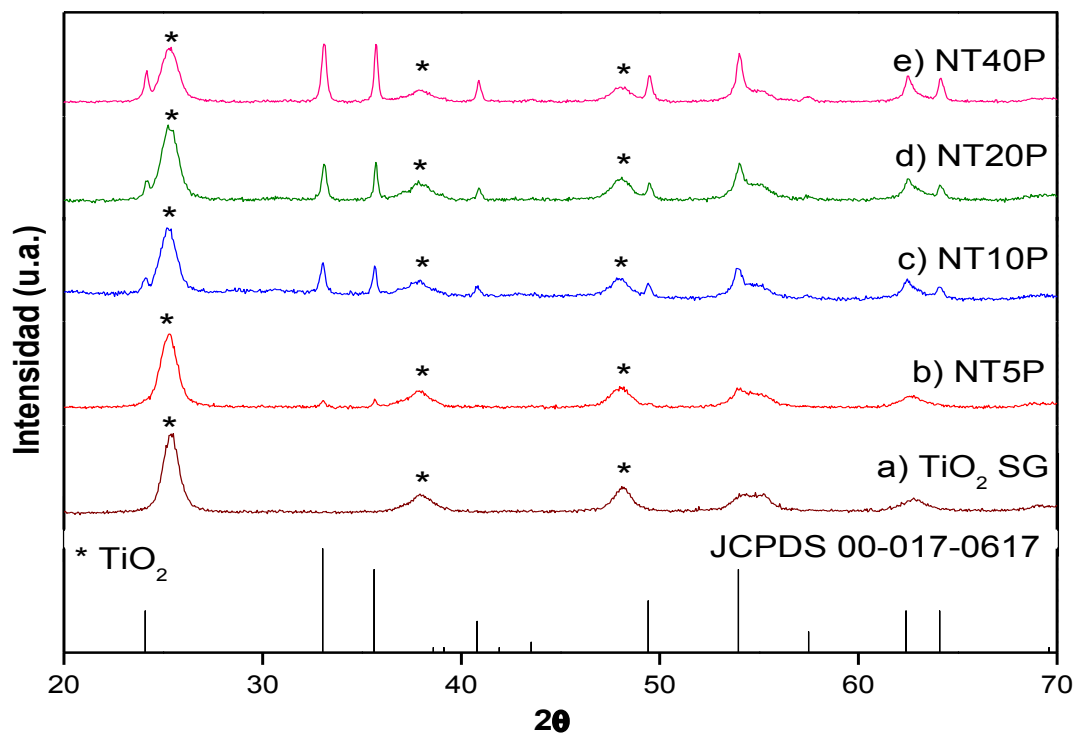


Fig. 3.17 Difractogramas de los óxidos mixtos de níquel, obtenidos por el método impregnación, preparados con NiTiO_3P y TiO_2 SG ($\text{NiTiO}_3\text{P}/\text{TiO}_2$).

De igual manera se realizó la caracterización por difracción de rayos-X para los fotocatalizadores de $\text{CoTiO}_3\text{P}/\text{TiO}_2$, los que se realizaron a las mismas relaciones en peso, asignándoseles las siglas: CT5P, CT10P, CT20P y CT40P. El difractograma se presenta en la figura 3.18.

En este caso se observa algo muy similar que en los óxidos mixtos anteriores, donde se puede apreciar el incremento en la intensidad de las reflexiones de la fase del CoTiO_3 , también presentadas en los ángulos a 33 y 35. Esto es más evidente como en el caso anterior, en el óxido que presenta

mayor cantidad de titanato, siendo éste el CT40P, que coincide con la tarjeta reportada JCPDS 00-015-0866.

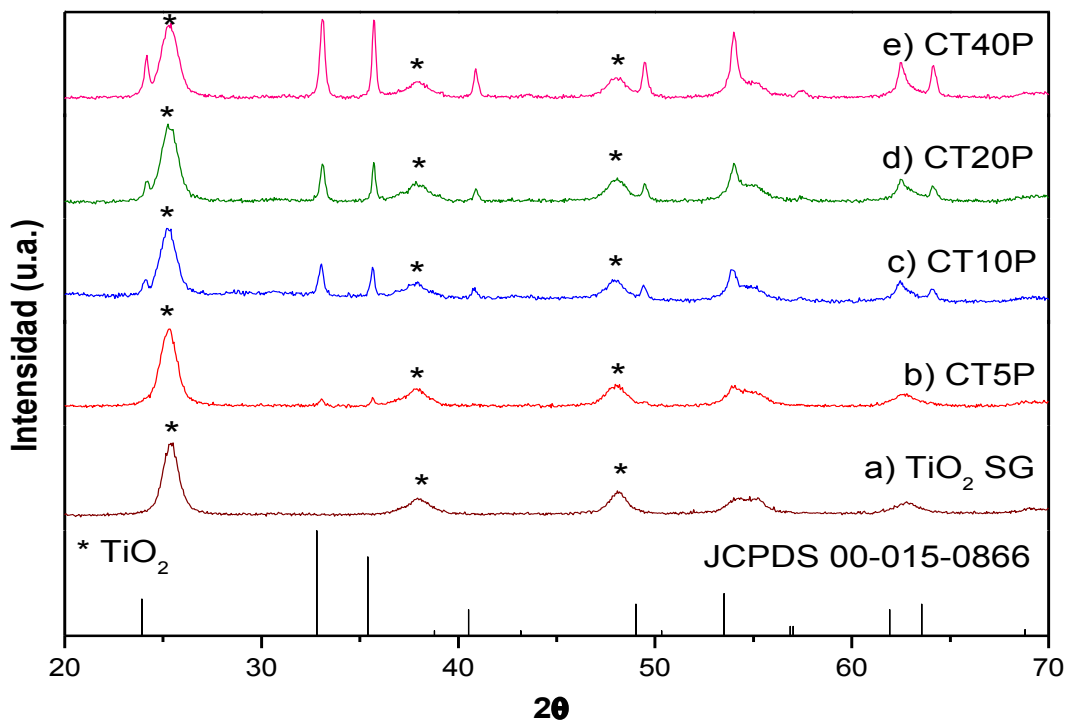


Fig. 3.18 Difractogramas de los óxidos mixtos de cobalto, obtenidos por el método impregnación, preparados con CoTiO_3 P y TiO_2 SG ($\text{CoTiO}_3\text{P}/\text{TiO}_2$).

3.3.1.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

La morfología de las partículas de la serie de óxidos mixtos preparados por el método de impregnación se analizó por microscopía electrónica de barrido. En la figura 3.19 se presentan las micrografías correspondientes a los óxidos mixtos de níquel: NT5P, NT10P, NT20P y NT40P, en donde se puede observar que los catalizadores contienen partículas pequeñas con diferentes formas.

En general, se observa que sobre la superficie de los materiales se presentan aglomerados formados por partículas pequeñas, siendo éstas las del óxido de titanio sintetizado por Sol-gel recubriendo a las partículas más grandes, correspondientes al titanato de níquel (NiTiO_3).

Se puede observar que dicho recubrimiento de partículas pequeñas de óxido de titanio de forma cuasi esférica, se presenta de manera más uniforme y sin aglomerados grandes de las mismas, en el caso del NT5P, siendo éste el que presenta una menor cantidad del titanato de níquel.

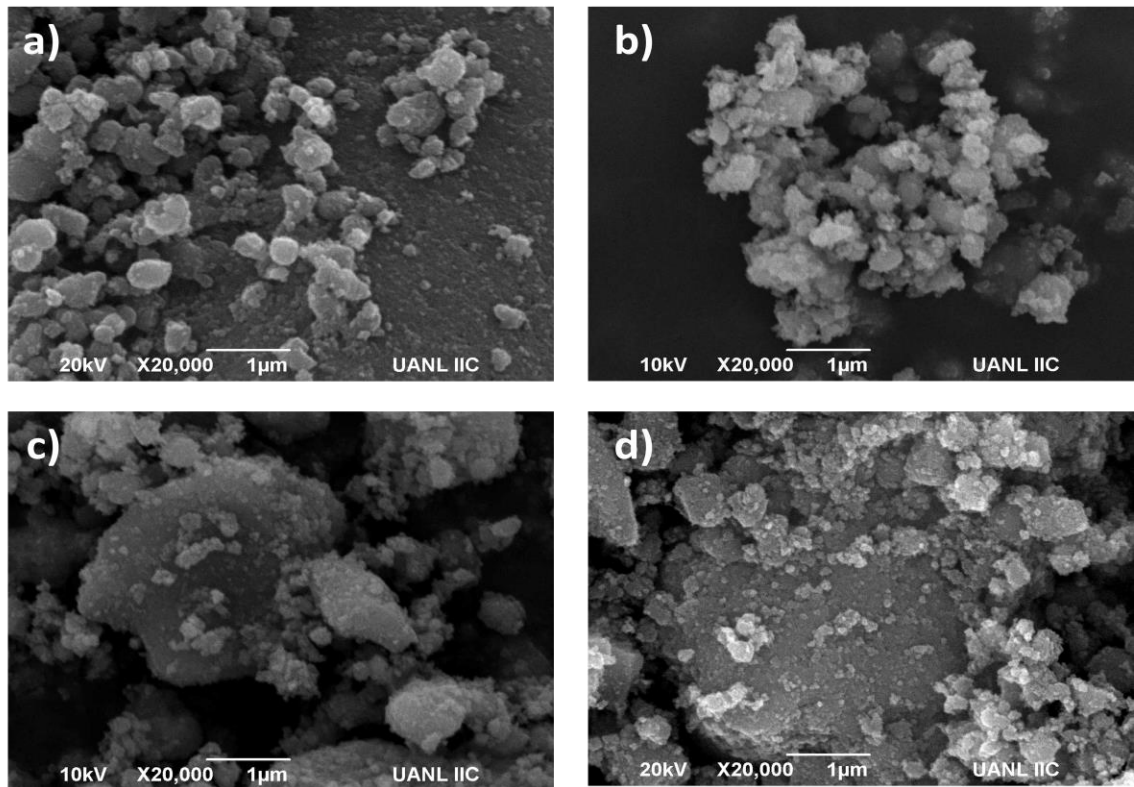


Fig. 3.19 Micrografías de los óxidos mixtos de níquel ($\text{NiTiO}_3\text{P}/\text{TiO}_2$):

a) NT5P; b) NT10P; c) NT20P y d) NT40P

Los óxidos mixtos de cobalto: CT5P, CT10P, CT20P y CT40P también fueron caracterizados mediante MEB, obteniendo las micrografías presentadas en la figura 3.20. En las imágenes se pueden observar partículas heterogéneas de óxido de titanio, con tamaños de entre 0.5 y 1 micra, en la superficie del titanato de cobalto, siendo éstas las partículas de mayor tamaño.

Se puede apreciar en la imagen del óxido mixto con 5% de CoTiO_3 (figura 3.20(a)) una mejor distribución de las partículas del óxido de titanio, observándose un recubrimiento total de la partícula del titanato.

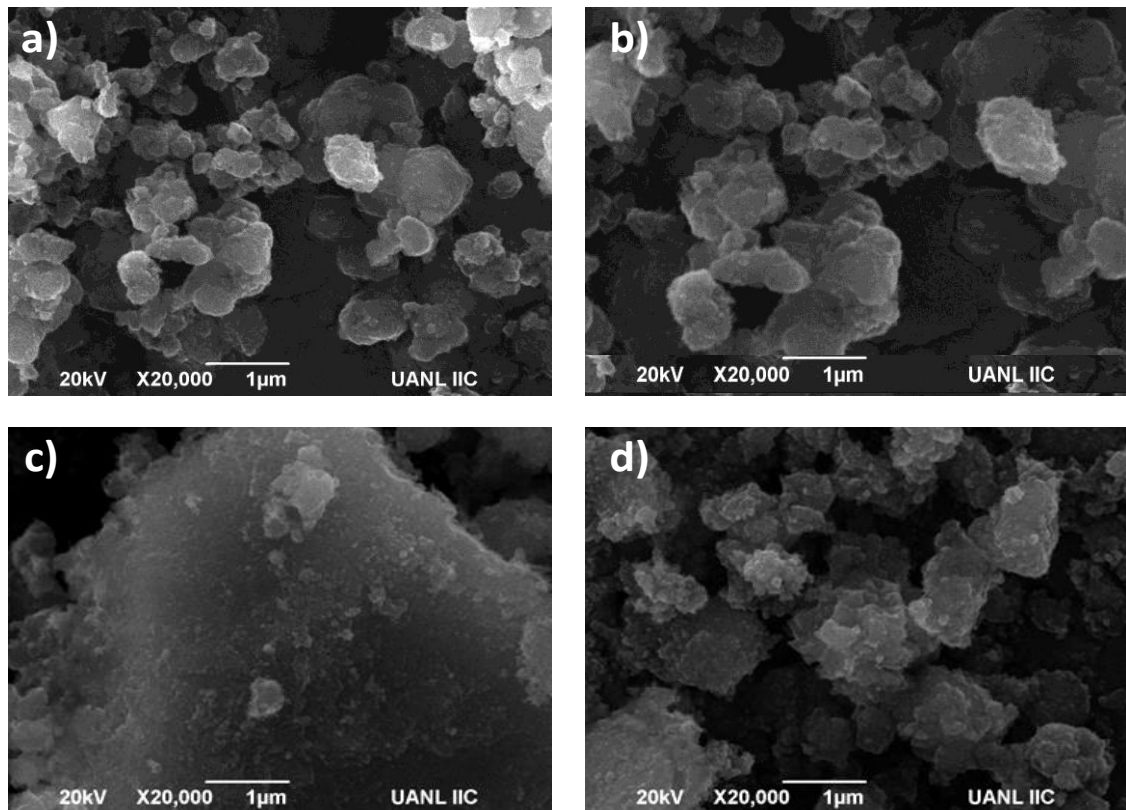


Fig. 3.20 Micrografías de los óxidos mixtos de cobalto ($\text{CoTiO}_3\text{P}/\text{TiO}_2$):

a) CT5P; b) CT10P; c) CT20P y d) CT40P

3.3.1.3 Fisisorción de nitrógeno (Método BET).

Los resultados del análisis de fisisorción de nitrógeno de los semiconductores mixtos de $\text{NiTiO}_3\text{P}/\text{TiO}_2$ y $\text{CoTiO}_3\text{P}/\text{TiO}_2$, preparados por el método de impregnación se presentan en la tabla 3.5.

Tabla 3.7 Área superficial de los óxidos mixtos $\text{NiTiO}_3\text{P}/\text{TiO}_2$ y $\text{CoTiO}_3\text{P}/\text{TiO}_2$ preparados por el método de impregnación.

Fotocatalizador	ÁREA BET (m²/g)	Fotocatalizador	ÁREA BET (m²/g)
NT5P	140	CT5P	119
NT10P	127	CT10P	112
NT20P	106	CT20P	103
NT40P	93	CT40P	85
TiO₂P25	50	TiO₂SG	137

Los resultados obtenidos muestran valores más altos de área superficial en los óxidos mixtos que en los titanatos puros, tanto de níquel como de cobalto, y aún más importante, presentan mayor área que el óxido de titanio comercial P25, lo que los presenta como una alternativa a dicho material.

3.3.1.4 Espectroscopía de UV-Vis.

El cálculo de la energía de banda prohibida de los óxidos mixtos de níquel y cobalto ($\text{NiTiO}_3\text{P}/\text{TiO}_2$ y $\text{CoTiO}_3\text{P}/\text{TiO}_2$), preparados por el método de impregnación, se realizó mediante la ecuación 2 de la página 46.

Utilizando los espectros de absorción de reflectancia difusa UV-Vis, que se presentan en la figura 3.21 y 3.22, correspondientes a los óxidos mixtos de $\text{NiTiO}_3\text{P}/\text{TiO}_2$ y $\text{CoTiO}_3\text{P}/\text{TiO}_2$ respectivamente, se puede apreciar que todos los materiales absorben en longitudes de onda menores a 400 nm, obteniendo como resultado materiales con un ancho de banda prohibida que oscila alrededor de 3.2 y 3.3 eV.

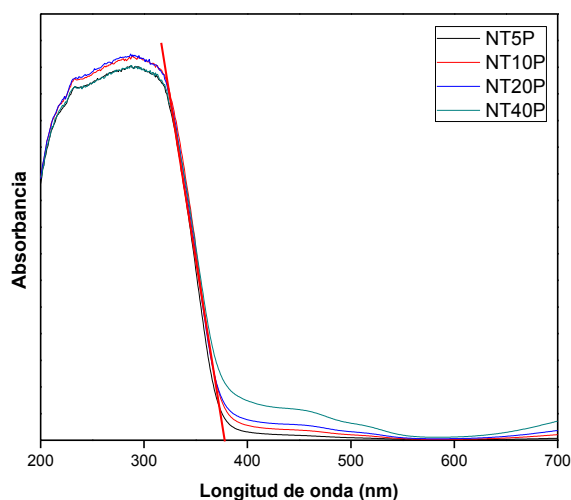


Fig. 3.22 Espectro de absorción de UV-Vis de los óxidos mixtos $\text{NiTiO}_3\text{P}/\text{TiO}_2$ obtenidos por el método impregnación.

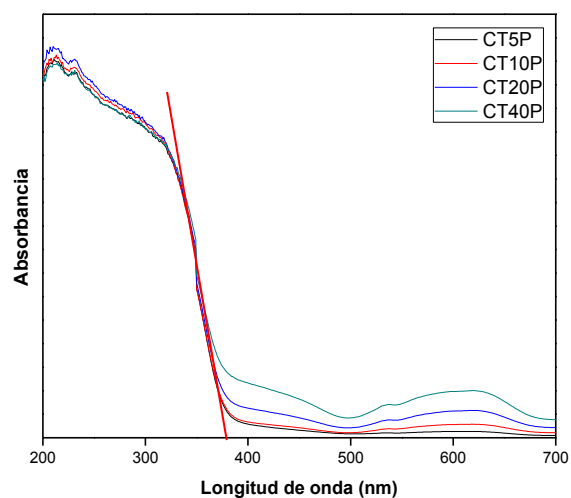


Fig. 3.21 Espectro de absorción de UV-Vis de los óxidos mixtos $\text{CoTiO}_3\text{P}/\text{TiO}_2$ obtenidos por el método impregnación.

3.3.2 Caracterización de los fotocatalizadores NiTiO₃ST/TiO₂ y CoTiO₃ST/TiO₂.

En el caso de los fotocatalizadores de NiTiO₃ST/TiO₂ y CoTiO₃ST/TiO₂, se optó por únicamente preparar los extremos de la serie de los óxidos mixtos, siendo estos los que contienen la composición 5 y 40% del titanato de níquel o cobalto, utilizando las siglas: NT5ST y NT40ST para el caso del níquel y CT5ST y CT40ST para el caso del cobalto.

3.3.2.1 Difracción de rayos-X (DRX).

En la figura 3.23 se presentan los difractogramas de los fotocatalizadores preparados con el titanato de níquel obtenido vía solvotermal, con el TiO₂SG (NiTiO₃ST/TiO₂), a las relaciones en peso de 5 y 40% del titanato de níquel, también calcinados a 320°C durante 2h, como se presentó anteriormente. Los resultados indican la presencia del óxido de titanio con estructura cristalina tipo anatasa, de acuerdo con la tarjeta JCPDS 00-021-1272 y dos pequeñas reflexiones en los ángulos θ 33 y 35, que corresponden al titanato de níquel (NiTiO₃) coincidiendo con la tarjeta reportada JCPDS 00-017-0617, observadas en la muestra con 5% del titanato de níquel (NT5ST), como se muestra en la figura 3.23(b). Además, se puede apreciar que al incrementar el porcentaje del titanato a 40% (NT40ST) se incrementó la intensidad de las señales correspondientes, como se observa en la figura 3.23(c).

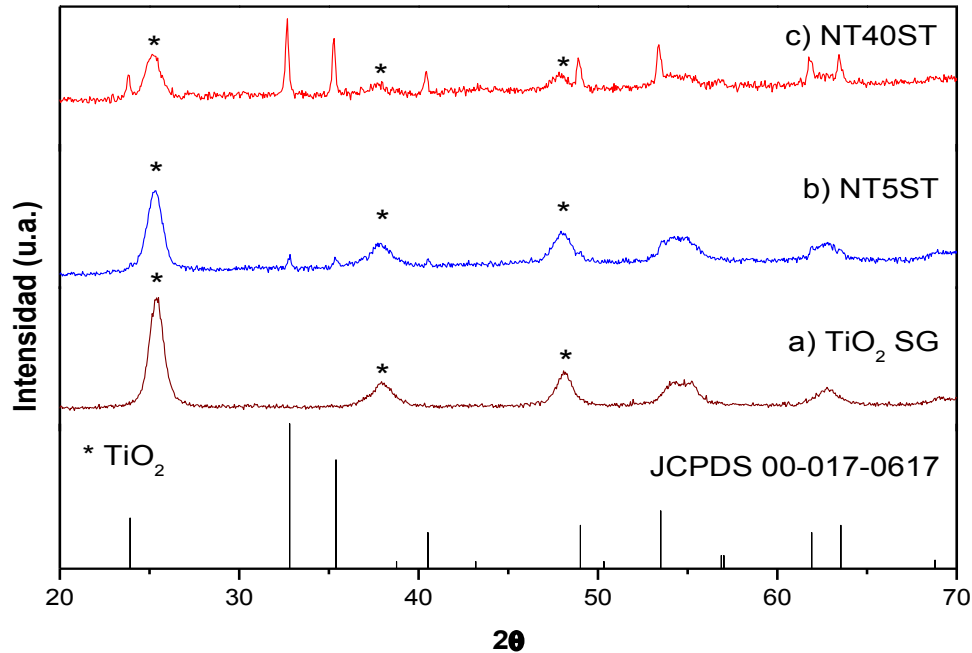


Fig. 3.23 Difractogramas de los óxidos mixtos de níquel, obtenidos por el método impregnación, preparados con NiTiO₃ST y TiO₂ SG (NiTiO₃ST/TiO₂).

Por otro lado, también se realizó la caracterización por difracción de rayos-X, para los fotocatalizadores de CoTiO₃ST/TiO₂, los que se realizaron de igual manera en una relación de 5 y 40% en peso del titanato, en este caso de cobalto (CoTiO₃), utilizando las siglas: CT5ST y CT40ST. Los difractogramas obtenidos se presentan en la figura 3.24.

Se observó algo muy similar que en los óxidos mixtos anteriores, donde se pudo apreciar el incremento en la intensidad de las reflexiones de la fase del CoTiO₃, también presentadas en los ángulos θ a 33 y 35. Esto se observa de manera más clara con el fotocatalizador, en el que se encuentra mayor cantidad

de titanato de cobalto, siendo éste el CT40ST, que coincide con la tarjeta reportada JCPDS 00-015-0866.

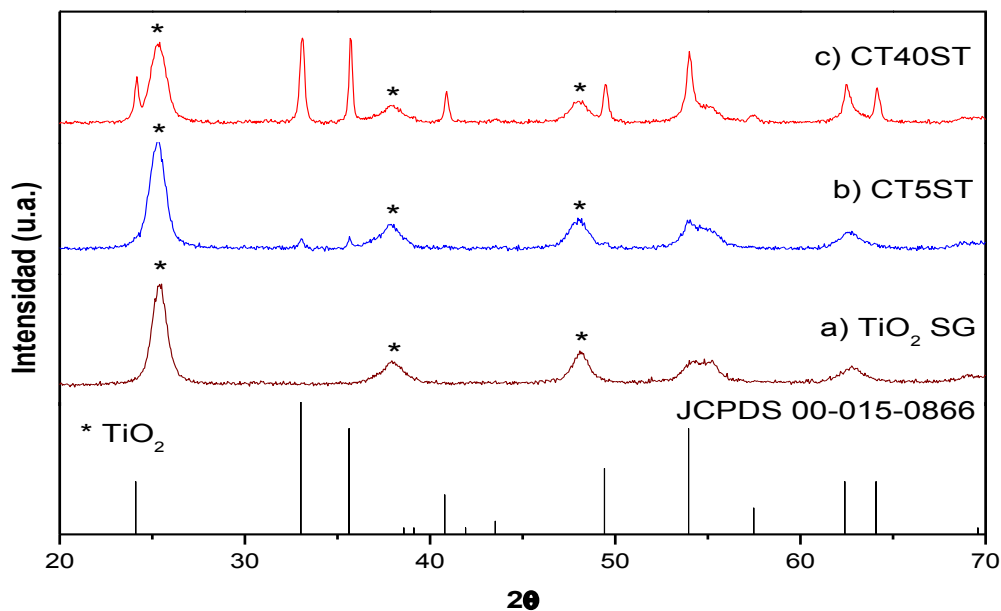


Fig. 3.24 Difractogramas de los óxidos mixtos de cobalto, obtenidos por el método impregnación, preparados con CoTiO_3 ST y TiO_2 SG ($\text{CoTiO}_3\text{ST}/\text{TiO}_2$).

3.3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Las micrográficas de las partículas de los óxidos mixtos de níquel y cobalto por solvotermal ($\text{NiTiO}_3\text{ST}/\text{TiO}_2$ y $\text{CoTiO}_3\text{ST}/\text{TiO}_2$) se presentan en la figura 3.25. En los fotocatalizadores con 5% del titanato, en ambos casos se observa una mejor distribución de las partículas del óxido de titanio en la superficie, esto en comparación con las imágenes de las figuras 3.25(b) y (d), que son las que corresponden a la composición de 40%, donde se aprecia de forma más clara que se presentan aglomerados en la superficie.

En todos los casos, las partículas del óxido de titanio que recubren a las partículas grandes de los titanatos, presentan tamaños nanométricos.

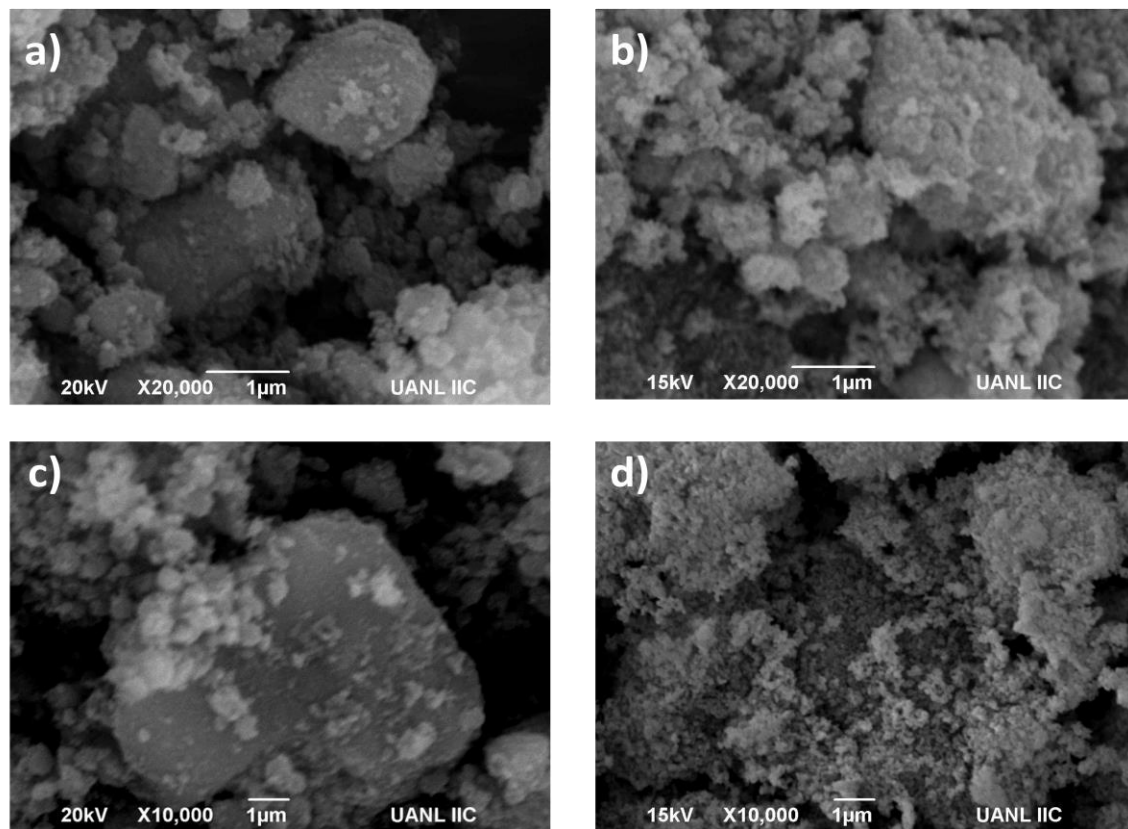


Fig. 3.25 Micrografías de los óxidos mixtos níquel y cobalto ($\text{NiTiO}_3\text{ST}/\text{TiO}_2$ y $\text{CoTiO}_3\text{ST}/\text{TiO}_2$): a) NT5ST; b) NT40ST; c) CT5ST y d) CT40ST.

3.3.2.3 Fisisorción de nitrógeno (Método BET).

Los resultados del análisis de fisisorción de nitrógeno de los fotocatalizadores mixtos de $\text{NiTiO}_3\text{ST}/\text{TiO}_2$ y $\text{CoTiO}_3\text{ST}/\text{TiO}_2$, preparados por el método de impregnación, se reportan en la tabla 3.5.

Tabla 3.8 Área superficial de los óxidos mixtos $NiTiO_3ST/TiO_2$ y $CoTiO_3ST/TiO_2$ preparados por el método de impregnación.

Fotocatalizador	ÁREA BET (m ² /g)	Fotocatalizador	ÁREA BET (m ² /g)
NT5ST	148	CT5ST	124
NT40ST	88	CT40ST	90
TiO₂P25	50	TiO₂SG	137

Los resultados obtenidos muestran valores ligeramente más altos que los fotocatalizadores preparados por el método Pechini, tanto para el níquel como para el cobalto, coincidiendo con la disminución en el tamaño de partícula de los materiales obtenidos por Solvotermal.

3.3.2.4 Espectroscopía de UV-Vis.

El ancho de banda prohibida de estos fotocatalizadores también se calculó con la ecuación 2 de la página 46, utilizando los espectros de absorción de radiación UV-Vis, que se presentan en las figuras 3.26 y 3.27.

Estos resultados son muy similares a los anteriormente descritos, donde se puede apreciar que todos los fotocatalizadores absorben en longitudes de onda menores a 400 nm, obteniendo como resultado materiales con un ancho de banda prohibida que oscila alrededor de 3.2 y 3.3 eV.

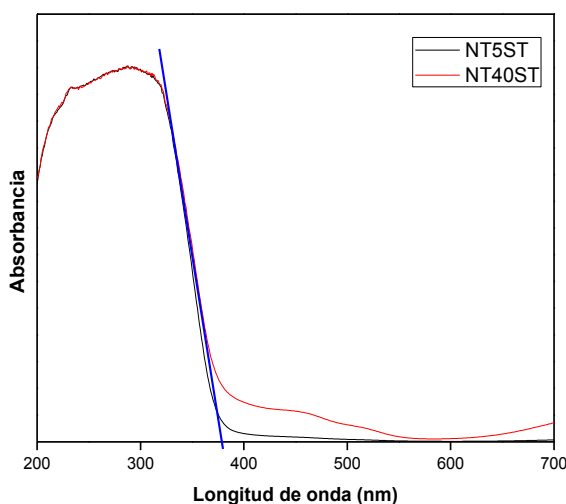


Fig. 3.26 Espectro de absorción de UV-Vis de los óxidos mixtos NiTiO₃ST/TiO₂ obtenidos por el método impregnación

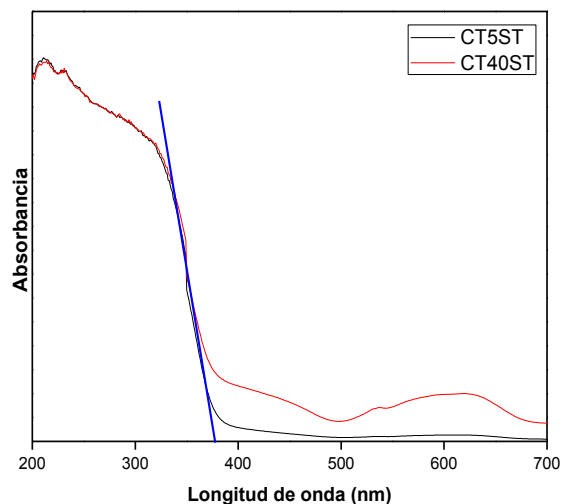


Fig. 3.27 Espectro de absorción de UV-Vis de los óxidos mixtos CoTiO₃ST/TiO₂ obtenidos por el método impregnación.

3.4 Pruebas de degradación fotocatalítica.

3.4.1 Rodamina B (RhB).

3.4.1.1 Degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz visible utilizando el NiTiO₃ y CoTiO₃ obtenidos por el método de Pechini (P) y Solvotermal (ST).

La actividad fotocatalítica de los semiconductores obtenidos por los métodos de Pechini y Solvotermal se evaluó utilizando como molécula modelo el colorante Rodamina B (RhB), en disolución acuosa. Los fotocatalizadores utilizados en esta prueba de degradación fueron el NiTiO₃P, CoTiO₃P, NiTiO₃ST y CoTiO₃ST.

En la figura 3.28 se muestran las curvas obtenidas del cambio de concentración de la RhB en disolución acuosa, en función del tiempo irradiado, que fue de 300 min. Así mismo, se muestra en la misma figura la estabilidad del colorante RhB, en ausencia del fotocatalizador (fotólisis), donde se puede apreciar que después de las 5 h de irradiación, el cambio en la concentración es de alrededor del 6%, indicando una alta estabilidad del material.

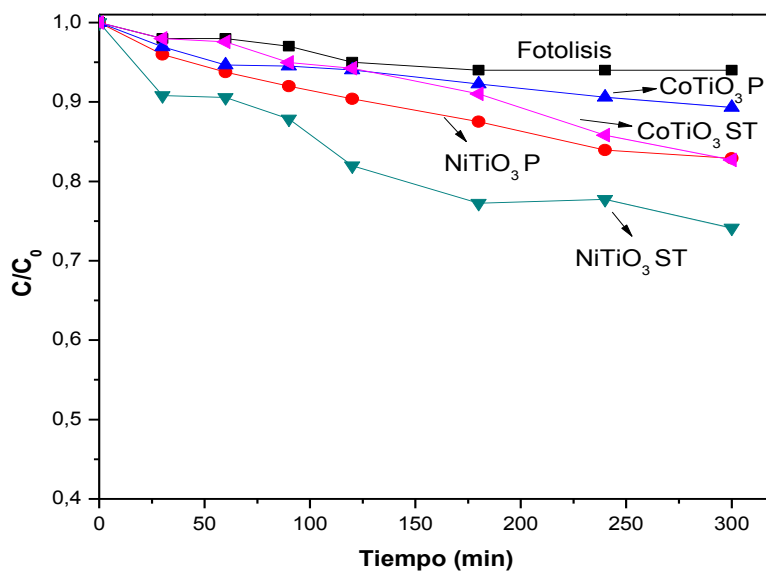


Fig. 3.28 Fotodegradación del colorante RhB a 5 ppm utilizando como fotocatalizadores el NiTiO₃ P, CoTiO₃ P, NiTiO₃ ST y CoTiO₃ ST.

Se pudo apreciar, que, en ambos casos, se presentó una mayor actividad fotocatalítica en los materiales obtenidos por el método de Solvotermal, lo que puede asociarse con la reducción del tamaño de partícula descrito anteriormente, así como el ligero aumento del área superficial en los mismos, siendo estas dos propiedades fundamentales de un semiconductor.

3.4.1.2 Degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz visible utilizando los óxidos mixtos de NiTiO₃P/TiO₂, CoTiO₃P/TiO₂, NiTiO₃ST/TiO₂ y CoTiO₃ST/TiO₂.

Los óxidos mixtos obtenidos por el método de impregnación, utilizando los titanatos de níquel y cobalto sintetizados por Pechini y Solvothermal, junto con el óxido de titanio por sol-gel, se probaron en la degradación fotocatalítica del colorante RhB a 5 ppm. En la figura 3.29(a) se presentan las curvas obtenidas para el cambio de concentración del colorante RhB, utilizando los fotocatalizadores de NiTiO₃P/TiO₂, en las diferentes relaciones en porcentaje, peso que se describieron con anterioridad.

Se pudo apreciar que la mayoría de los semiconductores presentan un porcentaje mayor de degradación que el óxido de titanio comercial (P25), con excepción del NT40P. Esto pudiera ser ocasionado a la aglomeración de partículas de TiO₂ en la superficie del material, lo que pudo haber evitado tener un área de contacto adecuada para llevar de manera más eficiente las reacciones de oxidación-reducción; sin embargo, en el caso de los fotocatalizadores NT5P, NT10P y NT20P, se observó un mayor rendimiento que el P25, teniendo porcentajes de degradación que van desde 79 a 87%, siendo el fotocatalizador con mayor rendimiento fotocatalítico el NT5P. Esto pudiera atribuirse a la alta área superficial que presentaron los óxidos mixtos.

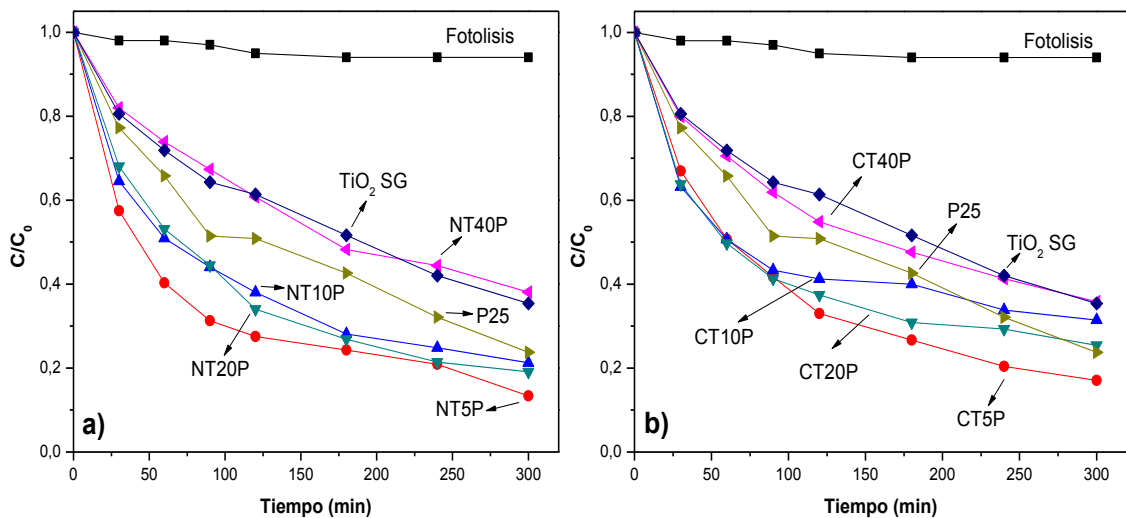


Fig. 3.29 Fotodegradación del colorante RhB a 5 ppm utilizando los óxidos mixtos de níquel y cobalto: a) $NiTiO_3P/TiO_2$ y b) $CoTiO_3P/TiO_2$.

Un comportamiento similar se presentó en los fotocatalizadores de $CoTiO_3P/TiO_2$ empleados en la degradación fotocatalítica de la RhB, tal como se observa en la figura 3.29(b), donde se aprecia que los cuatro materiales siguen la misma tendencia, resultando en este caso que el semiconductor CT5P (5% $NiTiO_3P$ y 95% TiO_2SG) es el que presenta una mayor actividad ante la degradación del colorante RhB, en un tiempo de reacción de 300 min, obteniendo un 83% contra el 76% del P25.

De la misma manera, se realizaron pruebas de actividad fotocatalítica de los óxidos mixtos de níquel y cobalto obtenidos por impregnación, pero esta vez utilizando los titanatos sintetizados por Solvothermal: $NiTiO_3ST/TiO_2$ y $CoTiO_3ST/TiO_2$, que se muestran en la figura 3.30, siendo éstos el NT5ST, NT40ST, CT5ST y CT40ST.

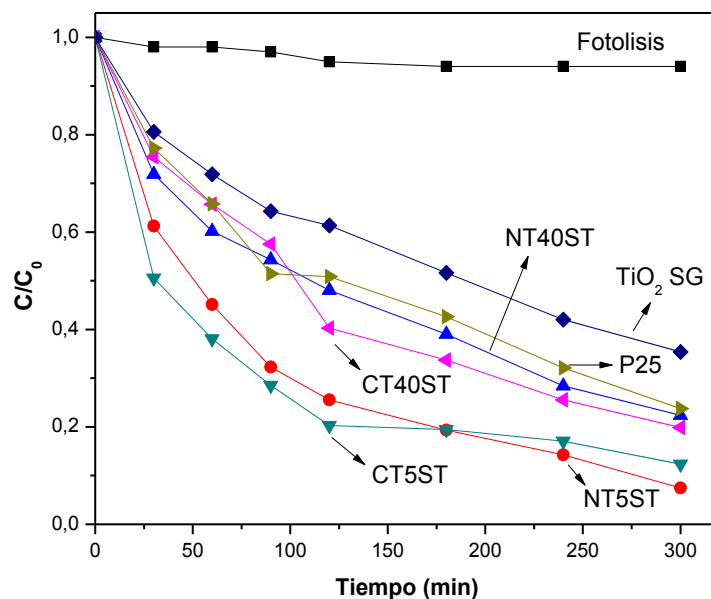


Fig. 3.30 Fotodegradación del colorante RhB a 5 ppm utilizando los óxidos mixtos de níquel y cobalto: NT5ST, NT40ST, CT5ST y CT40ST.

Como se mencionó con anterioridad, en el caso de los óxidos mixtos a base de los titanatos obtenidos vía Solvotermal, se optó por probar los extremos de la serie de óxidos mixtos preparados por impregnación inicialmente, para ver el efecto que estos tendrían en la degradación. Se pudo observar un comportamiento similar a lo sucedido con los óxidos mixtos de las figuras 3.29(a) y 3.29(b). En este caso, los cuatro semiconductores empleados en la degradación, presentaron mayor actividad que el P25, en un tiempo de reacción de 300 min bajo irradiación de luz solar simulada.

De manera un poco más marcada, se observó que los materiales con 5% del titanato, níquel y cobalto respectivamente para NT5ST y CT5ST, presentan mayor actividad. Si se comparan los porcentajes de degradación obtenidos con estos semiconductores con los descritos en las figuras 3.29(a) y 3.29(b), en el

caso de NT5P y CT5P, respectivamente, se pudo ver un ligero incremento de actividad fotocatalítica en estos semiconductores.

El incremento de la actividad fotocatalítica pudiera ser atribuida al aumento en el área superficial de los materiales, así como al método utilizado, favoreciendo el depósito de las partículas del óxido de titanio en el titanato (níquel/cobalto), lo que puede provocar una mayor adsorción de moléculas del colorante disponibles en la superficie para poder reaccionar con los huecos y electrones que se generan durante la reacción y con ello se promueve la separación de cargas con el semiconductor. Aunado a esto, se puede adjudicar el aumento de actividad con la reducción del tamaño de partícula que brindó el método de síntesis.

En la tabla 3.7 se muestra un resumen de los resultados obtenidos de la actividad fotocatalítica, tanto de los semiconductores puros obtenidos vía Pechini y Solvothermal, así como la serie de sus óxidos mixtos preparados por impregnación, irradiados bajo luz solar simulada, en la degradación del colorante RhB.

Tabla 3.9 Resumen de resultados de la degradación del colorante RhB bajo irradiación de luz solar simulada utilizando los titanatos puros así como sus óxidos mixtos.

Fotocatalizador	Área BET (m²/g)	Eg (eV)	% de degradación
NiTiO ₃ P	25	2.6	17
NT5P	140	3.3	87
NT10P	127	3.3	79
NT20P	106	3.3	81
NT40P	93	3.3	62
CoTiO ₃ P	10	2.4	11
CT5P	119	3.2	83
CT10P	112	3.2	68
CT20P	103	3.2	74
CT40P	85	3.2	64
NiTiO ₃ ST	37	2.6	26
NT5ST	148	3.3	92
NT40ST	88	3.3	77
CoTiO ₃ ST	17	2.4	17
CT5ST	124	3.2	86
CT40ST	90	3.2	81
TiO ₂ SG	137	3.2	64
TiO ₂ (P25)	50	3.2	76

Los fotocatalizadores que mostraron tener una mayor actividad fotocatalítica se presentan en la figura 3.31.

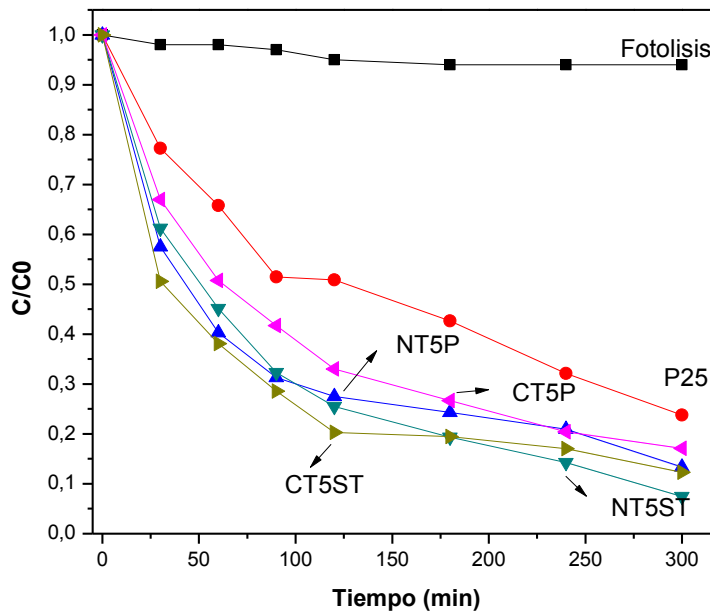


Fig. 3.31 Fotodegradación del colorante RhB a 5 ppm utilizando los óxidos mixtos con mayor actividad fotocatalítica: NT5P, NT5ST, CT5P y CT5ST.

Se puede apreciar de manera más clara, en la figura anterior, que los cuatro semiconductores con composición 5-95% ($MTiO_3/TiO_2$ donde $M = Ni, Co$) fueron los semiconductores que mejor actividad fotocatalítica mostraron, siendo superiores en porcentaje de degradación que el óxido de titanio (P25).

3.4.1.3 Espectro de UV-Vis y mecanismo de reacción.

En la figura 3.32 se presenta el espectro de UV-Vis del óxido mixto NT5ST obtenido por el método de impregnación. Este fotocatalizador fue el que presentó mayor actividad bajo irradiación de luz solar simulada, degradando al 87% el colorante RhB, en 300 minutos de reacción.

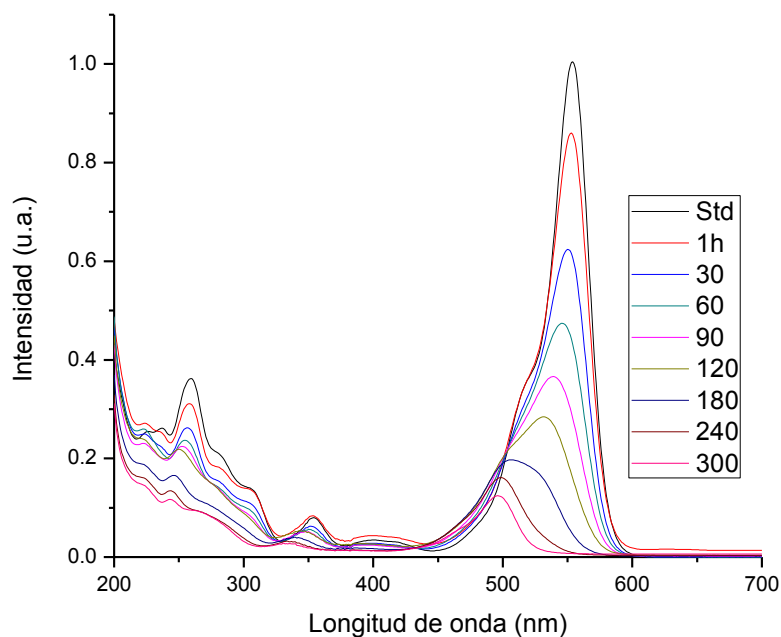


Fig. 3.32 Espectro UV-Vis del colorante RhB utilizando el óxido mixto NT5ST obtenido por el método de impregnación irradiado con luz solar simulada.

En la imagen se observa la banda característica de absorción del colorante, a una longitud de onda de 554 nm, la cual disminuye gradualmente, y es seguida de un desplazamiento de la misma hacia longitudes de onda menores, a partir de los 90 min de irradiación. Observando este comportamiento de las curvas de absorción y basado en reportes encontrados

en la bibliografía, el mecanismo que predomina en este caso de degradación de la RhB se apeg a una de-etilación [75], como se describe a continuación.

De acuerdo con estudios realizados para conocer la vía que sigue la RhB durante el proceso de degradación, esto puede ocurrir mediante dos mecanismos que compiten: uno de ellos puede ser una de-etilación sucesiva, que produce un desplazamiento en las bandas de absorción del colorante (RhB) hacia longitudes de onda cortas y posterior a esto, empiezan a formarse intermediarios, tal como se observa en la figura 3.33.

Basado en reportes previos [76-77] el proceso inicia con la decoloración del colorante, que es ocasionada por la pérdida de los grupos etilo. Posteriormente se lleva a cabo el desplazamiento de las bandas de absorción hacia longitudes de onda menores. La formación de los grupos intermediarios es provocada por la pérdida de los grupos etilo. Durante este proceso de la de-etilación se pudo encontrar la formación de intermediarios como la N-dietilrodamina, la N-etilrodamina, la rodamina y hasta llegar a la mineralización completa.

Por otra parte, se tiene el rompimiento directo de los anillos aromáticos [ref]. En este caso, el proceso empieza por el ataque al anillo aromático de los radicales OH; esto conlleva a la degradación de la RhB y provoca la disminución de las bandas de absorción de manera gradual, sin mostrar desplazamientos de las mismas.

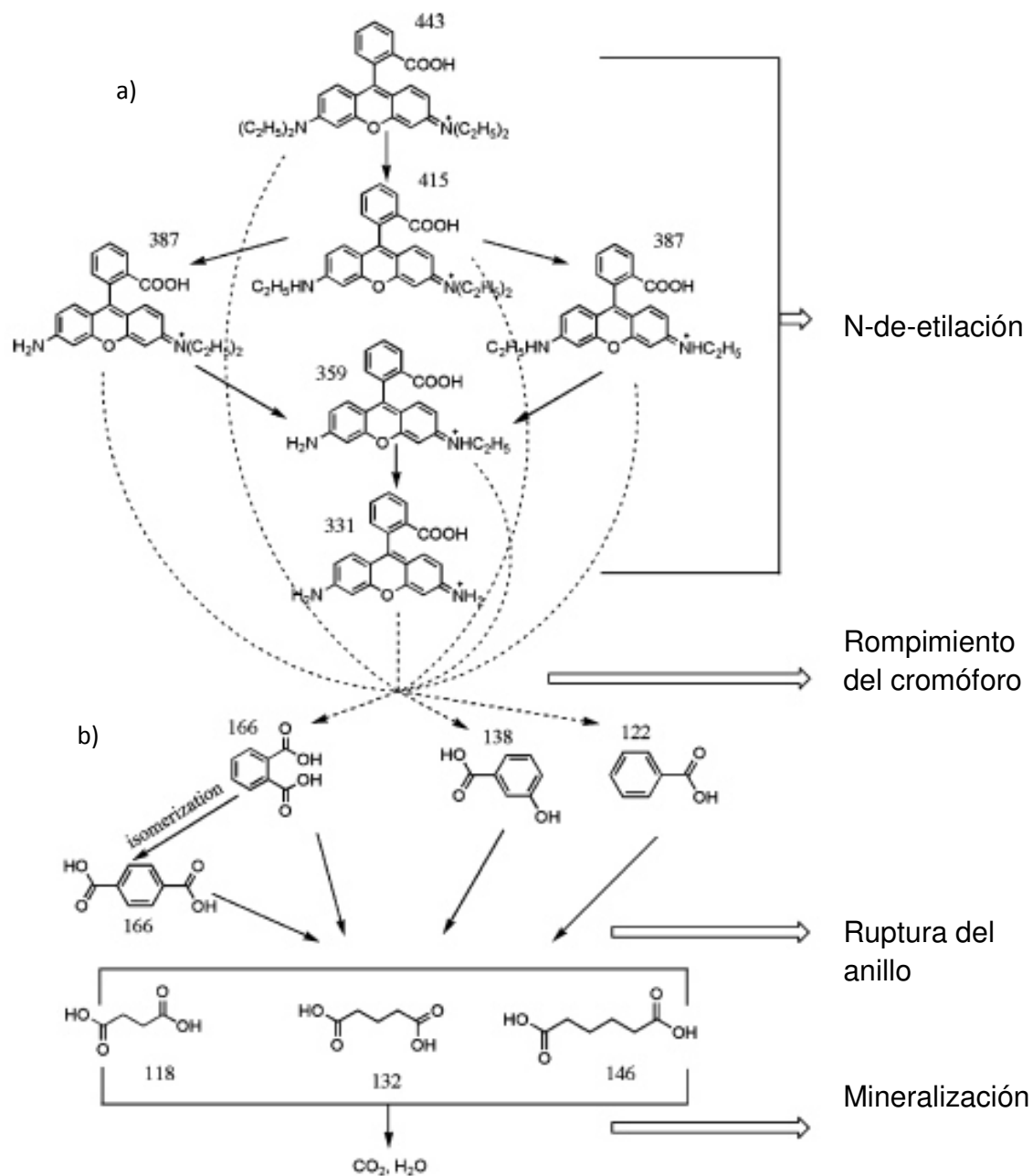


Fig. 3.33 Subproductos intermedios del proceso de fotodegradación del colorante RhB:

a) de-etilación; b) ataque directo al anillo aromático [78].

3.4.1.4 Cálculos cinéticos y determinación de carbón orgánico total.

En la tabla 3.8 se presentan los resultados de los cálculos cinéticos de todos los fotocatalizadores que fueron evaluados en la degradación del colorante Rodamina B (RhB), bajo irradiación de luz solar simulada.

Tabla 3.10 Parámetros cinéticos para la degradación de la RhB bajo irradiación de luz solar simulada utilizando los titanatos de níquel y cobalto puros así como sus óxidos mixtos.

Fotocatalizador	$t_{1/2}$ (min)	R^2	k (min^{-1})
NiTiO ₃ P	990	0.92	---
NT5P	56	0.90	0.013
NT10P	63	0.90	0.010
NT20P	72	0.92	0.011
NT40P	172	0.93	0.004
CoTiO ₃ P	970	0.90	---
CT5P	57	0.94	0.012
CT10P	62	0.95	0.010
CT20P	65	0.93	0.011
CT40P	161	0.94	0.0041
NiTiO ₃ ST	138	0.90	0.005
NT5ST	51	0.92	0.013

NT40ST	110	0.94	0.0061
CoTiO ₃ ST	115	0.97	0.0058
CT5ST	29	0.95	0.029
CT40ST	103	0.93	0.006
TiO ₂ (P25)	127	0.94	0.0045

El análisis de los resultados obtenidos muestra que los fotocatalizadores obtenidos por el método de impregnación presentan valores de la constante de velocidad mayores que la del óxido de titanio P25, siendo los catalizadores con composición 5-95% (MTiO₃/TiO₂) los que presentan menor tiempo de vida media; en especial, los preparados a partir de los titanatos obtenidos por el método Solvotermal.

Es importante resaltar que todos los óxidos mixtos, a excepción de los NT40P y CT40P, presentan un menor tiempo de vida media, a comparación del P25. Esto es un dato relevante obtenido.

Por otro lado, cabe notar que todos los materiales preparados a base de los titanatos obtenidos por Solvotermal, presentan una disminución en el tiempo de vida media.

Además, mediante el análisis de carbón orgánico total (TOC) se determinó el grado de mineralización del colorante RhB, en las pruebas realizadas a 5 h de irradiación. Para esta prueba se utilizaron los materiales que mejor comportamiento fotocatalítico presentaron, es decir el NT5ST y CT5ST.

Los resultados se presentan en la figura 3.34, donde se observa que, aunque el porcentaje de degradación de degradación en ambos casos es alto, no sucedió lo mismo en la mineralización de la molécula. En este sentido, se puede mencionar que se obtuvo una mineralización parcial de la molécula.

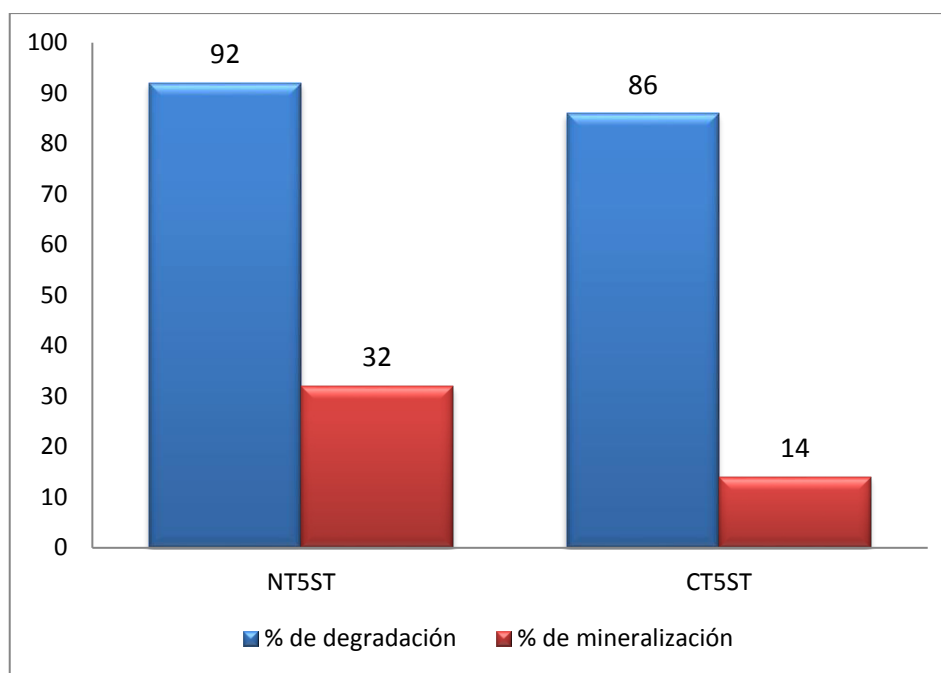


Fig. 3.34 Porcentaje de degradación y de mineralización del colorante RhB utilizando los óxidos mixtos NT5ST y CT5ST.

3.4.2 Índigo carmín (IC).

Con los resultados anteriormente obtenidos, se decidió utilizar los óxidos mixtos que presentaron mayor actividad fotocatalítica para ser evaluados en la degradación del colorante índigo carmín (IC) y ver la respuesta de éstos. Los resultados obtenidos en la fotodegradación del IC a 30 ppm, después de 60 minutos de irradiación con luz solar simulada, se presentan en la figura 3.35. En

este caso, como se mencionó, únicamente se presentan los resultados de los óxidos mixtos con composición de 5-95% ($MTiO_3/TiO_2$ donde $M = Ni, Co$), con siglas NT5P, NT5ST, CT5P y CT5ST, ya que los resultados obtenidos con los semiconductores puros no presentan un porcentaje de degradación significativo para el IC.

Cabe mencionar que originalmente las pruebas se realizaron con un periodo de reacción de 120 min; pero, como se puede observar en la figura, prácticamente a partir de los 30 min de reacción, los materiales degradan casi al 100% la molécula orgánica

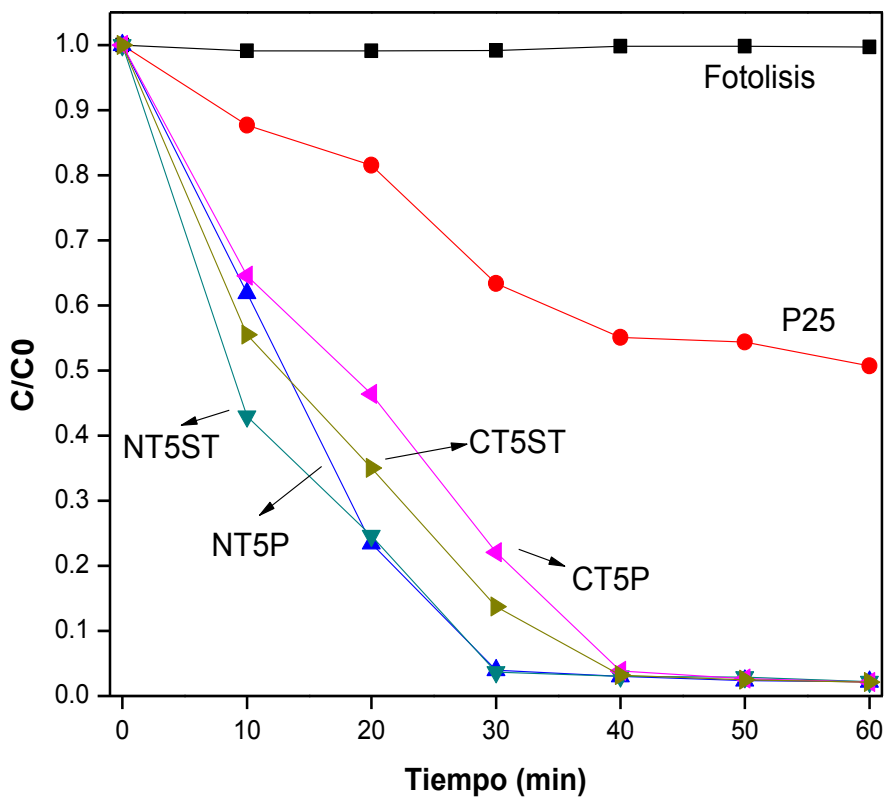


Fig. 3.35 Fotodegradación del colorante IC a 30 ppm utilizando los óxidos mixtos con mayor actividad fotocatalítica: NT5P, NT5ST, CT5P y CT5ST.

Aquí se pudo apreciar que todos los materiales presentan mejor comportamiento que el óxido de titanio comercial P25, que obtuvo un porcentaje de degradación del 49%, en comparación con los otros cuatro fotocatalizadores, obteniendo resultados entre el 96 y 97%, siendo el NT5ST el que presentó un menor tiempo de vida media; siendo, en este caso, el que presenta una mayor actividad fotocatalítica. Esto permite afirmar que los óxidos mixtos empleados son más efectivos que el P25.

Este alto porcentaje puede atribuirse a que, normalmente, en la degradación de un colorante se ve involucrada la decoloración, ocurriendo de esta manera la eliminación de los cromóforos, siendo éstos los responsables del color, es por eso que se le atribuye la rapidez con que estos fotocatalizadores llevaron a cabo la degradación de esta molécula.

3.4.3 Ácido salicílico (AS).

Como en el caso anterior, los fotocatalizadores que resultaron ser más efectivos en la degradación de la Rodamina B (RhB) fueron probados en la fotodegradación del ácido salicílico (AS), con una concentración de 30 ppm, bajo irradiación de luz solar simulada, por un periodo de reacción de 300 min. En la figura 3.36 se presentan las curvas obtenidas en la degradación de esta molécula, utilizando como semiconductores el NT5P, NT5ST, CT5P y CT5ST.

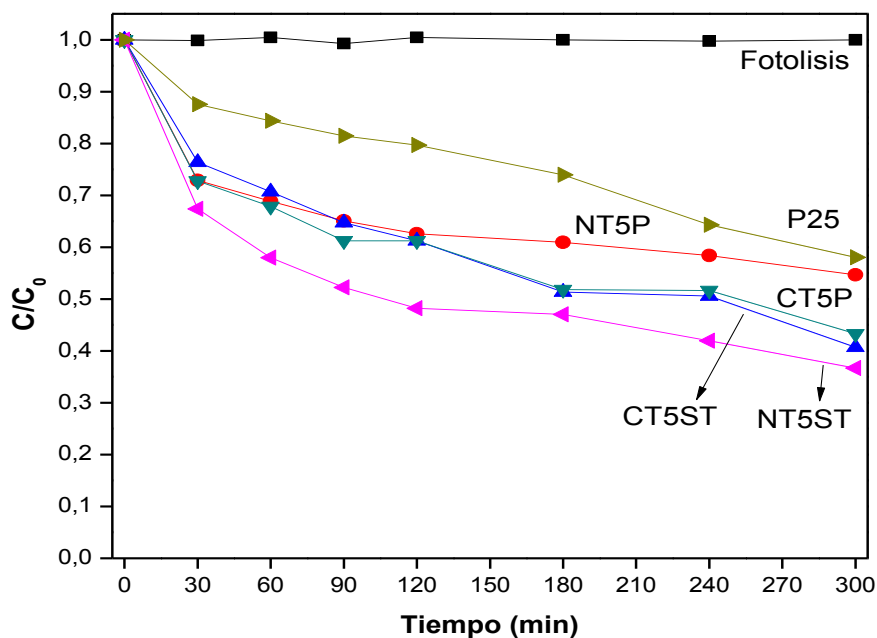


Fig. 3.36 Fotodegradación del medicamento AS a 30 ppm utilizando los óxidos mixtos con mayor actividad fotocatalítica: NT5P, NT5ST, CT5P y CT5ST.

El fotocatalizador que presentó un mejor comportamiento con respecto al óxido de titanio comercial P25 fue el NT5ST, nuevamente, logrando un porcentaje de degradación de 63% después de 5 h de reacción, y obteniendo el P25 un 42%. Los porcentajes de degradación de todos los materiales se presentan en la tabla 3.9.

Tabla 3.11 Porcentajes de degradación de los fotocatalizadores empleados en la degradación del medicamento AS a 30 ppm.

Material	% de degradación
NT5P	45
NT5ST	63
CT5P	57
CT5ST	60
P25	42

Los valores cinéticos para la degradación de esta molécula con los materiales empleados se calcularon con las ecuaciones 4 y 5, presentadas en el capítulo II, obteniendo valores de tiempo de vida media de 105 min para el medicamento AS; esto calculado para el fotocatalizador NT5ST, siendo este valor mucho menor que el calculado para el P25.

Mediante el análisis de carbón orgánico total se determinó el porcentaje de mineralización obtenido para el AS, empleando el fotocatalizador que mejor actividad presentó en la degradación, tal como se muestra en la figura 3.37.

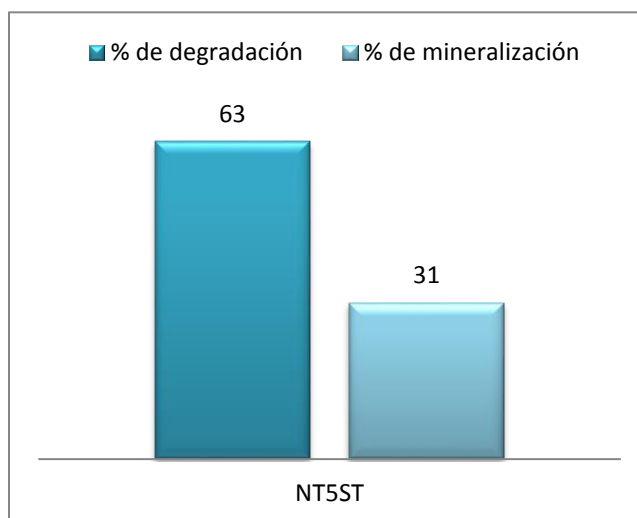


Fig. 3.37 Porcentaje de degradación y de mineralización del medicamento AS utilizando el óxido mixto NT5ST.

Estos resultados revelan que los materiales sintetizados por el método de impregnación presentaron una mayor actividad fotocatalítica para la degradación de las moléculas modelo empleadas: RhB, IC y AS, irradiadas bajo luz solar.

A continuación, en la figura 3.38 se presentan de manera resumida los resultados obtenidos en la degradación, utilizando el fotocatalizador que mejor comportamiento presentó ante las tres moléculas modelo empleadas, contra los resultados obtenidos para el óxido comercial P25.

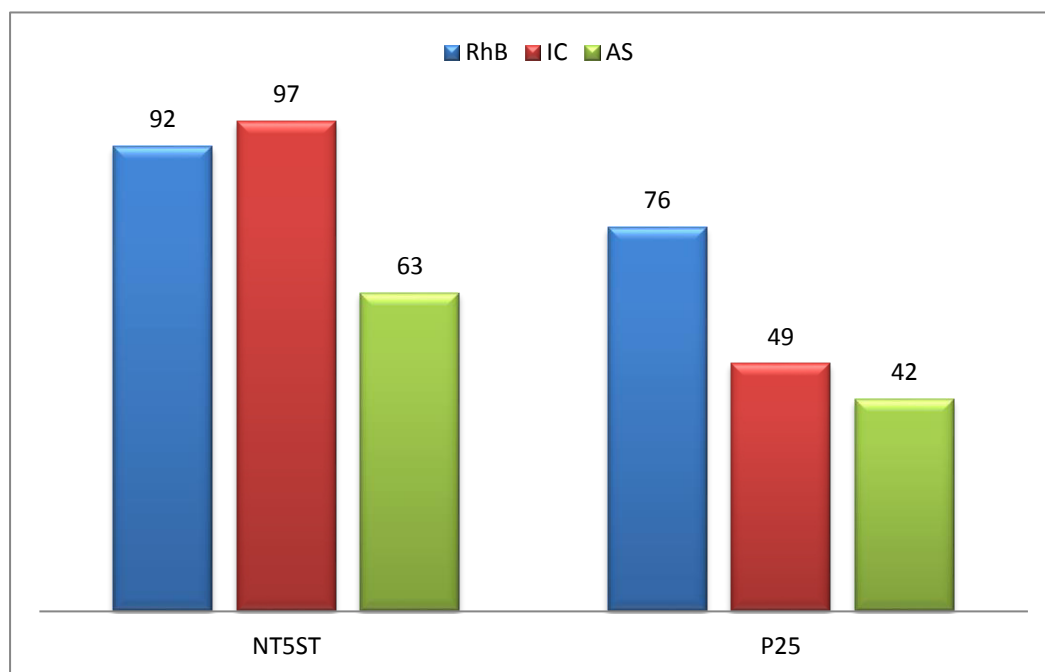


Fig. 3.38 Porcentajes de degradación de las tres moléculas orgánicas modelo: RhB, IC y AS utilizando el mejor fotocatalizador vs el óxido de titanio comercial (P25).

3.5 Distribución de tamaño de partícula.

Con la finalidad de entender de una mejor manera el comportamiento del fotocatalizador NT5ST, debido a la buena actividad fotocatalítica en la degradación de las moléculas estudiadas, se realizó el análisis de distribución de tamaño de partícula de los dos semiconductores con los cuales este óxido mixto fue sintetizado: para esto se empleó el titanato de níquel obtenido vía Solvotermal (NiTiO₃ST) y el óxido de titanio preparado vía Sol-gel (TiO₂SG), obteniendo las imágenes que se presentan en la figura 3.39(a) y 3.39(b).

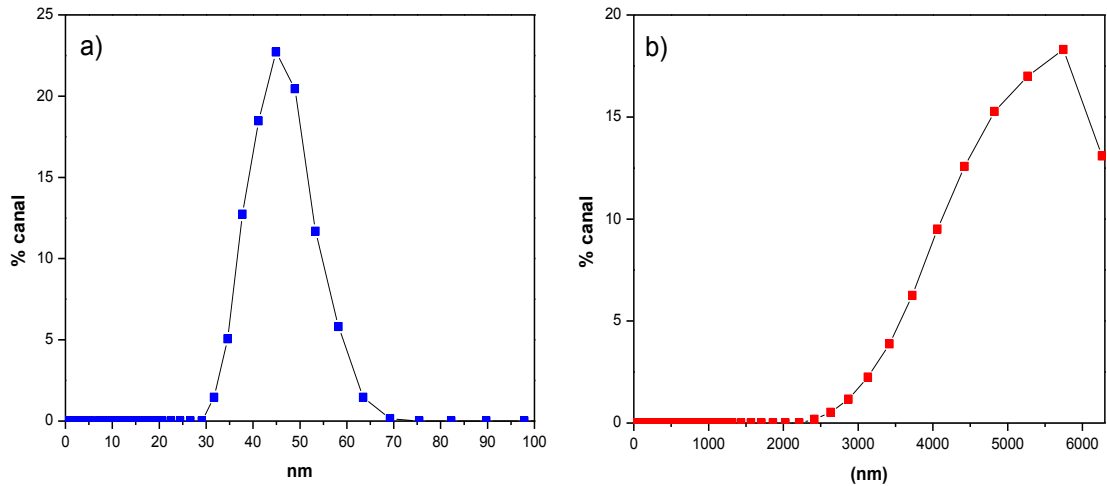


Fig. 3.39 Distribución de tamaño de partícula de los semiconductores:

a) TiO_2SG y b) $NiTiO_3ST$.

Se puede observar, que en la figura 3.39(a), correspondiente al TiO_2SG , se aprecia una distribución de tamaño de partícula de alrededor de 45 nm para las partículas del óxido de titanio, las que como se vio en las micrografías de la figura 3.25(a), se depositan de manera uniforme recubriendo las partículas del $NiTiO_3ST$. Con este análisis se obtuvo una distribución de tamaño de entre 5 y 6 micras.

3.6 Potencial Zeta (PZ).

Otra técnica que se empleó para la caracterización de los fotocatalizadores TiO_2SG y NiTiO_3ST , con los que se realizó la síntesis del NT5ST por el método de impregnación, fue la determinación del potencial zeta de estos materiales de partida. En la figura 3.40 se presenta el potencial zeta obtenido vs un barrido de pH, para cada uno de los semiconductores; obteniendo que en el punto isoeléctrico, a un pH de entre 6 y 6.5 se presentan las partículas del TiO_2SG con carga positiva y las partículas del NiTiO_3ST cuentan con carga negativa, teniendo como resultado una buena interacción entre las partículas nanométricas del óxido de titanio que se depositan en la superficie de las partículas del titanato de níquel.

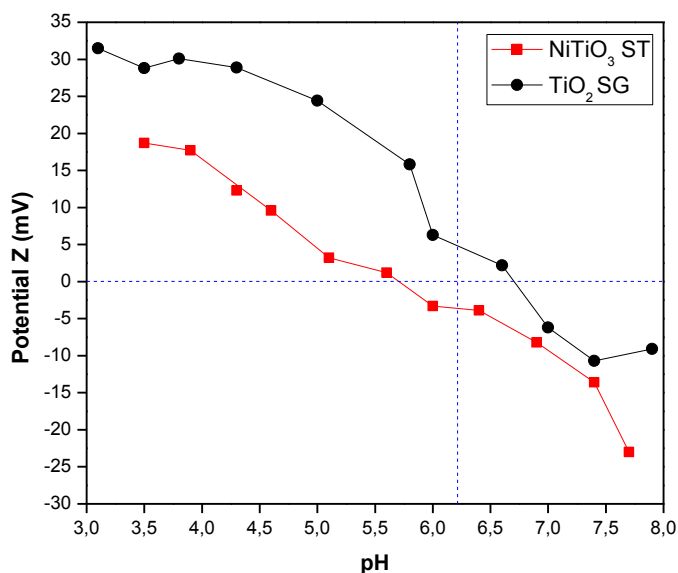


Fig. 3.40 Potencial Zeta vs pH de los fotocatalizadores: NiTiO_3ST y TiO_2SG .

3.7 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

Para la determinación de la posición de la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) de los materiales de partida para la preparación del NT5ST, utilizando el método de impregnación, se empleó la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica a través de un potenciostato. El nivel de potencial empleado fue de 0.4 a 1.2 V vs Ag/AgCl.

En la figura 3.41 se muestra la estructura de bandas de ambos materiales. Para fines de comparación, se llamará al NiTiO_3ST como componente A y al TiO_2SG como componente B. Basados en la bibliografía, se puede argumentar que este tipo de heterounión es del Tipo I [79].

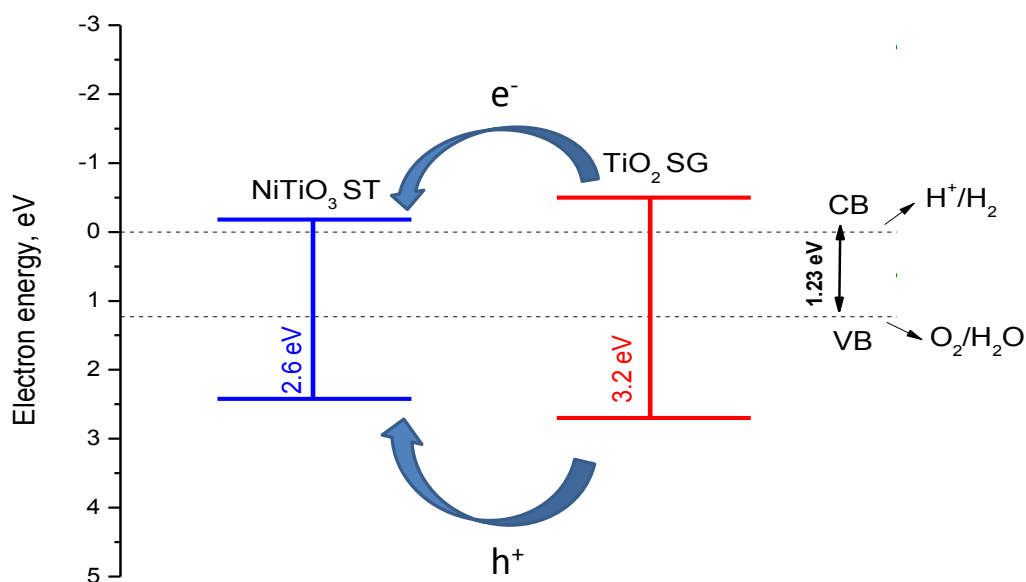


Fig. 3.41 Diagrama de bandas del NiTiO_3ST y TiO_2SG .

Esta heterounión consta de dos semiconductores, donde la banda de conducción del componente B es más negativa que la del componente A y, a su vez, la banda de valencia del componente B es más positiva que la del componente A; por lo tanto, los huecos y electrones que se transfieren y acumulan son básicamente en el componente A; en este caso, sería al titanato de níquel (NiTiO_3ST), pudiendo explicar, de esta manera, por qué el semiconductor NT5ST, a pesar de tener una menor cantidad de titanato que otros semiconductores empleados, puede hacer posible una degradación más efectiva.

CAPÍTULO IV

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones.

1. Utilizando los métodos de Pechini y Solvotermal, fue posible obtener las fases del NiTiO_3 y CoTiO_3 con alta pureza.
2. Los resultados obtenidos muestran que el método de síntesis empleado para la obtención de los titanatos es de alta influencia. Esto se ve reflejado en la morfología presentada en los materiales obtenidos por Solvotermal, así como el tamaño de partícula que se vio disminuido al emplear este método de síntesis; tanto para los materiales puros, como para la preparación de los óxidos mixtos.
3. Los resultados de la evaluación fotocatalítica muestran que la mayoría de los óxidos mixtos empleados en la degradación de las moléculas modelo RhB, IC y AS presentan mayor actividad que el óxido de titanio comercial (P25), siendo el NT5ST superior en todos los casos.
4. La buena distribución de las partículas de óxido de titanio en la superficie del titanato puro de este material fue de vital importancia para llevar a cabo las reacciones de oxidación-reducción en las moléculas empleadas.

5. Se encontró que debido a que la banda de conducción del TiO_2SG es más negativa que la banda de conducción del NiTiO_3ST y que su banda de valencia es más positiva, tanto los electrones como huecos generados se transfieren a la superficie del NiTiO_3ST , haciendo de esta manera que el semiconductor NT5ST presente una buena actividad fotocatalítica, ante la degradación de las moléculas orgánicas puestas a estudio en este trabajo.

4.2 Recomendaciones.

En próximos proyectos convendría:

1. Probar los óxidos mixtos obtenidos en otros contaminantes.
2. Utilizar los óxidos mixtos en pruebas de producción de oxígeno.
3. Utilizar diversos precursores para la obtención de los titanatos puros.
4. Emplear los óxidos mixtos de mayor actividad fotocatalítica en forma de película.
5. Emplear las películas obtenidas en ciclos sucesivos de irradiación.

CAPÍTULO V

5. REFERENCIAS

1. A.I. Clave. "Informe de la situación del medio ambiente en México" (2012).
2. C.J. Barrow. "Environmental Management for Sustainable Development". Second Edition. (2006).
3. L.F. Garcés, E.A. Mejía, J. Santamaría. "La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales". *Revista Lasallista de Investigación 1* (2004) 83-92.
4. Organización de las Naciones Unidas (ONU), <http://www.un.org/spanish/wateroflifedecade/quality.shtml>, Consulta 30 de enero de 2015.
5. E.C. Paris, E.R. Leite "Synthesis of $PbTiO_3$ by use of polymeric precursors" *Materials Letters* (1998) 1-5.
6. X. Zhang, H. Wang "Synthesis of cadmium titanate powders by a sol-gel-hydrothermal method" *Journal of materials science* (2003) 2353-2356.
7. M.A. Shannon, P.W. Bohn. "Science and technology for water purification in the coming decades" (2008) Vol. 452. 301-309.
8. M.J. Gil, A.M. Soto "Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos" (2012). Vol. 7. No. 2. 52-73.
9. A.J. Watkinson et al. "The occurrence of antibiotics in an urban water shed: from waste water to drinking water" (2009). Vol. 407. 2711-2723.
10. F. Evenou, E.M. Abdulkarin. "Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis" *Dyes and Pigments* 74 (2007) 439-445.
11. T. Robinson, G. McMullan "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative" *Bioresource Technology* (2001) Vol. 77. 247-255.

- 12.R. Vinu, G. Madras. "Environmental remediation by photocatalysis" *Journal of the Indian Institute of Science* 90:2 (2010)189-230.
- 13.C. O'Neill, F.R. Hawkes "Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge consents and simulation: a review" *Journal of Chemical Tchnology and Biotechnology* (1999).
- 14.S. Chan, T. Wu, J. Juan. "Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation process (AOPs) for treatment of dye waste-water" *J Chem Technol Biotechnol* (2011).
- 15.U.M. García, A. Martinez-De la Cruz "Síntesis por coprecipitación de BiVO_4 y evaluación de su actividad fotocatalítica en la degradación de rodamina B" Vol. XIII. No. 46 (2010) 8-15.
- 16.A.H. Gemeay, I.A. Mansour, R.G. El-Sharawy "Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 193 (2003) 109-120.
- 17.F.J. Green (ed), *The Sigma Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators* Aldrich Chemical, Milwaukee, WI. (1990) 402-406.
- 18.L. Cuellar, A. Sehtman, L. Donatti. "Ácido salicílico" *Antiguos y vigentes* 31:108 (2008) 108-112.
- 19.S. Bashira, F. Drehera. "Cutaneous bioassay of salicylic acid as a keratolytic" *International Journal of Pharmaceutics* (2005) 187-194.
- 20.J. Sanz, J.I. Lombraña, A. de Luis "Estado del arte en la oxidación avanzada en efluentes industriales: nuevos desarrollos y futuras tendencias" *Afinidad LXX* (2013) 25-33.
- 21.G. Che Galicia "Remoción de un colorante de los efluentes de la industria textil mediante adsorción en una zeolita natural" Tesis de maestría. (2011).
- 22.A. Zapata "Descontaminación de aguas biorrecalcitrantes mediante fotofenton solar y oxidación biológica a escala industrial. Efecto de las variables del proceso fotocatalítico sobre la eficiencia del tratamiento combinado" *Tesis para obtener el grado de Doctor en Ingeniería Química* (2011).

23. M.I. Litter. "Tecnologías avanzadas de oxidación: tecnologías solares".
Unidad de actividad Química. *Solar Safe Water* (2010).
24. W.H. Glaze, J.W. Kang. #Ozone Sci. & Technol.9.335 (1987).
25. W.Z. Tang y S. Tassos, *Wat. Res.*, 31, 1117, (1997).
26. US/EPA Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes,
EPA/625/R-98/004, (1998).
27. Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R "Advanced oxidation
processes (AOP) for water purification and recovery". *Catalysis today*,
Elvesier, (1999). 53(1), 51-59
28. R. Asahi. "Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides"
Vol. 293, (2001), 269-271.
29. B. Sánchez. "Nuevo sistema de eliminación de compuestos tóxicos y
corrosivos en aire generados en EDARs". *Centro de Investigaciones
Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas*. (2009).
30. C.Kaan, A. Aziz. "Heterogeneous photocatalytic oxidation an effective
tool fot wastewater treatment – a review" (2012).
31. A.S. Bhalla, R. Guo, R. Roy "The perovskite structure a review of its role
in ceramic Science and technology" *Mat. Res. Innov.* (2000) 3-26.
32. P.D. Kanhere, J. Zheng, Z. Chen "Site Secific Optical and Photocatalytic
Properties of Bi-Doped NaTaO₃" *J. Phys, Chem C.* (2011) 11846-11853.
33. K. Maeda "Rhodium-Doped Barium Titanate Perovskite as a Stable p-
Type Semiconductor Photocatalyst for Hydrogen Evolution under Visible
Light" (2014) 2167-2173.
34. AlexandraNavrotsky, *Chem.Mater.*10(1998)2787–2793.
35. Daniel M.Giaquinta, Hans-ConradZurLoye, *Chem.Mater.*6(1994) 365. 312.
36. J.M. Xeil, A.Havrotsky, O.J.Klepp, *Inorg.Chem.*10(1971)2076–2077.
37. N. Dharmaraj, H.C. Park, C.K. Kim, H.Y. Kim, and D.R. Lee, Nickel
titanate nanofibers by electrospinning, *Mater. Chem. Phys.*, 87(2004),
No.1, p.5.

38. Xu, Y.; Schoonen, M.A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *Am. Miner.* 2000, *85*, 543–556.
39. M.A. Ruiz, A. Kassiba “Vibrational and electronic peculiarities of NiTiO₃ nanostructure inferred from first principle calculations” (2015) 17396-17404.
40. TengLi, ChunChangWang, ChangMeiLei, XiaoHongSun, GuoJing Wang, LiuLiuNa, *Curr. Appl Phys.* 13(2013)1728–1731.
41. Y.J. Lin, Y.H. Chang, W.D. Yang, and B.S. Tsai, Synthesis and characterization of ilmenite NiTiO₃ and CoTiO₃ prepared by a modified Pechini method, *J. Non Cryst. Solids*, 352(2006), No.8, p.789.
42. P. Yuan, C. Fai, G. ding “Preparation and photocatalytic properties of ilmenite NiTiO₃ powders for degradation of humic acid in water” *International Journal of Minerals, Metallurgy and materials* (2012). Vol. 19 No. 4.
43. K.P. Lopes, L.S. Cavalcante “NiTiO₃ powders obtained by polymeric precursor method: synthesis and characterization” *Journal of alloys and compounds* (2009) 327-332.
44. A. Vadivel, V. Samuel, S.C. Navale, V. Ravi “Phase evolution of NiTiO₃ prepared by coprecipitation method” *Materials Letters* (2006) 1791-1792.
45. G. A. Traistaru, C.I Covaliu “MTiO₃ (M=Cu,Ni) as catalysts in toluene oxidation” (2011) Vol. 62 No. 8.
46. R. Vijayalakshmi, V.Rajendran “Synthesis, structural characterization and optical properties of nanoparticles of MTiO₃ (M=Ni and Co) obtained by the chemical method. *International Journal Nanoparticles*. Vol. 6 No. 1 (2013).
47. G. Yang, W. Yan “Fabrication and characterization of CoTiO₃ nanofibers by sol-gel assisted electrospinning” *Materials Letters* (2014) 117-120.
48. M. Enhessari, S. Nazari Moqhadam “Synthesis and characterization of CoTiO₃-clay nanocomposites by sol-gel method” *International Journal of Nano Dimension* (2010) 125-132.

49. Y. Kim, B. Gao, S. Han "Heterojunction of FeTiO₃ Nanodisc and TiO₂ nanoparticle for a novel visible light catalyst" *J. Phys.. Chem* (2009) 19179-19184.
50. G. Lugo, A. Claudio "Preparación y caracterización de óxidos mixtos nanoestructurados soportados sobre MgO" *Avances en Química* (2010) 37-44.
51. Y. Zhang, J. Gu. "Development of novel α-Fe₂O₃/NiTiO₃ heterojunction nanofibers material with enhanced visible-light photocatalytic performance" (2014) 110-116.
52. M.E. Zarazúa, L.M. Torres, E. Moctezuma "Synthesis characterization, and catalytic activity of FeTiO₃/TiO₂ for photodegradation of organic pollutants with visible light" *Res. Chem. Intermed* (2015) 1029-1043.
53. S. Briceño, G. Bolaños "LA0.5CA0.5MNO₃ Obtenida por el método Pechini" *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (2008) 469.476.
54. G. Damezeau "Solvothermal processes: definition, key factors governing the involved chemical reactions and new trends" (2010) 1000-1006.
55. R.M. Barrer, E. A. D. White, *J. Chem. Soc. (London)* 1951, 1267 – 1278 (part I); *ibid.* 1952, 1561 – 1571 (part II); *ibid.* 1953, 1466 – 1475 (part III).
56. K. F. E. Schafhäutl, *Gelehrte Anzeigen Bayer Akad.* 1845, 20, 557, 561, 569, 593
57. R. Roy, O. F. Tuttle, *Phys. and Chem. Earth* 1956, 1, 138 – 180.
58. Y. J. Li, M. S. Whittingham, *Solid State Ionics* 1993, 63, 391 – 395.
59. L. Fang, R. Qi, L. Liu, G. Juan, S. Huang, *Int. J. Polymer Sci.* 2009, 2009, article ID 929732 (7 pages).
60. C.N.R. Rao, A.K. Cheetham, A. Thirumuragan, *J. Phys.: Condensed Matter* 2008, 20, 083202 (21 pages).
61. E. Katz, I. Willner, *Angew. Chem.* 2004, 116, 6166 – 6235; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 6042 – 6108.

62. K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing* William Andrew Publishing, Noyes, 2001.
63. M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, *Adv. Mater.* 2007, 19, 1309 – 1319
64. L. Froberg “Thermal Analysis TGA/DTA” *Process Chemistry Centre*.
[http://web.abo.fi/institut/biofuelsGS2/kursen/%C5A/lectures/Lecture Thermal%20Analysis.pdf](http://web.abo.fi/institut/biofuelsGS2/kursen/%C5A/lectures/Lecture%20Thermal%20Analysis.pdf)
65. B.D. Culliti “Element of X-Ray Diffraction. Massachusetts, Addison-Wesley. Publishing Company, Inc.
66. J. Goldstein, D.E. Newbury “Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis (3 Ed) Springer (2003).
67. J.P. Shaffer, A. Saxena “Ciencia y Diseño de Ingeniería de los Materiales” México, Compañía Editorial Continental.
68. J.G. Ibañez, O. Solorza “Preparation of semiconducting materials in the laboratory reduction of CdS thin films and estimation of their band gap energy” *Chem. Educ.* (1991). Vol. 68. 872-875.
69. S. Lowell, J. Shields, M. Thomas “Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density, *Spring Science Business Media New York*. ISBN 978-90-481-6633-6, 22-23.
70. E.G. Pavas “Fotocatalisis: una alternativa visible para la eliminación de compuestos orgánicos” *Revista Universidad Eafit* 127 (2002) 59-64.
71. Stabino & NANO-flex “Efficient Charge Tritrations & Nano-Particle Size Distribution for Characterisation of Colloid and Dispersion Stability” *Microtrac*. (2015) http://www.microtrac.com/MTWP/wp-content/uploads/2012/10/Stabino_Nanoflex_EN_small.pdf
72. E. Barsoukov, J.R. Macdonald “Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications” (2005).
73. A. Mohamed, E. Gabal “Structural characterization and activation energy of NiTiO₃ nanopowders prepared by the co-precipitation and impregnation with calcinations” *Comptes Rendus Chimie* (2013) 704-711.

74. Y. Lin, Y. Chang "Synthesis and characterization of ilmenite NiTiO_3 and CoTiO_3 prepared by a modified Pechini method" *Journal of Non-Crystalline Solids* (2006) 789-794.
75. M.A. Behnajady, N. Modirshahla "Ultrasonic degradation of rhodamine B in aqueous solutions: influence of operational parameters" *J. Hazard Mater* 152 (2008) 381-386.
76. S. Kumar, P. Jeevanandam "Thermal decomposition approach for the synthesis of CdS-TiO_2 nanocomposites and their catalytic activity towards degradation of rhodamine B and reduction of Cr(VI) ", *Ceram, Int.* 41 (2015) 2160-2179.
77. Z. He, C. Sun "Photocatalytic degradation of rhodamine B by BiWO_6 with electron accepting agent under microwave irradiation: Mechanism and pathway" *J hazard Mater.*, 162 (2009) 1477-1486.
78. H. Zong, Y. Shaogui "Microwave photocatalytic degradation of Rhodamine B using TiO_2 supported on activated carbon: Mechanism implication" *Journal of Environmental Sciences* (2009) 268-272.
79. J.A. Savio, A. Stephen "Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting – a critical review" *Energy and environmental science* (2015) 731-759.

RESUMEN AUTOBIBLIOGRÁFICO

Laura Elizabeth Ochoa Martínez

Candidato para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental

TESIS: SÍNTESIS DE TITANATOS DEL TIPO $MTiO_3$ (M = Ni, Co) Y PREPARACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS PARA SU APLICACIÓN EN PROCESOS FOTOCATALÍTICOS

CAMPO DE ESTUDIO: Ingeniería Ambiental.

Biografía: Nacida en la ciudad de Matamoros, Tamaulipas el 7 de Septiembre de 1989, hija del Lic. Gerardo Ochoa Gómez y la Sra. Laura Martínez Saldaña.

Datos:

- E-mail: laura.ochoa.ig@gmail.com
- Celular: 868-907-5070

Formación: Agosto 2007-2012. Ingeniería Química, en el Instituto Tecnológico de Matamoros.

Grado obtenido: *Ingeniera Química.*

Experiencia Profesional:

- Enero 2012-2014. Asistente de Laboratorio y Departamento de Ingeniería Ambiental en Trico Componentes S.A. de C.V.
Jefe Directo: Ing. Guillermo Castillo.

Presentaciones en congresos nacionales:

- Participación como exponente de cartel en el Seminario-Taller: Desarrollo de materiales avanzados en la purificación de agua, producción de hidrógeno y reducción de CO_2 mediante procesos fotocatalíticos y fotoelectrocatalíticos, que se llevó a cabo en la UASLP en la ciudad de San Luis Potosí, con la exposición del cartel titulado “Óxidos mixtos de $NiTiO_3/TiO_2$ en forma de película y su aplicación en procesos fotocatalíticos”.