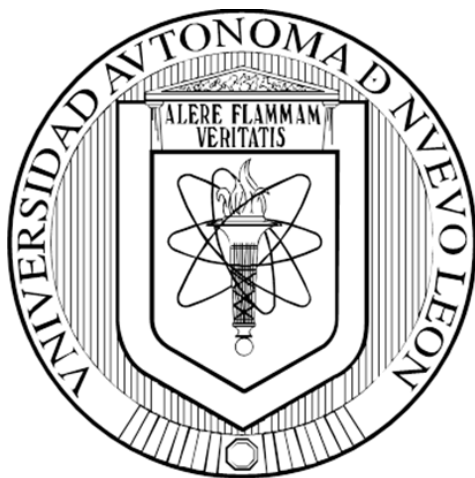


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**DEGRADACIÓN DE MCPA POR FOTOCATÁLISIS
HETEROGÉNEA BAJO LUZ VISIBLE USANDO
TiO₂ MODIFICADO CON Cr(III)**

POR

Q.F.B. SANDRA YADIRA MENDIOLA ALVAREZ

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL.**

JULIO, 2016

DEGRADACIÓN DE MCPA POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA BAJO
LUZ VISIBLE USANDO TiO_2 MODIFICADO CON Cr(III)

Aprobación de tesis:

Dra. Laura Hinojosa Reyes

Directora de Tesis

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez

Co-Directora de Tesis

Dra. Lourdes Maya Treviño

M.C. Nancy Pérez Rodríguez

Dra. Lorena Leticia Garza Tovar

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez

Subdirectora de estudios de posgrado

RESUMEN

Q. F. B. Sandra Yadira Mendiola Alvarez

Fecha de Graduación: Julio, 2016

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: DEGRADACIÓN DE MCPA POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA BAJO
LUZ VISIBLE USANDO TiO_2 MODIFICADO CON Cr(III)

Número de páginas: 123

Candidato para el grado de Maestría en
Ciencias con orientación en Química Analítica
Ambiental.

Área de estudio: Química Analítica Ambiental

Propósito y método de estudio:

En el presente trabajo se llevó a cabo la degradación del herbicida MCPA bajo radiación visible empleando como catalizador TiO_2 dopado con Cr(III) preparado por el método sol-gel asistido por microondas. Los catalizadores evaluados fueron 0.02, 0.04 y 0.06 (%p/p) TiO_2 dopado con Cr(III) usando como precursor $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e isopropóxido de titanio, utilizando isopropanol como disolvente. La síntesis se llevó a cabo a 150°C durante 1 h. Se preparó como referencia TiO_2 sol-gel sin dopar vía microondas. Una vez sintetizados los materiales, se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de fotoelectrones emitidos (XPS), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa, adsorción de N_2 para determinación del área superficial por el método BET, potencial zeta y espectroscopia de absorción atómica. Para el seguimiento de la degradación y mineralización se llevó a cabo la determinación de MCPA por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) y por el analizador de carbono orgánico total (COT), respectivamente. Se evaluó el efecto del porcentaje de Cr(III) en el catalizador y pH de la disolución en la degradación de MCPA para establecer las mejores condiciones del proceso fotocatalítico bajo luz visible.

Contribuciones y conclusiones:

La síntesis sol-gel del material vía microondas mejora las propiedades texturales y ópticas del material lo que favorece el proceso de fotocálisis obteniéndose mejores resultados en la degradación y mineralización de MCPA. Mediante la síntesis de TiO_2 por el método sol-gel asistido por microondas a temperatura de síntesis de 150°C se obtuvo un material con menor tamaño de cristalito y mayor área superficial con respecto al material sintetizado a 100°C . Los materiales de TiO_2 preparados asistido vía microondas presentaron el desplazamiento en el borde de absorción hacia la región del visible con respecto al TiO_2 comercial (P25). El dopaje del TiO_2 con Cr(III) favorece la actividad fotocatalítica del catalizador en la región del visible comparado con el TiO_2 sin modificar. Los catalizadores de TiO_2 dopado con Cr(III) preparados por el mismo método presentaron la fase cristalina anatasa y la incorporación de Cr(III) modificó el patrón de difracción de los materiales indicando que el Cr^{3+} sustituye al Ti^{4+} en la red cristalina del catalizador, lo cual fue confirmado por XRD, espectroscopia Raman y XPS. Mediante el análisis XPS se determinó que el cromo incorporado se encuentra como Cr^{3+} . Al incrementar el porcentaje de Cr(III) en el TiO_2 se disminuyó el tamaño de cristalito y se incrementó el área superficial con respecto al TiO_2 sin dopar y no se observó un cambio en el borde de absorción hacia la región visible. Se obtuvieron materiales nanométricos con morfología esférica aglomerada. El dopaje del TiO_2 con Cr(III) favorece la actividad fotocatalítica del catalizador en la región del visible comparado con el TiO_2 sin modificar lo cual puede atribuirse a que el Cr^{3+} evita la recombinación de los pares electrón-hueco. La sustitución del Ti^{4+} por Cr^{3+} le confiere al material mayor acidez favoreciendo la adsorción de los grupos hidroxilo y por lo tanto la actividad fotocatalítica en el visible. En relación a la cantidad de Cr(III) incorporado en el TiO_2 , el material 0.04 %p/p Cr(III)- TiO_2 presentó mayor actividad fotocatalítica y las mejores condiciones de degradación de MCPA fueron a pH 3.5 empleando 1 g/L de catalizador en 4 h de reacción.

FIRMA DEL ALUMNO: _____

FIRMA DEL DIRECTOR DE TESIS: _____

DEDICATORIA

Todos mis logros son dedicados a mi familia, que a pesar de la distancia están presentes en todo momento con su amor y apoyo incondicional.

Con trabajo y esfuerzo se pueden conseguir muchas cosas, pero tener el amor incondicional y sincero de mis padres **Raúl y Juanita** es algo que no se consigue ni con todo el oro del mundo, gracias por ser mi fortaleza, mi motivación, por creer en mí, porque ustedes son mis ganas de salir adelante y espero devolver un poquito de lo mucho que me han dado, gracias por tanto, gracias por todo.

A **Jesús** mi hermano, te dedico esta tesis porque sin tu apoyo simplemente no hubiera podido lograrlo, gracias por todas tus enseñanzas y consejos, gracias por creer en mí siempre.

A mis ángeles, mamibuelita **María y Esperanza**, sé que desde el cielo me guían con su infinita sabiduría, siempre serán parte de mí.

A **Luis**, por ser mi apoyo, por estar siempre presente, por tu amor y paciencia.

A **Sandra y Antonio**, mis compañeros de locuras, mis mejores amigos.

A **Lulú** mi madre científica y amiga, quien con su ejemplo me enseñó el amor a la ciencia.

A toda mi **Familia**, que es lo más valioso que Dios me pudo dar.

AGRADECIMIENTOS

A **Dios** porque me bendices mucho más de lo que merezco y porque en la vida nada importante me falta gracias a ti.

A mis **padres y hermano**, por su amor y apoyo incondicional.

A mi asesora la **Dra. Laura Hinojosa** por sus consejos, apoyo, motivación, dedicación, confianza, pero sobre todo gracias por su paciencia y por ser un ejemplo a seguir.

A madre **Lulú** y a la **Dra. Aracely** por enseñarme lo maravillosa que es la ciencia.

A **Luis** por su amor, paciencia y comprensión, por hacer cada día mejor.

A mis amigas **Sandy, Elida, Mely, Caro, Isabel y Maricarla** por que se convirtieron en mi familia desde que las conocí, gracias por todo.

A **Gaby, Mayra, Priscila y Paty** porque a pesar de la distancia siempre han estado presentes, las quiero.

A **Tony** mi mejor amigo, sé que siempre puedo contar con usted.

A mis compañeros y amigos del Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental, **Rafa, Dany, Adrián, Dalaú, Edgar, Héctor, Cahuich, Benji, Laurita, Mely, Gaby, Camilo, Laura y Chinto** por hacer de estos dos años una de las mejores experiencias de mi vida. Así como a los Doctores **Dr. Edgar Ruiz, Dr. Jorge Mar, Dra. Minerva Villanueva, Dra. Lourdes Maya** y en especial a la **Dra. Araceli Hernández** mi co-asesora que me apoyaron siempre que lo necesité.

A mi comité de tutorial **M.C. Nancy Pérez, Dra. Lorena Garza y Dra. Lourdes Maya** por sus consejos, correcciones y todo el apoyo para la realización de este proyecto.

Al **Dr. Fernando Maya** y la **Dra. Gemma Turnes** por recibirme en el departamento de Química de la Universidad de Islas Baleares y por todo el apoyo brindado para este proyecto.

Al **Dr. Adolfo Caballero** del Laboratorio de Química Forense de la Procuraduría General de Justicia.

A la **Facultad de Ciencias Químicas** por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto.

A **CONACYT y PAICYT** por el apoyo financiero.

A todos mis amigos y familiares que estuvieron presentes y dándome su apoyo.

¡A TODOS MUCHAS GRACIAS!

TABLA DE CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Antecedentes.....	11
1.1.1	Degradación de MCPA por fotocatalisis heterogénea.....	11
1.1.2	Determinación del intermediario CMP, principal producto de la degradación fotocatalítica del MCPA	12
1.1.3	Preparación del TiO_2 -Cr(III) y su aplicación en fotocatalisis heterogénea.....	13
1.1.4	Método sol-gel asistido por microondas para preparación de catalizadores de TiO_2	16
1.2	Análisis crítico de la literatura	18
1.3	Hipótesis.....	20
1.4	Objetivo general.....	20
1.5	Objetivos específicos.....	20
2	METODOLOGÍA	22
2.1	Síntesis del TiO_2 -Cr(III).....	22
2.1.1	Materiales y métodos	22
2.1.1.1	Reactivos.....	22
2.1.1.2	Materiales.....	22
2.1.2	Síntesis sol-gel asistida por microondas	23

2.2	Caracterización.....	25
2.2.1	Espectroscopia de absorción atómica (AAS)	25
2.2.2	Difracción de rayos X (XRD).....	26
2.2.3	Espectroscopia Raman	27
2.2.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	27
2.2.5	Análisis textural por adsorción de N ₂	28
2.2.6	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	29
2.2.7	Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa	30
2.2.8	Punto isoeléctrico	32
2.3	Determinación de la actividad fotocatalítica del TiO ₂ -Cr(III)	33
2.3.1	Materiales y métodos	33
2.3.1.1	Reactivos.....	33
2.3.1.2	Materiales.....	34
2.3.2	Método cromatográfico para la determinación de MCPA	34
2.3.3	Evaluación de la actividad fotocatalítica (degradación y mineralización)	36
2.3.4	Evaluación de pruebas control	37
2.3.5	Evaluación de la estabilidad y reutilización del catalizador TiO ₂ -Cr(III) seleccionado	38
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
3.1	Caracterización de los materiales fotocatalíticos	40
3.1.1	Espectroscopia de absorción atómica	41
3.1.2	Difracción de rayos X (XRD).....	42

3.1.3	Espectroscopia Raman	45
3.1.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	46
3.1.5	Análisis textural por adsorción de N ₂	47
3.1.6	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	49
3.1.7	Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa	52
3.1.1	Punto isoeléctrico	54
3.2	Evaluación de la actividad fotocatalítica (degradación y mineralización).....	55
3.3	Evaluación de la cantidad de catalizador en la actividad fotocatalítica del TiO ₂ -Cr 0.04%.....	65
3.4	Pruebas control.....	67
3.5	Evaluación de la estabilidad del catalizador	70
3.6	Evaluación de la reutilización del catalizador	71
4	CONCLUSIONES	73
5	BIBLIOGRAFÍA	75
A	ANEXOS	85
A.1	Temperatura de síntesis	86
A.1.1	Caracterización.....	86
A.4.1.1	Difracción de rayos X (XRD)	86
A.4.1.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	88
A.4.1.3	Análisis textural por adsorción de N ₂	90
A.4.1.4	Espectroscopia UV- Vis con reflectancia difusa	92

A.1.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica (degradación y mineralización)	93
A.2 Evaluación del porcentaje de Cr(III) incorporado	97
A.2.1 Caracterización.....	97
A.2.1.1 Difracción de rayos X (XRD)	97
A.2.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	99
A.2.1.3 Análisis textural por adsorción de N ₂	100
A.2.1.4 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa	102
A.2.2 Evaluación fotocatalítica del porcentaje de Cr(III) incorporado en TiO ₂	103
A.3 Comparación del método de síntesis.....	107
A.3.1 Caracterización.....	107
A.3.1.1 Espectroscopia de absorción atómica (AAS)	107
A.3.1.2 Difracción de rayos X (XRD)	108
A.3.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	110
A.3.1.4 Análisis textural por adsorción de N ₂	111
A.3.1.5 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa	112
A.3.2 Evaluación fotocatalítica del método de síntesis	114
A.4 Seguimiento de intermediarios	116
A.4.1 Evolución de cloruros	116
A.4.2 Determinación de intermediarios por GC-MS	117
B APÉNDICES	121
B.1 Método 1,5-difenilcarbazida NMX-AA-044-SCFI-2001	122

B.2 Disposición de los residuos generados 123

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química del ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético (MCPA). .	2
Figura 2. Estructura química del 4-cloro-2-metilfenol (CMP).....	4
Figura 3. Representación del proceso fotocatalítico en una partícula de semiconductor TiO_2 suspendida en agua	5
Figura 4. Mecanismo de activación del Cr(III)/TiO_2 para la degradación de contaminantes orgánicos.....	7
Figura 5. Crecimiento de la partícula de titanio en ambos tratamientos, calentamiento convencional y en microondas del sol.....	9
Figura 6. Cromatograma de un estándar de MCPA de concentración 10 mg/L.	35
Figura 7. Difractogramas de los catalizadores: $\text{TiO}_2\text{-Cr 0.02\%}$, $\text{TiO}_2\text{-Cr 0.04\%}$, $\text{TiO}_2\text{-Cr 0.06\%}$ y TiO_2 sintetizados por el método sol-gel asistido por MW, con KCl como estándar interno.	43
Figura 8. Espectros Raman de los catalizadores: TiO_2 MW 150°C , $\text{TiO}_2\text{-Cr 0.02 \%p/p}$, $\text{TiO}_2\text{-Cr 0.04 \%p/p}$, $\text{TiO}_2\text{-Cr 0.06 \%p/p}$	46
Figura 9. Imágenes del SEM a 50,000X de los catalizadores a) TiO_2 MW 150°C , b) $\text{TiO}_2\text{-Cr 0.02 \%p/p}$, c) $\text{TiO}_2\text{-Cr 0.04 \%p/p}$, d) $\text{TiO}_2\text{-Cr 0.06 \%p/p}$	47
Figura 10. Isotermas de adsorción de N_2 para: a) TiO_2 MW 150°C , b) $\text{TiO}_2\text{-Cr 0.02 \%p/p}$, c) $\text{TiO}_2\text{-Cr 0.04 \%p/p}$ y d) $\text{TiO}_2\text{-Cr 0.06 \%p/p}$	48
Figura 11. Espectro de XPS del catalizador $\text{TiO}_2\text{-Cr 0.04 \%p/p}$	50

Figura 12. Espectro XPS del catalizador TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p y TiO ₂ 150°C MW región del Ti ⁴⁺	51
Figura 13. Espectro XPS del catalizador TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p región del Cr ³⁺	51
Figura 14. Espectro XPS del catalizador TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p región del O1s....	52
Figura 15. Representación gráfica de la ecuación de Kubelka-Munk $(F(R)h\nu)^{1/2}$ vs Energía para el cálculo de E _g de los catalizadores TiO ₂ MW 150°C, TiO ₂ -Cr 0.02 %p/p, TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p y TiO ₂ -Cr 0.06 %p/p.....	53
Figura 16. Gráfica de potencial zeta contra pH de los catalizadores TiO ₂ MW 150°C y TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p.	54
Figura 17. Diagramas de Pareto para degradación y mineralización de MCPA de acuerdo al diseño factorial 3 ²	58
Figura 18. Gráfico de superficie de respuesta del diseño de experimentos factorial 3 ²	59
Figura 19. Gráfico de degradación de MCPA con los catalizadores TiO ₂ MW 150°C, TiO ₂ -Cr 0.02 %p/p, TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p y TiO ₂ -Cr 0.06 %p/p.	61
Figura 20. Gráfico de mineralización de MCPA con los catalizadores TiO ₂ -Cr 0.02%, TiO ₂ -Cr 0.04%, TiO ₂ -Cr 0.06%.....	61
Figura 21. Gráfico de degradación de MCPA a diferentes valores de pH con TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p.	63
Figura 22. Gráfico de mineralización de MCPA a diferentes valores de pH con TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p.	64
Figura 23. Gráfico de degradación de MCPA a diferentes cantidades de catalizador con TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p.	65

Figura 24. Gráfico de mineralización de MCPA a diferentes cantidades de catalizador con TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p.	66
Figura 25. Gráfico de degradación de MCPA con una concentración inicial de 10 mg/L a pH 3.5 con 1 g/L de catalizador.	68
Figura 26. Gráfico de mineralización de MCPA con una concentración inicial de 10 mg/L a pH 3.5 con 1 g/L de catalizador.	69
Figura 27. Gráfico de reutilización del TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p sol-gel asistido por MW en la degradación de 10 mg/L MCPA.	72
Figura 28. Gráfico de reutilización del TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p sol-gel asistido por MW en la mineralización de 10 mg/L MCPA.	72
F.A.1. 1. Difractogramas de TiO ₂ P25, TiO ₂ MW 150°C y TiO ₂ MW 100°C.	87
F.A.1. 2. Imágenes del SEM a una magnificación de 50,000X de los catalizadores a) TiO ₂ P25, b) TiO ₂ MW 100°C, y c) TiO ₂ MW 150°C.	89
F.A.1. 3. Isotermas de adsorción de N ₂ para: a) TiO ₂ MW 100°C, b) TiO ₂ MW 150°C y c) TiO ₂ Degussa P25.	91
F.A.1. 4. Representación gráfica de la ecuación de Kubelka-Munk $(F(R)h\nu)^{1/2}$ vs Energía para el cálculo de E _g de los catalizadores TiO ₂ P25, TiO ₂ MW 150°C y TiO ₂ MW 100°C.	92
F.A.1. 5. Gráfico de degradación de 10 mg/L MCPA con los catalizadores TiO ₂ P25, TiO ₂ MW 150°C y TiO ₂ MW 100°C a pH de solución 3.5 empleando 1 g/L de catalizador (radiación visible 450 nm).	94

F.A.1. 6. Gráfica de la mineralización de 10mg/L MCPA con los catalizadores TiO ₂ P25, TiO ₂ MW 150°C y TiO ₂ MW 100°C a pH de solución 3.5 empleando 1 g/L de catalizador (radiación visible 450 nm).	95
F.A.2. 1. Difractogramas de los catalizadores TiO ₂ -Cr 0.1 %p/p, TiO ₂ -Cr 0.06 %p/p y TiO ₂ MW 150°C.	98
F.A.2. 2. Imágenes SEM a 50,000X de a) TiO ₂ MW 150°C, b) TiO ₂ -Cr 0.1 %p/p, y c) TiO ₂ -Cr 0.06 %p/p.	100
F.A.2. 3. Isotermas de absorción de a) TiO ₂ MW 150°C, b) TiO ₂ -Cr 0.1 %p/p y c) TiO ₂ -Cr 0.06 %p/p.	101
F.A.2. 4. Representación gráfica de la ecuación de Kubelka-Munk $(F(R)h\nu)^{1/2}$ vs Energía para el cálculo de E _g de los catalizadores TiO ₂ -Cr 0.1 %p/p, TiO ₂ -Cr 0.06 %p/p y TiO ₂ MW150°C.	103
F.A.2. 5. Gráfico de degradación de 10 mg/L MCPA con los catalizadores TiO ₂ MW 150°C, TiO ₂ -Cr 0.06 %p/p y TiO ₂ -Cr 0.1 %p/p a pH de solución 3.5 empleando 1 g/L de catalizador.	104
F.A.2. 6. Gráfico de la mineralización de 10 mg/L MCPA con los catalizadores TiO ₂ MW 150°C y TiO ₂ -Cr 0.06 %p/p y TiO ₂ -Cr 0.1 %p/p a pH de solución 3.5 empleando 1 g/L de catalizador.	105
F.A.3. 1. Difractogramas de los catalizadores TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p sintetizados por el método sol-gel tradicional y sol-gel asistido por MW.	109
F.A.3. 2. Imágenes SEM a 50,000X de TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p sintetizados por el a) sol-gel asistido por MW y b) sol-gel tradicional.	110

F.A.3. 3. Isotermas de absorción de TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p a) sol-gel tradicional y b) sol-gel asistido por MW.....	112
F.A.3. 4. Representación gráfica de la ecuación de Kubelka-Munk $(F(R)h\nu)^{1/2}$ vs Energía para el cálculo de E _g de los catalizadores TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p sintetizados por el método sol-gel tradicional y sol-gel asistido por MW.....	113
F.A.3. 5. Degradación de MCPA con TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p sintetizado por método sol-gel asistido por MW y sol-gel tradicional.....	114
F.A.3. 6. Gráfico de mineralización de MCPA con TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p sintetizado por método sol-gel asistido por MW y sol-gel tradicional.	115
F.A.4. 1. Degradación fotocatalítica, formación de CMP y HMPA como intermediarios y Cl ⁻ como subproducto de reacción durante la degradación de MCPA.....	119

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Rampa de temperatura para la síntesis de TiO ₂ -Cr(III) en el horno de microondas.....	24
Tabla 2. Parámetros analíticos del método de determinación por HPLC.	35
Tabla 3. Condiciones evaluadas en el diseño de experimentos factorial 3 ²	36
Tabla 4. Diseño de experimentos factorial 3 ²	37
Tabla 5. Determinación de la incorporación de Cr por AAS de los catalizadores sintetizados por el método sol-gel asistido por MW; TiO ₂ -Cr 0.02 %p/p, TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p y TiO ₂ -Cr 0.06 %p/p.	41
Tabla 6. Distancias interplanares de los catalizadores TiO ₂ MW 150°C, TiO ₂ -Cr 0.02 %p/p, TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p y TiO ₂ -Cr 0.06 %p/p.	44
Tabla 7. Tamaño de cristalito promedio de los catalizadores sintetizados por el método sol-gel asistido por MW: TiO ₂ , TiO ₂ -Cr 0.02 %p/p, TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p y	45
Tabla 8. Áreas superficiales (BET) y tamaño de poro (BJH) de los catalizadores TiO ₂ MW 150°C, TiO ₂ -Cr 0.02 %p/p, TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p y TiO ₂ -Cr 0.06 %p/p.	49
Tabla 9. Valores de la E _g (eV) de los catalizadores TiO ₂ MW 150°C, TiO ₂ -Cr 0.02 %p/p, TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p, TiO ₂ -Cr 0.06 %p/p.	53
Tabla 10. Valores de potencial zeta de los catalizadores TiO ₂ MW 150°C y TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p sintetizados por el método sol-gel asistido por MW.	55
Tabla 11. Condiciones para evaluar la degradación de MCPA.	56
Tabla 12. Resultados del diseño de experimentos.	57

Tabla 13. Mejores condiciones para la degradación de MCPA.....	60
Tabla 14. Resultados de la evaluación de la estabilidad del catalizador.....	70
T.A.1. 1. Tamaño de cristalito promedio en los catalizadores de TiO ₂ sintetizados vía microondas y comercial P25.....	88
T.A.1. 2. Área superficial de los catalizadores determinada por el método BET y tamaño de poro determinado por método BJH.....	92
T.A.1. 3. Valores de E _g de TiO ₂ P25, TiO ₂ MW 150°C y TiO ₂ MW 100°C.	93
T.A.2. 1. Tamaño de cristalito promedio de los catalizadores TiO ₂ -Cr 0.1 %p/p, TiO ₂ -Cr 0.06 %p/p y TiO ₂ MW 150°C.....	99
T.A.2. 2. Áreas superficiales (BET) y tamaño de poro (BJH) de los catalizadores TiO ₂ MW 150°C, TiO ₂ -Cr 0.1 %p/p y TiO ₂ -Cr 0.06 %p/p.....	102
T.A.2. 3. Valores de E _g de los catalizadores TiO ₂ -Cr 0.1 %p/p, TiO ₂ -Cr 0.06 %p/p y TiO ₂ MW 150°C.....	103
T.A.3. 1. Determinación de la incorporación de Cr por AAS de los catalizadores TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p sintetizados por el método sol-gel tradicional y sol-gel asistido por MW.....	108
T.A.3. 2. Tamaño promedio de cristalito del catalizador TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p sintetizado por el método sol-gel tradicional y del sintetizado por sol-gel asistido por microondas.....	110
T.A.3. 3. Áreas superficiales (BET) y tamaño de poro (BJH) de los catalizadores TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p sintetizados por el sol-gel asistido por MW y sol-gel tradicional.	112

T.A.3. 4. Valores de E_g de los catalizadores TiO_2-Cr 0.04 %p/p sintetizados por el método sol-gel tradicional y sol-gel tradicional asistido por MW.....	113
T.A.4. 1. Condiciones cromatográficas para la detección de cloruros en la degradación de MCPA.	117
T.A.4. 2. Condiciones cromatográficas para la detección de intermediarios en la degradación de MCPA.	118
T.A.B. 1. Disposición de residuos.....	123

NOMENCLATURA

•OH	Radical hidroxilo
µg	Microgramo
µm	Micrómetro
AAS	Absorción atómica
BC	Banda de conducción
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BuCF	Butilcloroformato
BV	Banda de valencia
CG-MS	Cromatografía de gases acoplada a masas
CII	Cromatografía de intercambio iónico
CMP	4-cloro-2-metil-fenol
Co	Cobalto
CO ₂	Dióxido de carbono
COT	Carbono Orgánico Total
Cr	Cromo
Eg	Energía de banda prohibida
EPA	Agencia de Protección del Medio Ambiente (E. U. A.)
eV	Electronvoltio
FSP	Spray pirólisis

h	Hora
H ₂ O	Agua
ha	Hectárea
HBDM	2-hidroxi-buta-1,3-dieno-1,4-dil-bis (oxi) dimetanol
HCl	Ácido clorhídrico
HF	Ácido fluorhídrico
HMPA	Ácido 2-(4 hidroxí-2-metilfenoxi)acético
HNO ₃	Ácido nítrico
HPLC	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución
KCl	Cloruro de potasio
kg	Kilogramo
kV	Kilivoltio
L	Litro
La	Lantano
LOD	Límite de detección
LOQ	Límite de cuantificación
MCPA	Ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético
min	Minuto
mL	Mililitro
MTBSTFA	N-metil-N-(tert-butildimetilsilil) trifluoroacetamida
MW	Microondas
N ₂	Nitrógeno molecular
nm	Nanómetro

NMX	Norma Mexicana
NOM	Norma Oficial Mexicana
PAO	Proceso Avanzado de Oxidación
pH	Potencial de hidrógeno
pKa	Función p de la constante de acidez
P. I	Punto isoeléctrico
R ²	Coefficiente de correlación
RSD	Desviación estándar relativa
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
SEMARNAT	Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales
TEM	Microscopía de Transmisión Electrónica
TiO ₂	Dióxido de titanio
UV	Ultravioleta
V	Vanadio
W	Watt o vatio
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X
XRD	Difracción de rayos X
Zr	Circonio
λ	Longitud de onda

CAPÍTULO 1

1 INTRODUCCIÓN

Actualmente en México se cuentan con aproximadamente 145 millones de hectáreas dedicadas a la actividad agropecuaria, siendo la agricultura una actividad fundamental en el medio rural, en el cual habita casi una cuarta parte de la población nacional [1]. Si bien esta actividad brinda muchos beneficios a la población en general, también favorece la contaminación de suelos y agua, principalmente a través del uso de plaguicidas.

A partir de 1940 se comenzaron a sintetizar los primeros herbicidas, lo que supuso toda una revolución en la lucha contra las malas hierbas, reduciéndose notablemente la mano de obra y multiplicándose los rendimientos, especialmente en las exportaciones de las cosechas. Hoy en día existen en nuestro país herbicidas muy desarrollados de amplio espectro y gran eficacia, para una gran diversidad de cultivos.

Uno de los herbicidas hormonales más utilizados en México es el ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético (MCPA) de la familia de los fenoxiacéticos (Figura 1).

Este compuesto comercialmente se distribuye como Chiptox (Nufarm) y MCPA 400 Sal K (Bayer) y es utilizado en el estado de Nuevo León en cultivos frutales como nogal, naranjo, manzano entre otros, y en cereales como arroz, trigo, cebada y centeno [2]. Dicho herbicida afecta la fisiología de las plantas en la misma forma que las auxinas naturales, pero de manera exagerada y sin control [3]. La dosis en la agronomía del MCPA es de 1 - 2.5 kg/ha, por esta razón es clasificado por la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) como un potencial contaminante de aguas [4].

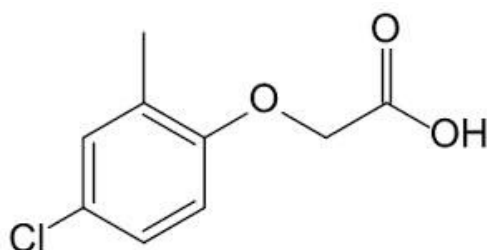


Figura 1. Estructura química del ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético (MCPA).

De acuerdo a la Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), el MCPA presenta una toxicidad nivel IV. En México se ha establecido un límite máximo permisible en aguas para uso y de consumo humano de 2 µg/L en el Proyecto de Norma Oficial Mexicana NOM-XXXX-2007 (cancela a las Normas Oficiales Mexicanas NOM-179-SSA1-1998 y es modificación a la NOM-127-SSA1-1994) [5]. Al igual que en países como Ecuador, Salvador, Estados Unidos de América y la Unión Europea [6-8]. En el caso de Canadá, el límite establecido para agua de riego es de 0.025 µg/L [9]. Así debido al uso indiscriminado de este herbicida, es factible que este

compuesto pueda encontrarse en agua provenientes de actividades industriales o bien pueda lixiviarse a suelos y llegar a mantos freáticos, por lo que la eliminación de este herbicida de efluentes de agua es muy importante.

Se ha recurrido a diversos procesos de tratamiento de agua para su remoción como lo son la adsorción empleando materiales con propiedades adsorbentes como nanotubos de carbón de pared única y utilizando etanol para la desorción, siendo dos ciclos suficientes para la remoción completa del herbicida [10]. También se han empleado B-ciclodextrinas para la microencapsulación del herbicida [11], y empleo de algas (*Chlamydomonas reinhardtii*, *Scenedesmus obliquus*, *Chlorella pyrenoidosa* y *Chlorella vulgaris*) para su remoción [12].

Si bien el proceso de adsorción es un método eficaz para la remoción del MCPA no es una solución, debido a la generación de residuos sólidos peligrosos que deben disponerse al quedar el herbicida adsorbido en la superficie del material; por lo que se propone el uso de tratamientos alternativos como lo son los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO), que puede asegurar además de la eliminación completa del contaminante, su mineralización generando subproductos de menor toxicidad como ácidos carboxílicos, CO₂ y H₂O. Las ventajas adicionales que presentan estos procesos son el no generar lodos, que a su vez requieren de un proceso de tratamiento o disposición final; el costo relativamente menor, así como el aprovechamiento de la energía solar lo que los

califica como una tecnología verde y sostenible. Estos procesos han sido una alternativa viable para la degradación de MCPA [13-15].

Sin embargo, la degradación completa del MCPA no garantiza que se haya reducido la toxicidad de la muestra, ya que ésta no se ha mineralizado por completo y algunos intermediarios podrían permanecer en ella. El 4-cloro-2-metilfenol (CMP) es de los principales intermediarios generados durante el proceso fotocatalítico (Figura 2), el cual se forma por la fotólisis directa del MCPA en la reacción con los radicales hidroxilos. Éste compuesto es más tóxico que el MCPA [16]. Ha sido enlistado como uno de los contaminantes prioritarios por la Unión Europea y la EPA [17].

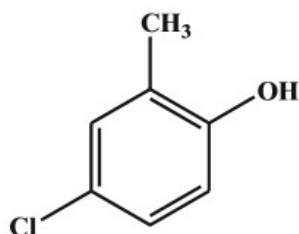


Figura 2. Estructura química del 4-cloro-2-metilfenol (CMP).

Uno de los PAO más utilizados es la fotocatalisis heterogénea, la cual puede utilizarse sola o combinada con otros tratamientos debido que presenta sencillez para su operación y mantenimiento. La fotocatalisis heterogénea se basa en la excitación de un semiconductor, normalmente el dióxido de titanio (TiO₂), por radiación UV o visible de mayor o igual energía que la banda de energía prohibida (E_g) del catalizador en la cual un electrón de la banda de

valencia (BV) del TiO_2 es promovido a la banda de conducción (BC) con la generación simultánea de un hueco en la BV (fotoexcitación). Los huecos formados en la BV pueden oxidar moléculas de agua adsorbidas o grupos hidróxido de la superficie del TiO_2 , que generan radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), especies altamente oxidantes que permiten la destrucción de los compuestos adsorbidos en la superficie del catalizador [18]. Por su parte, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido los cuales a su vez generan más radicales hidroxilos [19]. En la Figura 3 se muestra el proceso de fotocatalisis en la superficie de TiO_2 [20].

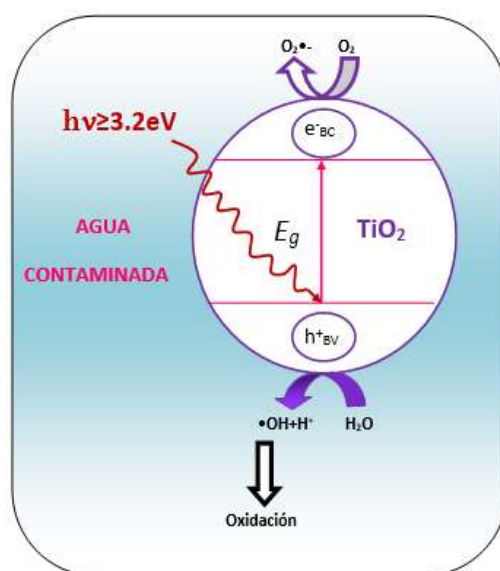


Figura 3. Representación del proceso fotocatalítico en una partícula de semiconductor TiO_2 suspendida en agua [20].

Hasta ahora se han probado muchos catalizadores, aunque sólo el TiO_2 parece tener los atributos más interesantes como la alta estabilidad, inocuidad y bajo costo [21]. Se ha demostrado la completa mineralización de diversos

compuestos orgánicos entre ellos los herbicidas bajo radiación UV mediante fotocatalisis heterogénea empleando TiO_2 . Los aspectos más importantes que hacen de esta tecnología más susceptible de ser aplicada son que el proceso tiene lugar a temperatura ambiente, la oxidación de sustancias hasta CO_2 es completa en la mayoría de los casos, el oxígeno necesario para llevar a cabo la reducción a $\text{O}_2^{\bullet-}$ se obtiene de la atmósfera, y el catalizador puede reutilizarse [22].

Sin embargo, el TiO_2 presenta algunas desventajas que reducen su eficiencia: alta recombinación de los electrones y los huecos, y la banda prohibida ancha del TiO_2 que ha limitado su aplicación bajo radiación visible. Recientemente, se han explorado diferentes métodos para mejorar la respuesta del TiO_2 , entre estos métodos, la introducción de dopantes metálicos (especialmente metales de transición), en la red cristalina de TiO_2 es un medio sencillo y eficaz para reducir el ancho de banda y extender la fotorespuesta en el rango visible. Sin embargo, la fotoactividad depende sustancialmente de la naturaleza del ion dopante y de su concentración [23].

Entre los metales de transición el Cr^{3+} es considerado un candidato ideal debido a su radio iónico (0.755 nm) que es muy cercano al del Ti^{4+} (0.745 nm), además de que pueden ser fácilmente incorporados a la red cristalina del TiO_2 . Al irradiar el catalizador bajo luz visible el Cr^{3+} puede actuar como una trampa de pares electrón-hueco, debido a que el potencial de reducción de $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$ se

encuentra sobre el de la banda de valencia del TiO_2 fase anatasa lo que permite que el Cr^{3+} interactúe con los huecos de la banda de valencia y se oxide a Cr^{4+} , el cual interactúa con los iones hidroxilo que se encuentran en la superficie del catalizador, regenerando el Cr^{3+} , y produciendo radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) los cuales son agentes fuertemente oxidantes, esta representación se puede observar en la Figura 4 [24].

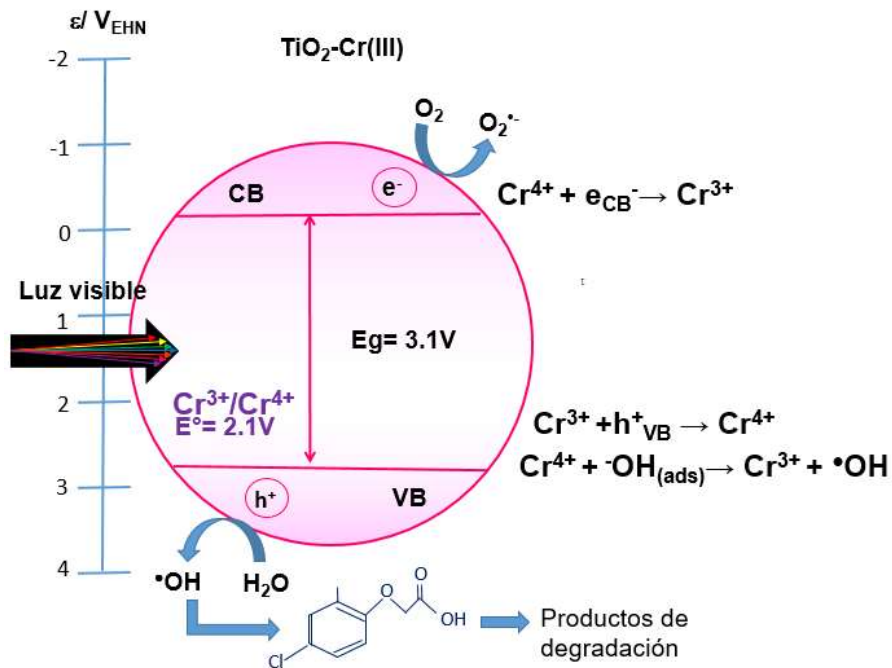


Figura 4. Mecanismo de activación del Cr(III)/TiO_2 para la degradación de contaminantes orgánicos [24].

Algunos de los métodos más empleados para la preparación de catalizadores en forma de polvos son los métodos en fase vapor (oxidación en llama) y métodos en disolución (sol-gel, precipitación, etc.) [25].

El método sol-gel es una alternativa de síntesis de polvos con respecto a otros procesos convencionales que parte de precursores como alcóxidos metálicos o sales inorgánicas, se obtiene un esqueleto de óxido mediante reacciones de hidrólisis y polimerización a baja temperatura, lo cual permite la síntesis de fases metaestables del óxido e incluso de sólidos mixtos organo-inorgánicos. Entre las principales ventajas del método sol-gel se encuentran la homogeneidad y alta pureza de los productos obtenidos, además de que la incorporación de iones dopantes se lleva a cabo en escala molecular, con lo cual es posible obtener productos altamente homogéneos a temperaturas mucho menores que los procesos comunes para la preparación de materiales. Adicionalmente, el proceso sol-gel permite un buen control de tamaño y forma de partículas que facilita la obtención de materiales nanoestructurados para diversas aplicaciones [26].

La forma, tamaño y cristalización del fotocatalizador tiene un efecto importante en su actividad fotocatalítica, estas características son determinadas por el método de preparación del fotocatalizador. Recientemente se ha reportado que el calentamiento por microondas es un método que ha sido aplicado eficientemente durante el proceso de síntesis de nanomateriales. En la Figura 5 podemos observar la diferencia en el crecimiento de las partículas durante el calentamiento convencional y el calentamiento por medio de microondas [27].

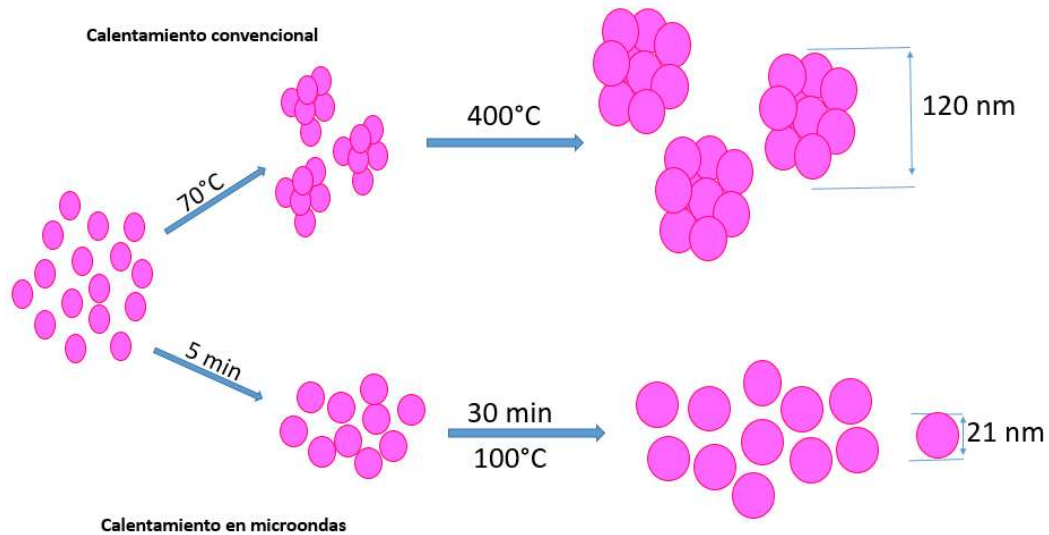


Figura 5. Crecimiento de la partícula de titanio en ambos tratamientos, calentamiento convencional y en microondas del sol [27].

La radiación de microondas induce la interacción del momento dipolar de las moléculas polares o agregados iónicos moleculares con la alternancia de campos eléctricos y magnéticos, causando el calentamiento a nivel molecular que conduce a reacciones térmicas homogéneas y rápidas con gradientes térmicos bajos. Si el proceso asistido por microondas se realiza en un recipiente cerrado a alta presión, habrá más aporte de energía a la misma temperatura y la enorme aceleración en el tiempo de reacción puede ser completada en el transcurso de minutos. Además, es posible programar y controlar las diferentes etapas de síntesis. Comparado con los otros métodos, la síntesis asistida por microondas es un método prometedor para el calentamiento rápido, una mayor velocidad de reacción y selectividad, baja temperatura de reacción, corto tiempo de reacción, la transmisión térmica homogénea, pureza de fases, rápida

cristalinidad debido a que promueve la nucleación de los cristales en menor tiempo, menor tamaño de partícula y con mejores rendimientos [28-30].

Por todo lo anterior, en el presente proyecto de investigación se propone llevar a cabo la síntesis del catalizador modificado $\text{TiO}_2\text{-Cr(III)}$ mediante el método de síntesis sol-gel asistido por microondas con la finalidad de reducir el tiempo de reacción y mejorar las propiedades fotocatalíticas de dicho material, el cuál será empleado en la degradación del herbicida MCPA bajo radiación visible.

1.1 Antecedentes

1.1.1 Degradación de MCPA por fotocátalisis heterogénea

Debido al gran uso del MCPA y su efecto negativo en el medio ambiente y la salud humana, diversos grupos de investigación se han dado a la tarea de estudiar la degradación de este contaminante en medio acuoso, mediante la fotocátalisis heterogénea bajo diferentes condiciones de reacción, como por ejemplo en el año 2001, Topalov y col. [31] llevaron a cabo la degradación de MCPA a pH 3.39 con una concentración inicial de 600 mg/L en un reactor de 20 L, utilizando 2 g/L de TiO₂ Degussa P25 bajo radiación UV (366 nm). Se obtuvo la completa degradación en 60 min y mineralización en 15 h de reacción.

Abramovic y col. en el 2009 [14] utilizaron TiO₂ dopado con N al 28% y TiO₂ Degussa P25 para la degradación de 541.67 mg/L de MCPA en un reactor de 20 L con flujo de O₂ bajo radiación UV (366nm) y bajo luz visible (400nm) obteniendo como resultado que la actividad del N-TiO₂ fue mejor que la del TiO₂ Degussa P25 bajo luz UV con 100% de degradación en 12 h de reacción.

En el 2014, Zertal y col. [15] estudiaron diferentes catalizadores soportados en fibra de vidrio y en suspensión a base de TiO₂ como TiO₂ P25, Millennium PC60, PC100, PC105 y PC500 en la degradación de 112.34 mg/L MCPA a pH 3.4 bajo radiación UV, de 300 a 400 nm. El TiO₂ P25 en suspensión mostró mejor

actividad con un 100% de degradación en 150 min. En este trabajo se siguió el mecanismo de degradación identificando 5 intermediarios, siendo la principal especie formada el CMP (4-cloro-2-metilfenol).

En 2015, Oseghe y col. [17] estudiaron la degradación de 8 mg/L MCPA a pH 5 utilizando como fuente de radiación luz ultravioleta (342 nm), empleando TiO₂ dopado con 0.01% de wolframio como catalizador, utilizando una carga de catalizador de 800 mg/L, observando la degradación de 41.2% después de 3 h de reacción.

1.1.2 Determinación del intermediario CMP, principal producto de la degradación fotocatalítica del MCPA

La degradación completa del MCPA no asegura la disminución de la toxicidad de la muestra, ya que es muy probable que se genere el CMP, que es considerado un intermediario tóxico y por ello la importancia de su determinación durante la degradación de MCPA.

En el año 2001, Henriksen y col. analizaron pesticidas de carácter ácido en agua utilizando derivatización *in situ* con alquilcloroformato y microextracción en fase sólida por cromatografía de gases acoplada a espectrómetro de masas. Se llevó a cabo la determinación de CMP y MCPA utilizando como agente

derivatizante butilcloroformato (BuCF) y obtuvieron un límite de detección de 0.20 µg/L de CMP y 2.3 µg/L de MCPA [32].

En 2004, Pereiro y col. [33] llevaron a cabo la determinación de herbicidas del grupo de los fenoxiácidos, entre ellos el MCPA y su intermediario CMP mediante cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas. Para lograr la determinación por esta técnica realizaron una extracción en fase sólida con etil acetato, y posteriormente una reacción de sililación con *N*-Metil-*N*-*tert*-butildimetilsililtrifluoroacetamida (MTBSTFA), logrando así un límite de cuantificación de 3 ng/mL.

Osegue y col. en el 2015 [17] llevaron a cabo la determinación de tres intermediarios de la degradación fotocatalítica de MCPA a pH 5 con TiO₂-W mediante HPLC acoplado a espectrometría de masas. Los intermediarios identificados fueron 2-(4-hidroxi-2-metilfenoxi) (CMP), ácido 2-(4-hidroxi-2-metilfenoxi)acético (HMPA) y 2-hidroxi-buta-1,3-dieno-1,4-dil-bis(oxi) dimetanol (HBDM).

1.1.3 Preparación del TiO₂-Cr(III) y su aplicación en fotocátalisis heterogénea.

El TiO₂ es uno de los semiconductores más utilizados en la fotocátalisis heterogénea ya que presenta ventajas como ser químicamente estable y no

tóxico, sin embargo, también presenta desventajas como una banda prohibida amplia que limita su aplicación bajo radiación visible, por ello se ha estudiado la incorporación de iones metálicos como el Cr(III) en la red cristalina del TiO₂. Autores como Peng y col., en el 2010 [23], estudiaron la actividad fotocatalítica del TiO₂ dopado con Cr(III) soportado en películas de vidrio bajo radiación visible. El catalizador fue sintetizado vía sol-gel, empleando como precursores tetrabutóxido de titanio (IV) y nitrato de cromo como fuente de cromo. Los autores demostraron que al dopar con Cr(III), la banda del TiO₂ se desplaza desde longitudes de onda de 375 hasta 800 nm, lo que mejora en gran medida la absorción en el espectro visible. El TiO₂ y TiO₂-Cr(III) se evaluaron en la degradación de naranja de metilo utilizando como fuente de radiación una lámpara de mercurio de baja presión ($\lambda = 254$ nm). La concentración de Cr(III) óptima en el catalizador fue de aproximadamente 1 %p/p obteniendo con este material un porcentaje de degradación de aproximadamente 85% en 5 h contra un 40% para TiO₂ sin dopar.

En el 2013, Li y col. [28] sintetizaron por método hidrotérmico TiO₂ y TiO₂ dopado con Cr(III) utilizando como precursores butóxido de titanio (IV) y acetil acetato de cromo (III). Este material fue evaluado en la degradación del *p*-clorofenol (20 mg/L) bajo radiación visible usando una lámpara de xenón ($\lambda \geq 420$ nm) y 0.15 g de catalizador en 100 mL de disolución acuosa de *p*-clorofenol. El TiO₂-Cr(III) que contenía un porcentaje de incorporación atómica del 2 %p/p,

mostró ser el catalizador con la mayor actividad fotocatalítica con un 80% de degradación en 3 h, contra un 35% de degradación para el TiO₂ sin dopar.

Mientras que, en el 2014, Koh y col. [34] sintetizaron por el método sol-gel TiO₂ y TiO₂ dopado con los metales de transición (Cr³⁺, Co²⁺ y V⁵⁺). Los materiales fotocatalíticos fueron evaluados bajo radiación visible en la degradación de rojo congo a una concentración inicial de 100 mg/L. La reacción fotocatalítica del TiO₂ y el TiO₂ dopado se llevó a cabo utilizando 1 g/L de catalizador y un iluminador de halógeno de fibra óptica de 150 W como fuente de luz visible, mostrando la mejor actividad fotocatalítica el TiO₂ dopado con Cr(III) al 1.07 %p/p con un porcentaje de degradación del 60% en 24 h. El TiO₂-Cr(III) se preparó utilizando como precursores tetraisopropóxido de titanio(IV) y acetilacetonato de cromo(III) como fuente de Cr(III).

Tian y col. en el 2012 [35] sintetizaron por la técnica de spray-pirólisis (FSP) el TiO₂ y TiO₂-Cr(III), y su actividad fotocatalítica fue evaluada en la degradación de 2,4-diclorofenol a una concentración inicial de 100 mg/L bajo radiación visible con una lámpara de halógeno de 1000 W ($\lambda < 420\text{nm}$). La mayor actividad fotocatalítica la presentó TiO₂-Cr(III) 1 %p/p, con un 80% de degradación, el cual fue sintetizado empleando como precursores butóxido de titanio y acetilacetonato de cromo(III), mientras que el TiO₂ sin dopar degradó el 20% del contaminante en 8 h.

1.1.4 Método sol-gel asistido por microondas para preparación de catalizadores de TiO₂.

Uno de los métodos de síntesis para la preparación de materiales fotocatalíticos más utilizado es el sol-gel, ya que presenta varias ventajas, una de ellas es que permite el control y tamaño de partícula. Este método de síntesis puede ser asistido por microondas con la finalidad de obtener materiales con mejor actividad fotocatalítica. Fallah y Hassan en el 2009 [29] compararon la síntesis de TiO₂ en fase anatasa así como TiO₂ dopado con lantano (La³⁺) y circonio (Zr⁴⁺) por el método de sol-gel microondas y sol-gel en baño de aceite, probando la actividad fotocatalítica de ambos en la degradación de 4-nitrofenol bajo radiación UV (lámpara de mercurio de 400 W). En el método sol-gel asistido por microondas se utilizaron como precursores tetraisopropóxido de titanio(IV), nitrato de lantano(III) y cloruro de circonio(IV) empleando como fuente de calentamiento un horno de microondas de 800 W de potencia durante 4 min. En los resultados obtenidos por difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica por transmisión (TEM), se observó que los catalizadores preparados por el método sol-gel asistido por microondas presentaban un tamaño de partícula menor para el TiO₂ dopado comparado con el TiO₂ dopado sintetizado por el método sol-gel asistido en baño de aceite. Los catalizadores preparados por el método sol-gel asistido por microondas presentaron mayor actividad fotocatalítica en la degradación de 4-nitrofenol que los materiales preparados con el método sol-gel asistido en baño de aceite.

En el 2014, Jaimy y colaboradores sintetizaron TiO_2 en fase anatasa por el método sol-gel asistido por microondas [27]. Los materiales de TiO_2 se sintetizaron utilizando como precursor sulfato de titanio(IV) a pH 7.5, y el calentamiento por microondas fue un horno convencional de 420 W. Una vez preparado el sol, los catalizadores fueron sometidos a diferentes tiempos en microondas desde 5 hasta 60 min. La actividad fotocatalítica fue probada en la degradación de azul de metileno bajo radiación visible, dando como resultado un porcentaje de degradación de aproximadamente 94% para el TiO_2 sometido a 5 min en el horno de microondas comparado con el 32% para el preparado convencionalmente (sin tratamiento en el microondas) y 37% para el Degussa P25 en un tiempo de reacción de 30 min.

1.2 Análisis crítico de la literatura

Los procesos avanzados de oxidación son muy efectivos para llevar a cabo la degradación de contaminantes recalcitrantes como lo es el herbicida MCPA de soluciones acuosas. Así, la fotocatalisis heterogénea ha sido aplicada en la degradación de MCPA en concentraciones iniciales desde 8 hasta 600 mg/L utilizando como catalizadores TiO_2 sintetizado por el método sol-gel, comercial (Degussa P25) soportado o en suspensión, así como catalizadores de TiO_2 dopado con W y N. Los porcentajes de degradación obtenidos empleando catalizadores modificados han sido de alrededor 41.2% en 3 h de reacción, también se analizó bibliografía para la detección del MCPA y algunos de sus intermediarios como el CMP encontrando el uso de la cromatografía de gases y líquidos acoplada a espectrometría de masas como las técnicas más reportadas.

Por otro lado, el catalizador de TiO_2 dopado con cromo(III) no ha sido evaluado en la degradación de este herbicida. Este material ha sido preparado por varios métodos como el hidrotérmal, sol-gel y pirólisis, entre otros. La incorporación de Cr(III) en el TiO_2 en porcentajes del 1 al 2 %p/p ha demostrado disminuir el ancho de banda del catalizador logrando que se active bajo radiación visible y ha sido aplicado en la degradación principalmente de colorantes como el naranja de metilo, rojo congo y otros contaminantes orgánicos como el *p*-clorofenol y 2-4 diclorofenol evaluados bajo radiación visible, mostrando en todos

los casos mayor actividad comparada con el TiO_2 sin modificar o el TiO_2 Degussa P25.

En cuanto a la síntesis del catalizador, ésta juega un rol muy importante en las características y en la actividad fotocatalítica del material, el método sol-gel asistido por microondas es una técnica relativamente nueva con la que se ha reducido el tiempo de síntesis y mejorado las propiedades de los catalizadores preparados por esta vía, por lo que en este proyecto se llevará a cabo la síntesis del TiO_2 dopado con Cr(III) mediante el método sol-gel asistido por microondas, el cuál ayudaría a una síntesis más rápida y sostenible, así como también, de acuerdo a estudios de materiales preparados por el método sol-gel asistido por microondas permitiría una mejor pureza del material y mejoraría las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 dopado con Cr(III) para su evaluación en la degradación de MCPA bajo radiación visible.

1.3 Hipótesis

Bajo radiación visible se degrada completamente el herbicida MCPA, mediante fotocátalisis heterogénea utilizando el catalizador $\text{TiO}_2\text{-Cr(III)}$ sintetizado por sol-gel asistido por microondas.

1.4 Objetivo general

Degradar MCPA en disolución acuosa por fotocátalisis heterogénea bajo radiación visible empleando como catalizador el TiO_2 dopado con Cr(III) sintetizado por el método sol-gel asistido por microondas.

1.5 Objetivos específicos

- Sintetizar el catalizador $\text{TiO}_2\text{-Cr(III)}$ en concentraciones de 0.02, 0.04 y 0.06 %p/p de Cr(III) y TiO_2 como referencia por el método sol-gel asistido por microondas.
- Determinar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores obtenidos por espectroscopia de absorción atómica (AAS), difracción de rayos X (XRD), espectroscopia Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM), adsorción de N_2 (método BET), espectroscopia de fotoelectrones emitidos

por rayos X (XPS), espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa, y punto de carga cero.

- Determinar las mejores condiciones de pH y porcentaje peso de Cr(III) en el catalizador para la degradación de MCPA bajo radiación visible.
- Determinar el grado de mineralización de MCPA mediante el seguimiento de carbono orgánico total
- Evaluar la estabilidad del catalizador $\text{TiO}_2\text{-Cr(III)}$ seleccionado en diferentes ciclos sucesivos de degradación de MCPA bajo radiación visible determinando el contenido de Cr total y Cr(VI) en la solución final.

CAPÍTULO 2

2 METODOLOGÍA

2.1 Síntesis del TiO₂-Cr(III)

2.1.1 Materiales y métodos

2.1.1.1 Reactivos

- Isopropóxido de titanio 97% (Sigma Aldrich)
- Isopropanol 99.8% (Tedia)
- Nitrato de cromo 99% (Sigma Aldrich)
- Agua destilada
- Ácido acético 99.9% (Fermont)

2.1.1.2 Materiales

- Matraz bola tres bocas (Pyrex)

- Plancha de calentamiento IKA (C-MAG HS 10)
- Pipetas Pasteur de transferencia (VWS)
- Vasos de precipitado 50 mL (Pyrex)
- Balanza analítica E12130 (OHAUS)
- Horno de microondas MARS 6 (CEM)
- Bomba de vacío HIGH VACUM PUMP LAV 3 (Fischer Technical Company)
- Estufa Model 30 GC (Lab Oven QualityLabInc)
- Potenciómetro ORION STAR A214 (THERMO Scientific)
- Filtros 110mm (WHATMAN)
- Mufla 47900 (BarnsteadThermolyne)

2.1.2 Síntesis sol-gel asistida por microondas

1. La síntesis del $\text{TiO}_2\text{-Cr(III)}$ se llevó a cabo disolviendo 12 mL de isopropanol y 5 mL de agua dejándose en agitación por 30 min.

2. Se ajustó el pH a 3 con ácido acético glacial y se dejó en agitación por 1 h.

3. Se agregó gota a gota isopropóxido de titanio y la solución de 4 mL de isopropanol, 5 mL de agua y el nitrato de cromo en concentraciones de 0.02, 0.04 y 0.06 %p/p, se dejó en agitación por 2 h.

4. Una vez obtenido el sol se transfiere a vasos de teflón los cuales se acomodaron en el carrusel y se realizó el programa de calentamiento (Tabla 1) en el horno de microondas a 150°C por 1 h.

5. El polvo obtenido se lavó con agua desionizada varias veces y se secó a 80°C por 20 h en una estufa.

6. El proceso de calcinación se realizó en una mufla a una temperatura de 450°C durante 4 h.

Para fines comparativos se llevó a cabo la síntesis sol-gel de TiO₂ y TiO₂-Cr(III) al 0.04 %p/p por el procedimiento convencional, en éstas síntesis se realizaron los pasos 1, 2, y 3, sólo que se dejó en agitación por 48 h y se omitió el paso 4, para posteriormente secar y calcinar el material (pasos 5 y 6).

Tabla 1. Rampa de temperatura para la síntesis de TiO₂-Cr(III) en el horno de microondas.

Tiempo (min)	Temperatura (°C)
20	25-150
40	150
30	150-25

2.2 Caracterización

2.2.1 Espectroscopia de absorción atómica (AAS)

En la técnica de absorción atómica (AAS) en flama la muestra en forma líquida es aspirada a través de un tubo capilar y conducida a un nebulizador donde ésta se desintegra y forma un rocío o pequeñas gotas de líquido. Las gotas formadas son conducidas a una flama, donde se produce una serie de eventos que originan la formación de átomos. Estos átomos absorben cualitativamente la radiación emitida por la lámpara y la cantidad de radiación absorbida está en función de su concentración. Para realizar la determinación de Cr en los catalizadores se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Varian modelo SpectrAA 220FS, con una lámpara de cátodo hueco de Cr P812 PHOTRON empleando la mezcla de gases aire y acetileno, como gases oxidante y combustible, respectivamente.

Para realizar esta determinación se realizó una digestión ácida del catalizador. Se pesaron 0.05 g de catalizador en los tubos de microondas, después se agregó una mezcla de ácidos concentrados (1 mL HF, 3 mL de HNO₃ y 1 mL de HCl), se dejó 30 min en la campana de extracción para predigestión de la muestra, posteriormente se programó el microondas a una temperatura de 200°C por 15 min y se trasvasó a tubos Falcon y se diluyó a 10 mL con agua nanopura.

2.2.2 Difracción de rayos X (XRD)

Una vez calcinados los materiales, se analizaron por difracción de rayos X en polvos en un difractómetro Siemens D500, para identificar la fase cristalina formada, en un intervalo de 2θ de 10° a 90° . Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X contra una superficie de un cristal, se difracta en un ángulo de 2θ y una porción de átomos del haz es dispersada por los electrones de los átomos ordenados en los cristales, dando origen a un patrón de difracción, del cual se estima el valor del tamaño de cristalito utilizando la ecuación de Scherrer (Ecuación 1);

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Ecuación1})$$

- K es una constante de la forma del cristal (0.9)
- D es la dimensión cristalina media normal a los planos difractados
- λ es la longitud de onda de los rayos X
- β es el ancho del pico a la altura máxima media
- θ es el ángulo de Bragg

2.2.3 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material, que se encuentra en una longitud de onda de $10^2 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. Esta medición se llevó a cabo en un espectrómetro JASCO modelo NRS-5100 a una longitud de onda de 785nm, con detector CCD, el espectro se realizó de 94 a 1834 cm^{-1} . La muestra en polvo fue empacada en un capilar de vidrio antes de la medición [61].

2.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los materiales obtenidos se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido con un microscopio modelo JSM-6701F (JEOL) a 5 kV. El fundamento del SEM radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de 10^{-7} Torr. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes

electromagnéticas (condensadora, objetivo) desde unos 25.000-50.000 nm hasta unos 10 nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual. Al mismo tiempo, la intensidad de corriente se disminuye desde unos 10^{-14} Å hasta unos 10^{-10} - 10^{-12} Å. Esta disminución en la intensidad implica una menor cantidad de electrones primarios. Permitiendo la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos en escala nanométrica y micrométrica; además de obtener imágenes tridimensionales de superficies en un amplio rango de materiales [36].

2.2.5 Análisis textural por adsorción de N₂

La fisisorción de nitrógeno es la forma más universalmente conocida, validada y aceptada para la determinación de la superficie específica de las partículas que forman parte de los sólidos sintetizados, para el análisis del área superficial se utilizó el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) a partir de las isothermas de adsorción con N₂ obtenidas en un equipo Quantachrome Autosorb-1. La distribución del tamaño de poros se calculó empleando el modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [37].

2.2.6 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X consiste básicamente en la excitación mediante un haz de rayos-X de los niveles más internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones que nos proporcionan información sobre la energía de cada nivel y, por tanto, sobre la naturaleza de cada átomo emisor.

Puesto que la energía del haz es $h\nu$, si el fotoelectrón sale con una energía cinética E_K , la diferencia entre ambas nos da la energía de enlace (EE) del átomo en particular, característica de cada elemento. Todo se resume a medir la velocidad de los electrones emitidos mediante el espectrómetro (Ecuación 2).

$$EE = h\nu - E_K \quad (\text{Ecuación 2})$$

Para ello es necesario trabajar en condiciones de ultra alto vacío UHV. Esto se consigue mediante el uso de bombas turbo-moleculares y bombas iónicas apoyadas con vacíos previos obtenidos por bombas rotatorias de aceite.

Es una técnica de análisis elemental cualitativa que permite estudiar la superficie de los materiales. El análisis se hace sobre las capas más cercanas a la superficie (alrededor de 5 nm de profundidad). Esta técnica permite detectar todos los elementos con números atómicos mayores a 2. Una gran ventaja

respecto a otras técnicas es que permite determinar el estado químico de los átomos que se encuentran en la muestra (por ejemplo, si los átomos de carbono están unidos a átomos de oxígeno, estado de oxidación, etc.).

El análisis se llevó a cabo con un equipo PHI 5000 Versa Probe II. El sistema trabaja con haz de rayos-X Al-Ka monocromático y cuyo tamaño de spot puede ser de 9 μm a 200 μm . Este haz de rayos-X, a diferencia de los sistemas convencionales, se produce por el escaneo de un haz de alto voltaje (15 kV) sobre un ánodo de aluminio, generando a su vez un haz monocromado que escanea la superficie de la muestra. Por la generación de electrones secundarios, produce imágenes de 175 μm^2 a 1300 μm^2 con la que se pueden identificar características específicas a ser analizadas [62].

2.2.7 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa

Esta técnica de caracterización describe el comportamiento electrónico presente en la estructura del sólido. A través de la espectroscopia de absorción UV-Vis se obtiene información sobre las transiciones electrónicas de los diferentes orbitales de un sólido. Se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando esta interacciona con la materia en el rango de longitudes de onda entre 190 y 800 nm.

Los espectros de los catalizadores en polvo se obtuvieron con un espectrofotómetro UV-Vis con reflectancia difusa Evolution 300 PC (Nicolet) con una esfera de integración Praying Mantis y el material de referencia utilizado fue sulfato de bario, en un intervalo de 250-550 nm. En esta región del espectro electromagnético se presenta la transición del estado fundamental de la banda de valencia a la banda de conducción lo que permite conocer la energía de banda prohibida de los semiconductores.

La energía de banda prohibida se calculó mediante la función Kubelka-Munk basada en la siguiente ecuación:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{Ecuación 3})$$

- R es reflectancia.
- F(R) es proporcional al coeficiente de absorción (α : Coeficiente de absorción).

En el gráfico obtenido ($F(R) h\nu)^{1/2}$ vs energía), se extrapola la línea recta obtenida hacia el eje de la abscisa, el valor de energía obtenido corresponde a la E_g del material [38].

2.2.8 Punto isoeléctrico

El punto isoeléctrico es uno de los parámetros fundamentales que controla la interacción de las partículas en suspensión.

Cuando partículas con carga se aproximan entre ellas, el que se repelen depende del equilibrio entre las fuerzas de atracción experimentadas en todos los cuerpos, y de las fuerzas de repulsión determinadas por la magnitud del potencial en la capa de deslizamiento. Este es el potencial a una corta distancia de la superficie en donde las moléculas del dispersante se mueven con respecto a las moléculas en el límite de la superficie. El potencial zeta es el potencial en la capa de deslizamiento. Las partículas interactúan de acuerdo al potencial en esta capa.

Estudios han demostrado que el potencial zeta de una partícula depende de diversos factores como la composición química de la superficie de la partícula, la composición del disolvente, el pH del ambiente así como de los iones en suspensión [39].

Las medidas de potencial zeta son hechas usando la técnica llamada microelectroforesis. Dos electrodos colocados en los extremos de la cámara son conectados a una fuente de poder, creándose un campo eléctrico que cruza la celda. Los coloides cargados migran en el campo y su movimiento y dirección

están relacionados con su potencial zeta, se mide la movilidad electroforética de las partículas, la cual es expresada como micrones/s por V/cm. El primer término, micrones por s, representa simplemente la velocidad, mientras que el segundo, V/cm, es una expresión de la fuerza eléctrica del campo. El potencial zeta se calcula a partir de las medidas de la movilidad electroforética.

Se pesaron 0.05 g de cada catalizador y fue medido en una solución de KCl 1mM y ajustado a diferentes pH en un rango entre 5 a 8 con KOH 0.1mM y HCl 0.1mM, posteriormente se llevaron a ultrasonido por 30 min y fueron leídos en un Zeta-meter marca Malvern con ayuda del software Zetameter 3.0. Una vez obtenidos estos resultados se grafica el potencial Z contra pH y se obtiene el punto isoeléctrico.

2.3 Determinación de la actividad fotocatalítica del TiO₂-Cr(III)

2.3.1 Materiales y métodos

2.3.1.1 Reactivos

- Estándar analítico de MCPA 99.8% (Fluka)
- Estándar analítico de CMP 99.8% (Fluka)
- Agua destilada
- NH₄OH (J.T. Baker)

- Acetonitrilo 99.9% (grado HPLC, Tedia)
- Agua desionizada
- H₃PO₄ 85.6% (J.T. Baker)

2.3.1.2 Materiales

- HPLC YL 900 (Young Lin)
- Columna Luna C8 100 x 4.6 mm, 3 μm (Phenomenex)
- Guarda columna 35 x 4.6 mm, 3 μm (Phenomenex).
- COT V-CSH (Shimadzu)

2.3.2 Método cromatográfico para la determinación de MCPA

Se establecieron las condiciones cromatográficas para el seguimiento de la degradación del contaminante por HPLC tomando como base lo reportado por Solís y col. [16]. Para ello se utilizó una columna Luna C8 100 x 4.6 mm 3 μm (Phenomenex) con una fase móvil de acetonitrilo: agua (50:50) a pH 3 con H₃PO₄, se estableció un caudal de 1 mL/min a una longitud de onda de detección de 235 nm, con un tiempo de análisis de 10 min y se obtuvo el cromatograma que se muestra en la Figura 6.

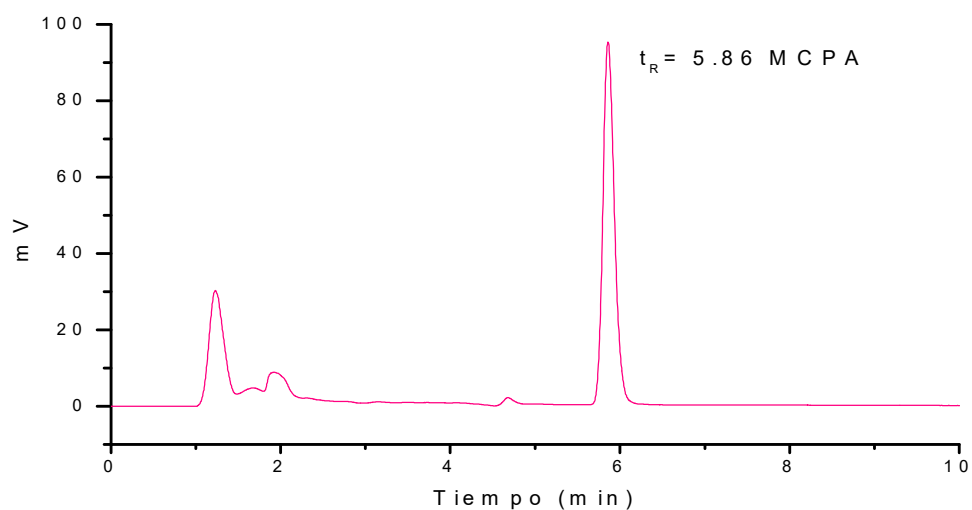


Figura 6. Cromatograma de un estándar de MCPA de concentración 10 mg/L.

Se realizó la curva de calibración en un rango de concentración de 0.5 a 12 mg/L obteniéndose los parámetros analíticos reportados en la Tabla 2; el límite de detección (LOD), de cuantificación (LOQ), el coeficiente de correlación (R^2) y la repetibilidad (desviación estándar relativa, RSD) a dos niveles de concentración de 0.5 y 10 mg/L [10].

Tabla 2. Parámetros analíticos del método de determinación por HPLC.

Rango de trabajo (mg/L)	0.5- 12
Coeficiente de correlación (R^2)	0.9995
LOD (mg/L)	0.006
LOQ (mg/L)	0.021
RSD (%) n=3	0.16 (0.5 mg/L)
	0.36 (10 mg/L)

2.3.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica (degradación y mineralización)

Se aplicó un diseño de experimentos factorial 3^2 evaluando los factores y niveles descritos en la Tabla 3 para el estudio de la actividad fotocatalítica del $\text{TiO}_2\text{-Cr(III)}$. Para la degradación de una solución de MCPA de 10 mg/L con el catalizador $\text{TiO}_2\text{-Cr(III)}$ en suspensión bajo radiación visible, se dejó en oscuridad por 60 min con agitación magnética, posteriormente se irradió con una lámpara visible (Spectroline que emite a 450 nm, con una intensidad de $9,500 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) durante 4 h. Se evaluó la degradación del MCPA mediante el seguimiento de la reacción en HPLC. El seguimiento de mineralización se llevó a cabo mediante el análisis del COT. El número total de experimentos realizados fueron 11 incluyendo dos réplicas del punto central para evaluar la variabilidad de los experimentos se muestran en la Tabla 4.

Para fines comparativos se evaluó la actividad del catalizador TiO_2 P25 y TiO_2 sintetizado por sol-gel asistido por microondas, bajo las mejores condiciones de reacción.

Tabla 3. Condiciones evaluadas en el diseño de experimentos factorial 3^2 .

Factores	Niveles		
% mol de Cr(III) en el catalizador	0.02	0.04	0.06
pH	3.5	5.5	7.5

Tabla 4. Diseño de experimentos factorial 3².

Experimento	Cr(III), wt%	pH
1	0.02	3.5
2	0.02	5.5
3	0.02	7.5
4	0.04	3.5
5	0.04	5.5
6	0.04	7.5
7	0.06	3.5
8	0.06	5.5
9	0.06	7.5
10	0.04	5.5
11	0.04	5.5

2.3.4 Evaluación de pruebas control

Bajo las mejores condiciones de degradación se realizaron pruebas control de adsorción y fotólisis, además pruebas comparativas con los catalizadores TiO₂ P25, TiO₂ 150°C MW, y el catalizador sintetizado por sol-gel asistido por MW que mostró una mayor actividad fotocatalítica (TiO₂-Cr0.04 %p/p).

Prueba de adsorción: Consistió en poner 1 g/L de catalizador TiO₂-Cr 0.04 %p/p en una solución de 10 mg/L de MCPA a pH 3.5 durante 60 min de oscuridad

y 180 min de radiación visible, y se dio seguimiento a la degradación y mineralización del contaminante por HPLC y COT.

Prueba de fotólisis: Se preparó una solución de 10 mg/L de MCPA a pH 3.5 y se dejó durante 60 min de oscuridad y 180 min de radiación visible, y se dio seguimiento a la degradación y mineralización del contaminante por HPLC y COT.

Pruebas comparativas: Se preparó una solución de 10 mg/L de MCPA a pH 3.5 para cada catalizador, y se pesó 1 g/L de cada uno (TiO_2 P25, TiO_2 150°C MW, TiO_2 -Cr0.04 %p/p MW y TiO_2 -Cr0.04 %p/p SG) y se dejaron durante 60 min de oscuridad y 180 min de radiación visible, se dio seguimiento a la degradación y mineralización del contaminante por HPLC y COT.

2.3.5 Evaluación de la estabilidad y reutilización del catalizador TiO_2 -Cr(III) seleccionado

La estabilidad del semiconductor se evaluó para determinar si el Cr(III) incorporado en el TiO_2 se lixivia y se oxida a Cr(VI) lo que supondría un problema para la reacción ya que aumentaría la toxicidad de la muestra a tratar. El grado de lixiviación del Cr en la disolución se evaluó determinando el contenido de Cr total por absorción atómica (AAS), el Cr(VI) mediante el método

espectrofotométrico de la 1,5-difenilcarbazida [40] y Cr(III) en la solución por diferencia de los resultados anteriores.

Por otro lado, la reutilización se realizó para evaluar si es factible utilizar el catalizador en varios ciclos de tratamiento fotocatalítico. Así en ciclos sucesivos de degradación de MCPA bajo radiación visible (5 ciclos) se evaluó el porcentaje de degradación mediante el seguimiento por HPLC y de mineralización mediante análisis de COT.

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los materiales fotocatalíticos

De acuerdo a los antecedentes se realizaron pruebas preliminares para la síntesis sol-gel asistida por MW a dos diferentes temperaturas (Anexo 1) donde se determinó que la temperatura adecuada de síntesis fue 150°C de acuerdo al procedimiento descrito en la parte experimental. Además se realizaron pruebas preliminares para el porcentaje de cromo incorporado (Anexo 2) en la actividad fotocatalítica donde se probaron cantidades reportadas en bibliografía (0.1 -3% de Cr(III)) y se determinó que cantidades menores de cromo incorporado en el TiO₂ mostraba mayor actividad fotocatalítica, así de esta manera en este estudio se prepararon materiales dopados con Cr(III) (0.02, 0.04 y 0.06 %p/p) por el método sol-gel asistido por MW a 150°C y se evaluó en un diseño de experimentos la actividad fotocatalítica en la degradación del MCPA. A continuación, se muestra la caracterización realizada a dichos materiales.

3.1.1 Espectroscopia de absorción atómica

El porcentaje de incorporación de cromo se determinó en los catalizadores dopados con cromo mediante AAS. En la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 5. Determinación de la incorporación de Cr por AAS de los catalizadores sintetizados por el método sol-gel asistido por MW; TiO₂-Cr 0.02 %p/p, TiO₂-Cr 0.04 %p/p y TiO₂-Cr 0.06 %p/p.

Catalizador	% de Cr teórico	% de Cr determinado por (AAS)*
TiO ₂ -Cr 0.02%p/p	0.02	0.012 ± 0.003
TiO ₂ -Cr 0.04%p/p	0.04	0.025 ± 0.002
TiO ₂ -Cr 0.06%p/p	0.06	0.044 ± 0.004

*n= 4 réplicas

El porcentaje de incorporación de Cr en los materiales fue de aproximadamente el 60 al 73% con respecto al porcentaje teórico. Esta diferencia puede atribuirse a errores durante la pesada del precursor o al momento de añadir el dopante durante la síntesis, ya que los resultados obtenidos por AAS son confiables al haberse hecho por cuadruplicado mostrando resultados repetibles. Además, que en la incorporación de metales no se ha reportado pérdida de éstos durante la etapa de calcinación de los materiales.

3.1.2 Difracción de rayos X (XRD)

En la Figura 7 se presentan los difractogramas de los materiales seleccionados para ser probados como catalizadores en un diseño de experimentos 3^2 para la degradación del MCPA. Se puede observar, que los tres materiales presentaron los picos característicos de la fase cristalina anatasa del TiO_2 (JCPDS No. 21-1272) y no presentaron picos que indiquen la presencia de óxidos de Cr(III) en u óxidos de Cr(III) (Cr_2O_3) esto puede atribuirse a que el porcentaje de Cr(III) incorporado es muy pequeño o a que el cromo como dopante no tiende a segregarse y/o precipitarse en las diferentes fases del proceso de síntesis [23].

Los materiales fueron caracterizados por XRD empleando el KCl como estándar interno para observar el corrimiento de los picos, lo que supondría que el cromo se encuentra dentro de la red cristalina del TiO_2 .

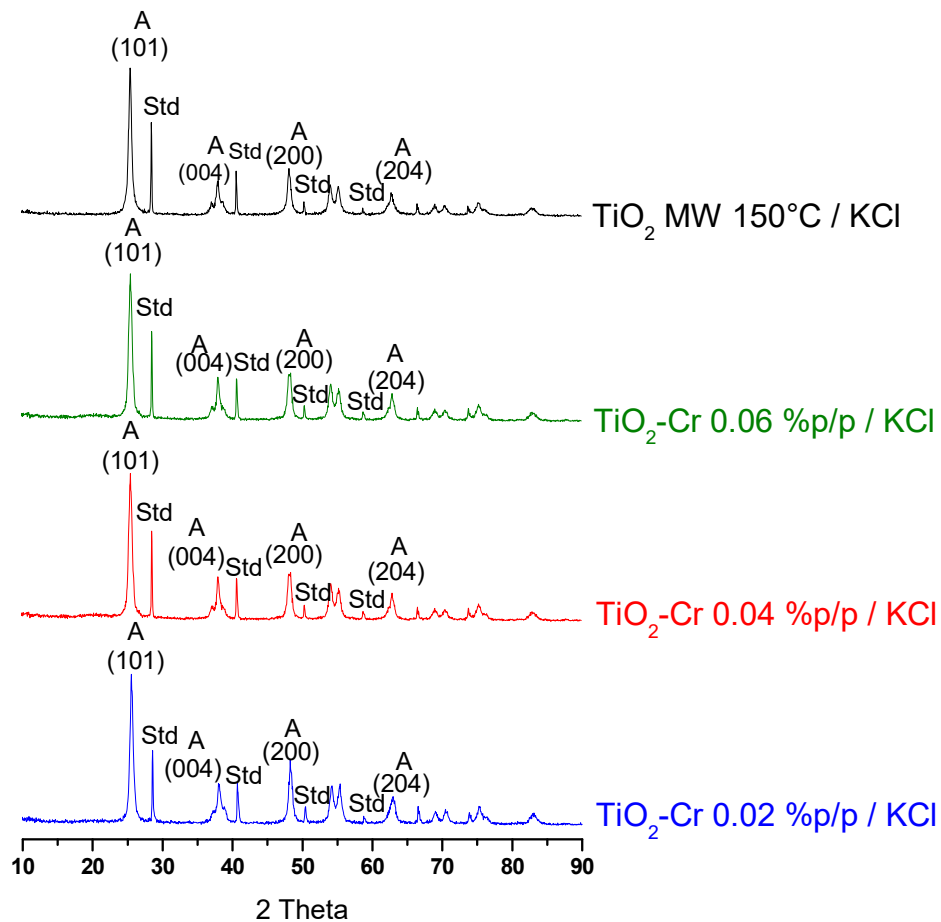


Figura 7. Difractogramas de los catalizadores: TiO_2 -Cr 0.02%, TiO_2 -Cr 0.04%, TiO_2 -Cr 0.06% y TiO_2 sintetizados por el método sol-gel asistido por MW, con KCl como estándar interno.

En la Tabla 6 se observan los valores obtenidos de los difractogramas de la Figura 7, que indica un ligero corrimiento para los picos de difracción en el plano (200) en los catalizadores TiO_2 -Cr 0.02 %p/p con respecto al TiO_2 -Cr 0.04% de aproximadamente $4.7 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ y de $6.7 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ para los catalizadores TiO_2 -Cr 0.04 %p/p con respecto al TiO_2 -Cr 0.06 %p/p aumentando conforme incrementa el porcentaje de cromo, mientras que para el pico en el plano (204) los

corrimientos corresponden de 7.9×10^{-2} Å para el catalizador TiO₂ MW 150°C con respecto al TiO₂-Cr 0.02 %p/p, 7.3×10^{-4} Å entre los catalizadores TiO₂-Cr 0.02 %p/p y TiO₂-Cr 0.04 %p/p y de 0.00012 Å entre TiO₂-Cr 0.04 %p/p y TiO₂-Cr 0.06%. Lo que indica que el cromo se encuentra sustituyendo al Ti⁴⁺. Este fenómeno puede estar relacionado con la diferencia entre el tamaño iónico del Cr³⁺ y Ti⁴⁺ (0.76 y 0.75 Å, respectivamente). Estos corrimientos son atribuibles a la inserción del Cr³⁺ en la red cristalina [41]. Según las reglas de Hume-Rothery, el dopante es capaz de sustituir Ti⁴⁺ si la diferencia en el radio iónico del dopante y Ti⁴⁺ no excede del 15% [34].

Tabla 6. Distancias interplanares de los catalizadores TiO₂ MW 150°C, TiO₂-Cr 0.02 %p/p, TiO₂-Cr 0.04 %p/p y TiO₂-Cr 0.06 %p/p.

Catalizador	Distancias interplanares pico (200) Å	Distancias interplanares pico (204) Å
TiO ₂ MW 150°C	1.89016	1.61716
TiO ₂ -Cr 0.02 %p/p	1.89016	1.69655
TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p	1.89063	1.69728
TiO ₂ -Cr 0.06 %p/p	1.89125	1.69740

Con los difractogramas de la Figura 7 y la ecuación de Scherrer se calculó el tamaño de cristalito promedio. En la Tabla 7 se reportan los resultados obtenidos, se puede observar que hay una relación en el tamaño de cristalito con el incremento de la cantidad de dopaje de cromo, siendo el catalizador de TiO₂-

Cr 0.06 %p/p el que presenta menor tamaño de cristalito, lo que supone una mayor área superficial [27] y por tanto mejores propiedades fotocatalíticas, sin embargo, éstos resultados no son concluyentes para determinar la actividad fotocatalítica de un semiconductor.

Tabla 7. Tamaño de cristalito promedio de los catalizadores sintetizados por el método sol-gel asistido por MW: TiO₂, TiO₂-Cr 0.02 %p/p, TiO₂-Cr 0.04 %p/p y TiO₂-Cr 0.06 %p/p.

Catalizador	Tamaño del cristalito (nm)
TiO ₂ MW 150°C	19.72
TiO ₂ -Cr 0.02 %p/p	15.25
TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p	14.24
TiO ₂ -Cr 0.06 %p/p	14.23

3.1.3 Espectroscopia Raman

En la Figura 8 se presentan los espectros Raman de los materiales dopados con Cr(III) y el TiO₂ MW 150°C como referencia, donde se confirma que la anatasa es la única fase cristalina de los materiales al mostrar los picos en 146, 200 y 640 cm⁻¹ Eg, 400 cm⁻¹ B_{1g} y 530 cm⁻¹ A_{1g}+ B_{1g}. No se encuentran vibraciones pertenecientes a óxidos de cromo en la región de 800-100 cm⁻¹. Además, se observa como la intensidad de los picos de los materiales dopados con Cr(III) disminuyen con respecto al del TiO₂ MW 150°C, esto se debe a la sustitución del Cr³⁺ por el Ti⁴⁺ [42].

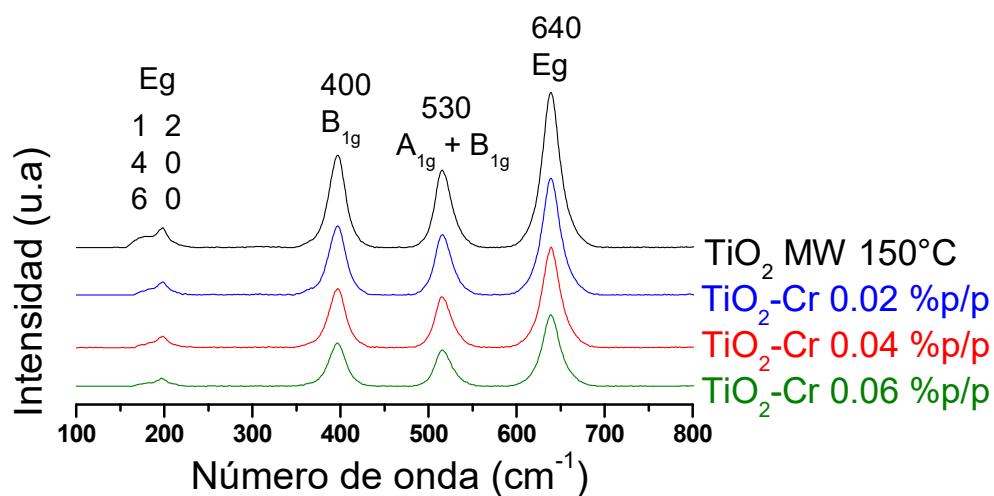


Figura 8. Espectros Raman de los catalizadores: TiO₂ MW 150°C, TiO₂-Cr 0.02 %p/p, TiO₂-Cr 0.04 %p/p, TiO₂-Cr 0.06 %p/p.

3.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 9 se incluyen las imágenes de SEM de los materiales sintetizados con diferentes porcentajes de cromo y sin dopar, se puede observar una morfología generalmente esférica de las partículas de los cuatro catalizadores, además se observan partículas menores a 100 nm que forman aglomerados y disminuyen su tamaño conforme aumenta el porcentaje de cromo, lo cual concuerda con la disminución del tamaño de cristalito observado anteriormente en XRD.

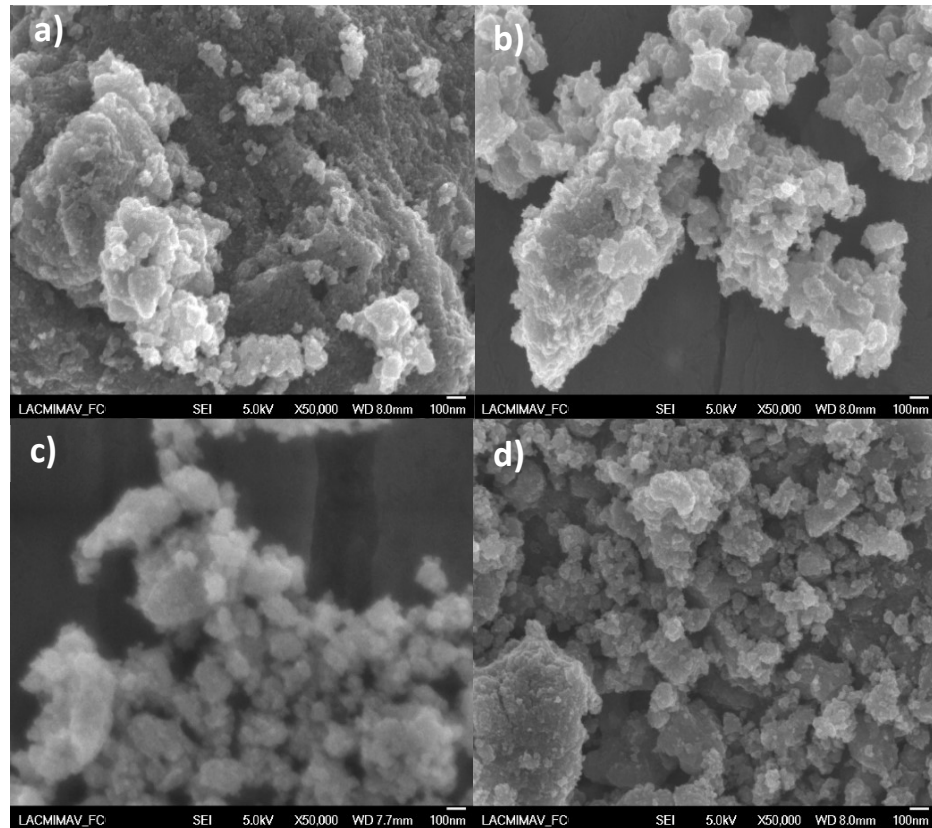


Figura 9. Imágenes del SEM a 50,000X de los catalizadores a) TiO_2 MW 150°C , b) $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.02 %p/p, c) $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.04 %p/p, d) $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.06 %p/p.

3.1.5 Análisis textural por adsorción de N_2

Mediante el análisis textural se determinó que los tres materiales son mesoporosos como lo indican las isotermas tipo IV presentadas en la Figura 10.

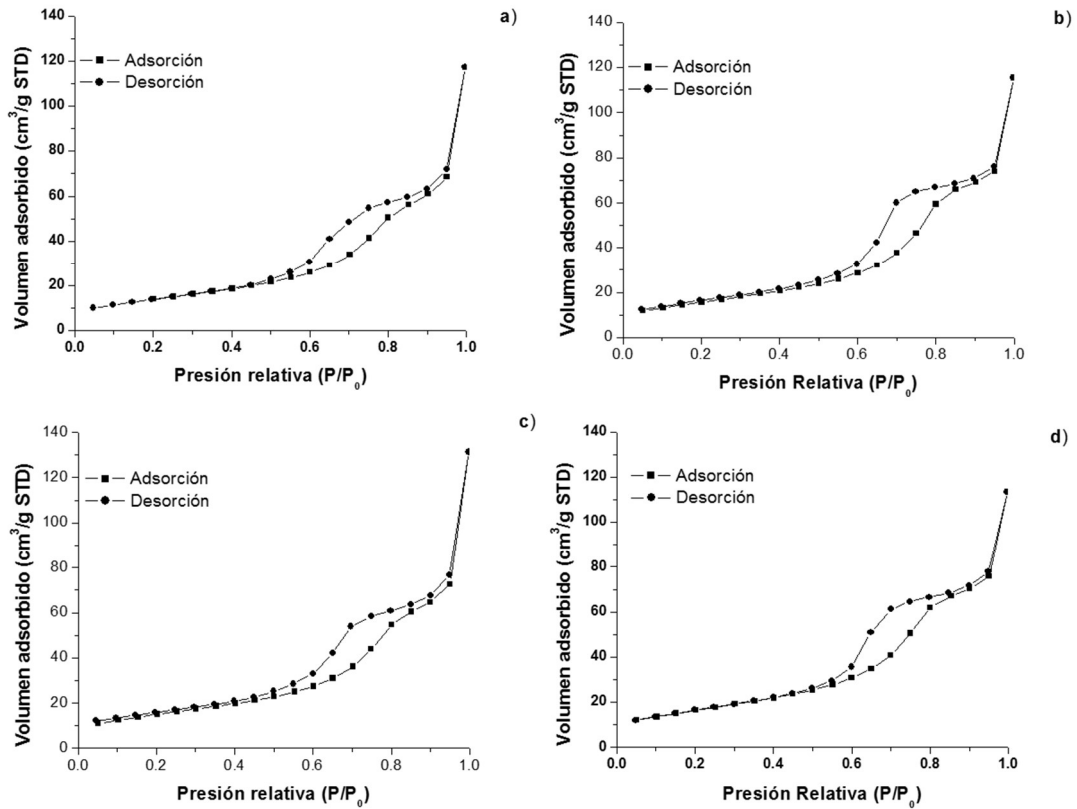


Figura 10. Isothermas de adsorción de N₂ para: a) TiO₂ MW 150°C, b) TiO₂-Cr 0.02 %p/p, c) TiO₂-Cr 0.04 %p/p y d) TiO₂-Cr 0.06 %p/p.

A continuación en la Tabla 8 se presentan las áreas superficiales calculadas por el método BET a partir de las isothermas de adsorción de N₂, en donde podemos observar que no existe relación con el incremento de la cantidad de dopaje de Cr(III). De manera general se puede observar que los materiales dopados con cromo presentaron un ligero incremento en el área superficial con respecto a la obtenida para el TiO₂ sin dopar. En cuanto al tamaño de poro calculado por el método BJH se observa un tamaño de poro mayor para los catalizadores dopados con las cantidades más bajas de Cr(III) (0.02 %p/p y 0.04 %p/p) en relación con el TiO₂ sin dopar y el TiO₂-Cr 0.06 %p/p que muestra un

tamaño de poro similar. Esto demuestra que no hay una correlación entre el tamaño de poro y el porcentaje de cromo incorporado.

Tabla 8. Áreas superficiales (BET) y tamaño de poro (BJH) de los catalizadores TiO₂ MW 150°C, TiO₂-Cr 0.02 %p/p, TiO₂-Cr 0.04 %p/p y TiO₂-Cr 0.06 %p/p.

Catalizadores	Área superficial (m ² /g)	Tamaño de poro (nm)
TiO ₂ MW 150°C	51.5	5.6
TiO ₂ -Cr 0.02%p/p	56.8	6.5
TiO ₂ -Cr 0.04%p/p	54.5	6.5
TiO ₂ -Cr 0.06%p/p	60.4	5.6

3.1.6 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

En el espectro completo del material TiO₂-Cr 0.04 %p/p (Figura 11) se pueden observar las energías de enlace correspondientes al Cr 2p, Ti 2p y O 1s. En la Figura 12 se observa el área del espectro que pertenece a las energías de enlace del titanio a 458.2 y 463.9 eV del Ti 2p_{2/3} y Ti 2p_{1/2}, respectivamente. La diferencia de 5.7 eV en ambos picos sugiere que la valencia del Ti es 4+, además podemos observar el corrimiento a menor energía de enlace del catalizador dopado como resultado de que el Ti se ve afectado por el dopaje de Cr³⁺, que se encuentra sustituyendo al Ti⁴⁺ [63]. Mientras que en la Figura 13 pertenece al enlace de Cr 2p_{3/2} y sus energías de enlace se localizan en 586 y 576.5 eV que es asignada al Cr³⁺, no se observan otras especies de cromo en el catalizador. En el espectro del O1s (Figura 14) podemos observar un solo pico

para el catalizador sin dopar, en 530 eV que corresponde al oxígeno en la red cristalina del TiO_2 , mientras que el pico en 532 eV atribuido a vacancias de oxígeno y grupos hidroxilo superficiales [23]. Las vacancias de oxígeno se asocian con la creación de estados intermedios localizados entre la banda de conducción y la banda de valencia, y son responsables de la disminución del proceso indeseable de recombinación electrón-hueco, ya que dichas vacancias actúan como centros de captura de los electrones fotogenerados [64].

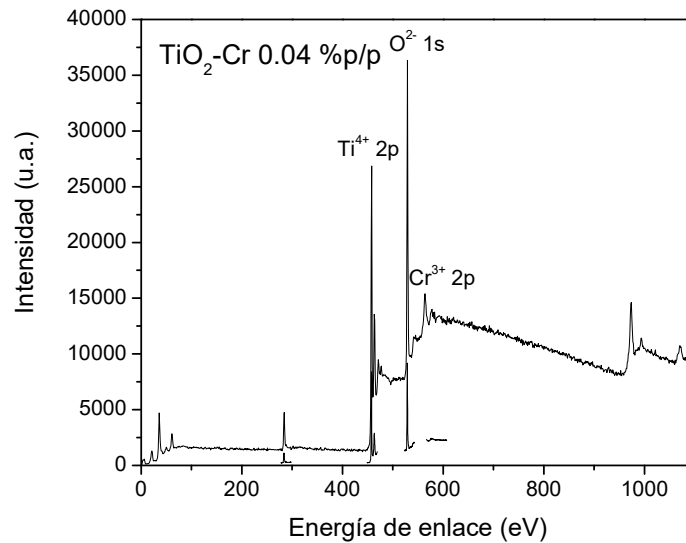


Figura 11. Espectro de XPS del catalizador $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.04 %p/p.

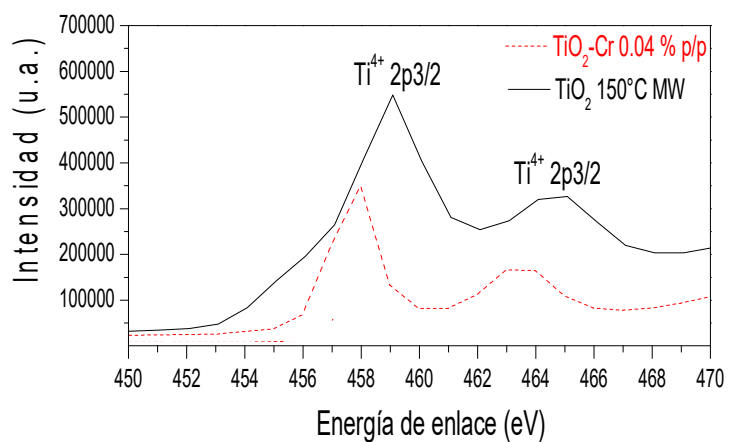


Figura 12. Espectro XPS del catalizador $\text{TiO}_2\text{-Cr 0.04 \% p/p}$ y TiO_2 150°C MW región del Ti^{4+} .

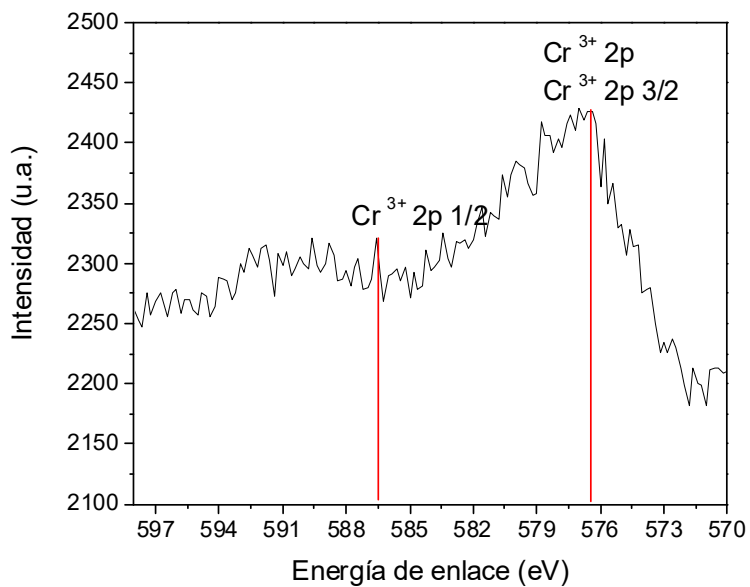


Figura 13. Espectro XPS del catalizador $\text{TiO}_2\text{-Cr 0.04 \% p/p}$ región del Cr^{3+} .

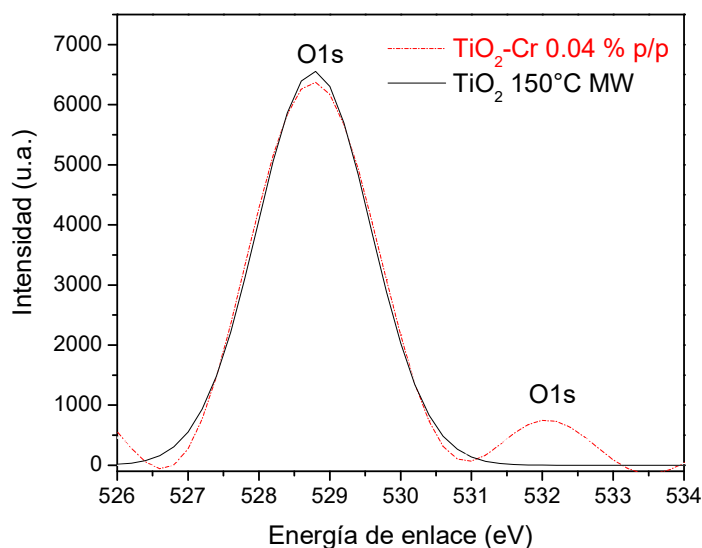


Figura 14. Espectro XPS del catalizador TiO₂-Cr 0.04 %p/p región del O1s.

3.1.7 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa

En la Figura 15 muestra la representación gráfica de la ecuación de Kubelka-Munk de los catalizadores sintetizados por el método sol-gel asistido por microondas, en donde podemos observar el corrimiento de la E_g de cada uno de los materiales. Además en la Tabla 9 se presentan los resultados los cálculos realizados con la ecuación de Kubelka-Munk, se obtuvieron los valores de las energías de banda prohibida de los catalizadores así como la longitud de onda en la que absorben. Se puede observar que no existe una relación de la E_g con el incremento del dopaje de Cr(III), este incremento no es significativo. Esto puede atribuirse a que la cantidad de dopante incorporado en el TiO₂ es muy pequeña, es bien sabido que la absorción a 387 nm pertenece al TiO₂, por lo que

el incremento de la absorbancia a longitudes de onda a superiores se atribuye al dopaje del Cr(III) [23]. Este efecto en el incremento en la absorbancia a longitud de onda a 450 nm (2.7-2.8 eV) y TiO₂-Cr 0.04 %p/p.

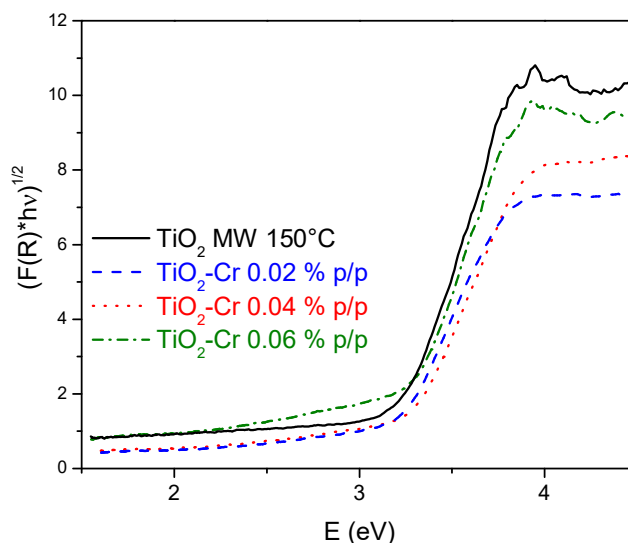


Figura 15. Representación gráfica de la ecuación de Kubelka-Munk $(F(R)hv)^{1/2}$ vs Energía para el cálculo de E_g de los catalizadores TiO₂ MW 150°C, TiO₂-Cr 0.02 %p/p, TiO₂-Cr 0.04 %p/p y TiO₂-Cr 0.06 %p/p.

Tabla 9. Valores de la E_g (eV) de los catalizadores TiO₂ MW 150°C, TiO₂-Cr 0.02 %p/p, TiO₂-Cr 0.04 %p/p, TiO₂-Cr 0.06 %p/p.

Catalizador	E_g (eV)	λ (nm)
TiO ₂ MW 150°C	3.13	395
TiO ₂ -Cr 0.02%p/p	3.14	395
TiO ₂ -Cr 0.04%p/p	3.14	395
TiO ₂ -Cr 0.06%p/p	3.13	395

3.1.1 Punto isoeléctrico

Como se puede observar en la Figura 16 y en la Tabla 10 para los catalizadores TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Cr } 0.04 \text{ \%p/p}$ se obtuvo un valor de punto isoeléctrico de 6.21 para el TiO_2 sin dopar y el catalizador con cromo incorporado disminuye a 5.85, un punto isoeléctrico menor significa que hay una mayor cantidad de grupos hidroxilo en la superficie del catalizador y estos grupos pueden reaccionar con los huecos (h^+) produciendo radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) que son agentes fuertemente oxidantes [43].

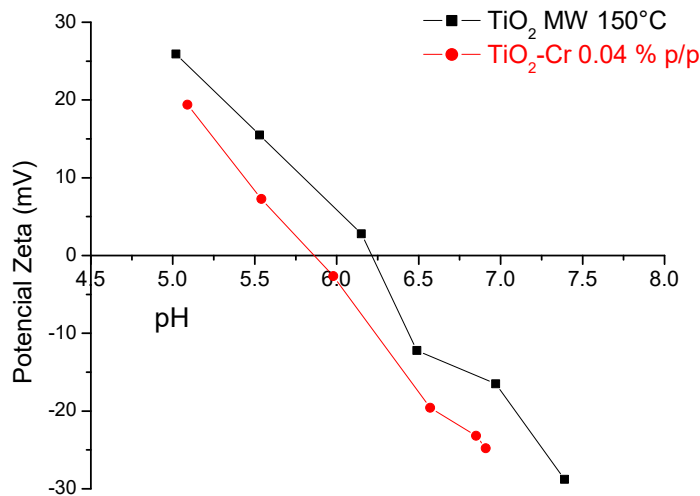


Figura 16. Gráfica de potencial zeta contra pH de los catalizadores TiO_2 MW 150°C y $\text{TiO}_2\text{-Cr } 0.04 \text{ \%p/p}$.

Tabla 10. Valores de potencial zeta de los catalizadores TiO₂ MW 150°C y TiO₂-Cr 0.04 %p/p sintetizados por el método sol-gel asistido por MW.

Catalizador	Potencial zeta (mV)
TiO ₂ MW 150°C	6.21
TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p	5.85

3.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica (degradación y mineralización)

Se realizó un diseño de experimentos factorial 3² con dos réplicas del punto central (Tabla 12) donde los factores que se evaluaron fueron el porcentaje de incorporación de Cr(III) en el TiO₂ empleando porcentajes de 0.02, 0.04 y 0.06% y el pH de la disolución (3.5, 5.5 y 7.5), elegidos de acuerdo a lo reportado en trabajos anteriores por autores [31, 15 y 17]. Para los experimentos fotocatalíticos se emplearon las condiciones descritas en la Tabla 11. Las variables respuesta fueron el porcentaje de degradación y mineralización del MCPA. En la Tabla 12 se muestran los resultados de degradación y mineralización obtenidos para un tiempo de reacción de 240 min.

Tabla 11. Condiciones para evaluar la degradación de MCPA.

Concentración inicial MCPA	10 mg/L
Volumen	450 mL
Cantidad de catalizador	1 g/L
Radiación visible	450 nm

La herramienta estadística que se utilizó para determinar los factores que afectan la degradación y mineralización del MCPA fue un diagrama de Pareto. En la Figura 17 podemos observar que en la degradación el principal factor que afecta significativamente de manera negativa es el pH de la solución, así a valores más altos de pH habrá una respuesta menor; por otro lado en el caso de la mineralización se observa que el único factor significativo fue la interacción cuadrática del pH-%Cr(III) incorporado, es decir, ambos factores contribuyen en la mineralización del contaminante. Sin embargo, se pudo observar muy poca variación en el porcentaje de mineralización para las diferentes condiciones evaluadas y los valores de mineralización se encontraron entre 18.55 y 33.33%.

Tabla 12. Resultados del diseño de experimentos.

FACTORES		RESPUESTA	
pH	Cr-TiO ₂ (%p/p)	Degradación (%, 240 min)	Mineralización (%, 240 min)
3.5	0.02	26.92	23.08
3.5	0.04	100	31.89
3.5	0.06	32.2	27.91
5.5	0.02	15.76	33.33
5.5	0.04	14.13	18.55
5.5	0.06	4.95	32.37
7.5	0.02	10.38	22.61
7.5	0.04	12.25	31.84
7.5	0.06	12.47	25.1
5.5	0.04	14.54	19.06
5.5	0.04	15.1	18.98

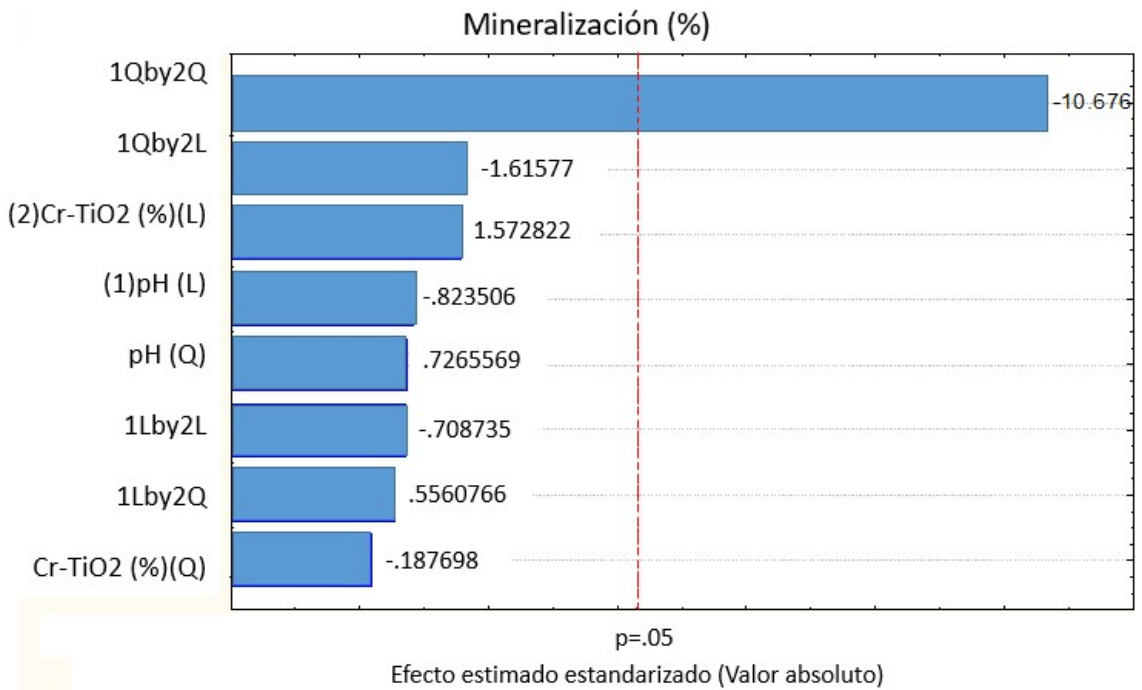
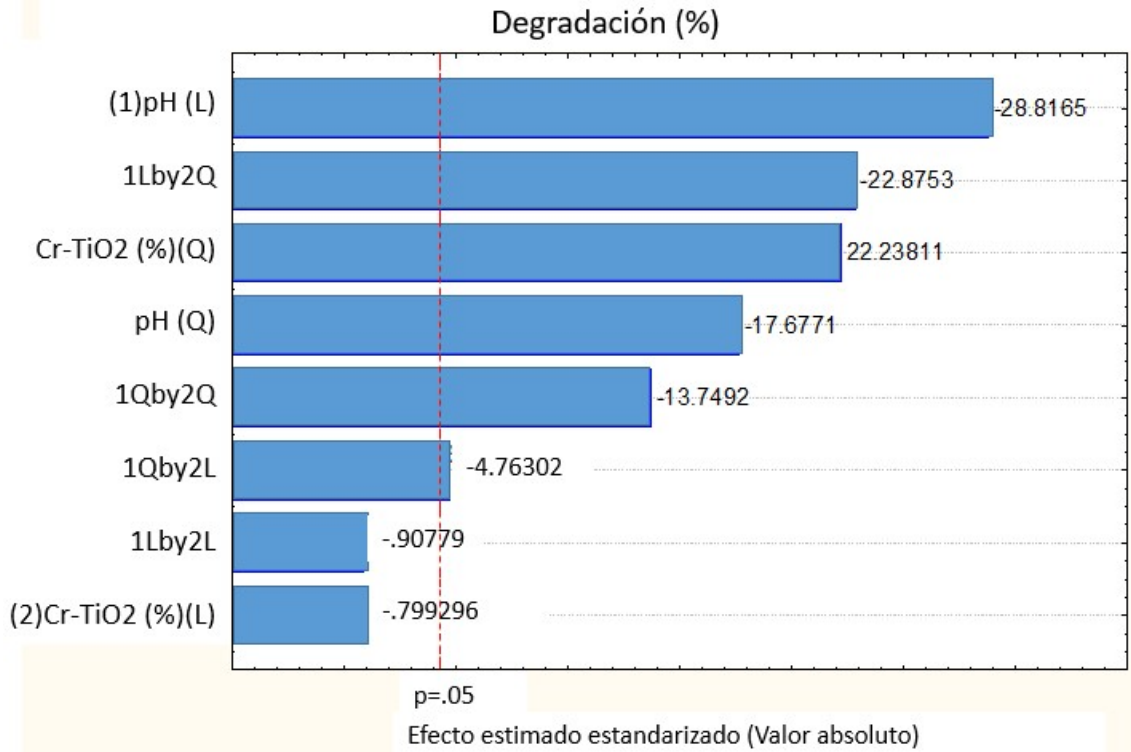


Figura 17. Diagramas de Pareto para degradación y mineralización de MCPA de acuerdo al diseño factorial 3^2 .

Se construyó un gráfico de superficie de respuesta para definir las mejores condiciones que favorezcan la degradación y mineralización del MCPA, para ello se empleó la función de deseabilidad que permite encontrar las condiciones compromiso que favorecen ambas variables respuesta. Como se puede observar en la Figura 18, a un pH más ácido presenta una mejor actividad fotocatalítica mientras que en el eje del % de Cr(III) se observó que la mejor respuesta se obtuvo empleando el catalizador modificado con porcentajes de 0.04 %p/p de Cr(III).

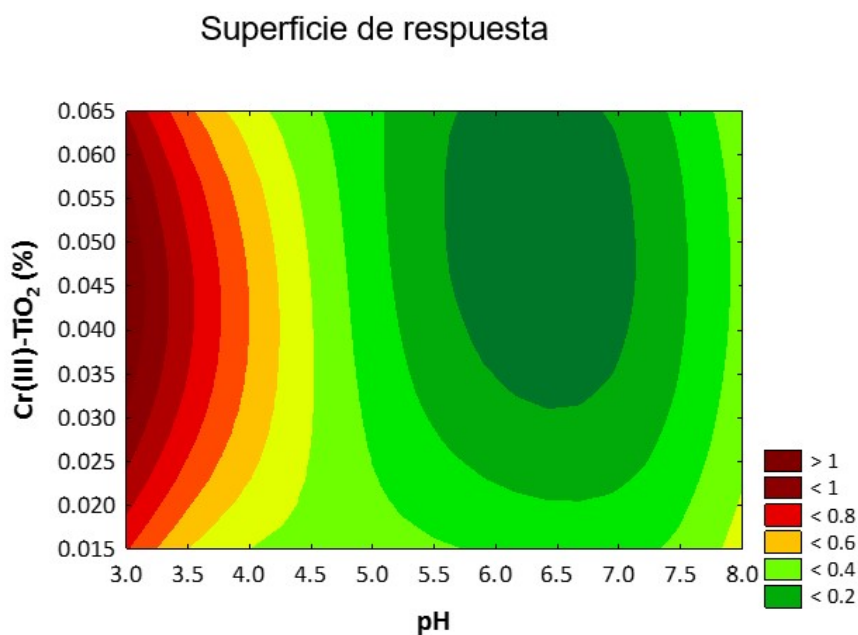


Figura 18. Gráfico de superficie de respuesta del diseño de experimentos factorial 3².

En la Tabla 13 se puede observar que las mejores condiciones para la degradación del MCPA de acuerdo a los resultados del diseño de experimentos. Bajo estas condiciones se obtuvieron experimentalmente los porcentajes de

degradación de 100.00 ± 0.00 y mineralización de 32.37 ± 0.02 para un tiempo de reacción de 240 min. Comparado con los valores que predice el modelo matemático del diseño de experimentos de 99.76 y 32.04, para degradación y mineralización, respectivamente; el modelo predice con un error menor al 1%.

Tabla 13. Mejores condiciones para la degradación de MCPA.

% peso de Cr(III) en TiO₂	0.04
pH	3.5
Degradación (% , 240 min)*	100.00 ± 0.00
Mineralización (% , 240 min)*	32.37 ± 0.02

*n=3 réplicas

En la Figura 19 se muestra una parte de los experimentos llevados a cabo con el diseño factorial 3^2 en donde se utilizaron las condiciones establecidas en la Tabla 11 para evaluar el efecto de la incorporación de Cr(III) en la actividad fotocatalítica para la degradación de MCPA. Donde el catalizador dopado con 0.04 %p/p logró una degradación completa del MCPA, mientras que los catalizadores que contiene 0.06 %p/p y 0.02 %p/p de Cr(III) incorporado apenas alcanzaron porcentajes de degradación del 32.2% y 26.9%, respectivamente.

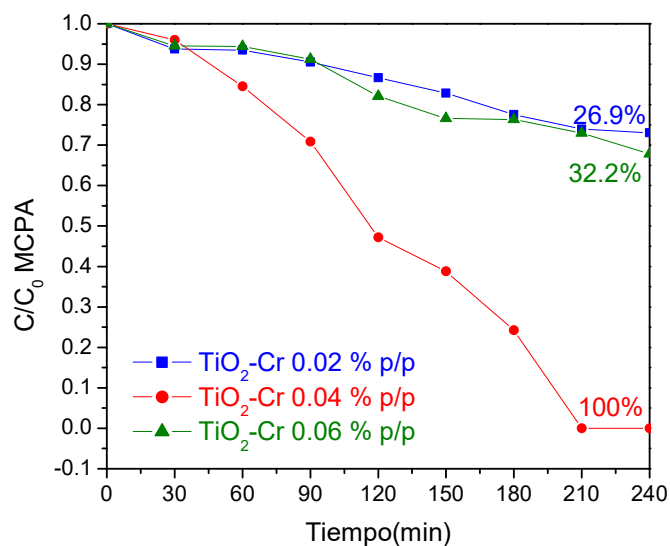


Figura 19. Gráfico de degradación de MCPA con los catalizadores TiO₂ MW 150°C, TiO₂-Cr 0.02 %p/p, TiO₂-Cr 0.04 %p/p y TiO₂-Cr 0.06 %p/p.

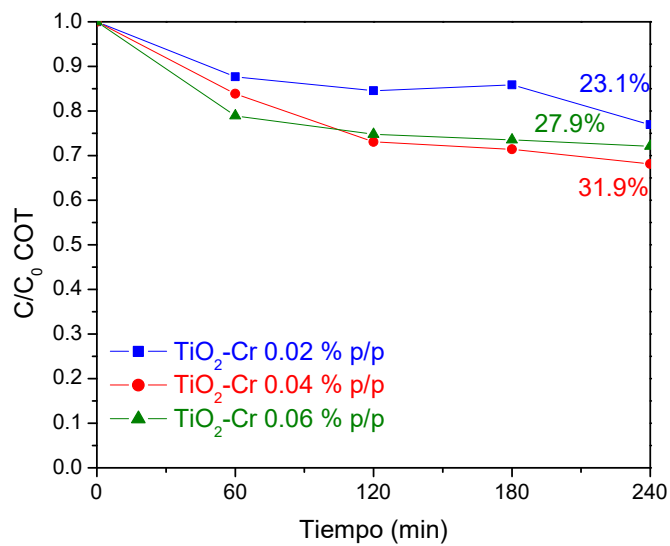


Figura 20. Gráfico de mineralización de MCPA con los catalizadores TiO₂-Cr 0.02%, TiO₂-Cr 0.04%, TiO₂-Cr 0.06%.

En la Figura 20 se observan los porcentajes de mineralización del MCPA bajo las condiciones establecidas en la Tabla 11. Se obtuvo una ligera diferencia en el porcentaje de mineralización obtenidos por los tres catalizadores.

Con estas pruebas se puede concluir que el catalizador $\text{TiO}_2\text{-Cr } 0.04\%$ es el que muestra una mejor actividad fotocatalítica, esto puede atribuirse a que este porcentaje de Cr(III) incorporado es el óptimo para incrementar la actividad fotocatalítica bajo luz visible del TiO_2 ya que después de 4 h bajo radiación visible el MCPA presentó un 100% de degradación y 31.9% de mineralización. En comparación con los estudio previos donde se reportó que la mejor actividad fotocatalítica de TiO_2 dopado con Cr(III) fue con porcentajes de incorporación del 1 %p/p [35, 44] en este estudio se encontró que porcentajes de Cr(III) menores (0.04 %p/p) permitían la activación del material fotocatalítico bajo radiación visible, ya que a mayores porcentajes de incorporación de cromo tenían un efecto negativo en la degradación y mineralización del contaminante con respecto al TiO_2 , debido a la posible formación de clúster de Cr_2O_3 , que pueden actuar como centro de recombinación de electrones y huecos [35].

Como parte del diseño de experimentos se realizaron pruebas a diferentes pH con los tres catalizadores, a continuación, a maneja de ejemplo se muestra la Figura 21, la cual es la representación gráfica para la degradación con $\text{TiO}_2\text{-Cr } 0.04\%$.

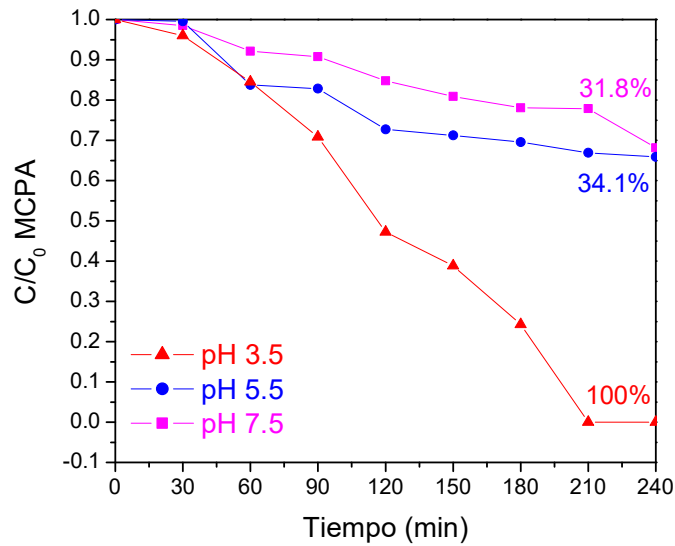


Figura 21. Gráfico de degradación de MCPA a diferentes valores de pH con $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.04 %p/p.

De acuerdo a la gráfica el pH en el que el $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.04 %p/p obtiene una degradación del contaminante a un 100% es de 3.5, mientras que con los pH 5.5 y 7.5 se alcanzaron porcentajes de degradación de solo 34.1 y 31.8% respectivamente.

En la Figura 22 se muestran los resultados de mineralización del MCPA a diferentes pH.

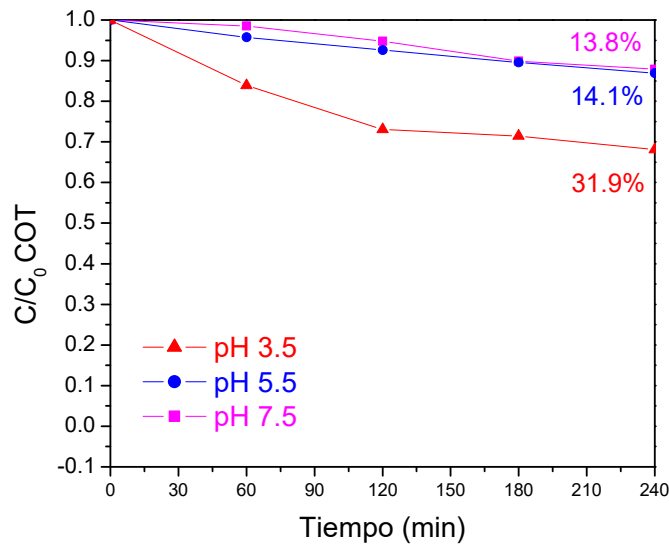


Figura 22. Gráfico de mineralización de MCPA a diferentes valores de pH con TiO₂-Cr 0.04 %p/p.

En la gráfica se puede observar que el pH al cual se obtiene un mayor porcentaje de mineralización del TiO₂-Cr 0.04 %p/p es a pH 3.5, mientras que a pH 5.5 y 7.5 tiene una respuesta similar alrededor de 14%. En base a los resultados de degradación podemos confirmar que el pH es el principal factor que afecta la degradación del contaminante, ya que a 3.5 es cuando el contaminante se encuentra con una mayor cantidad de cargas neutras (pKa=3.5), mientras que el catalizador tiene una mayoría de cargas positivas (P.I.= 5.85), favoreciendo la interacción de las cargas positivas del catalizador con los iones hidroxilo del medio, produciendo así, radicales hidroxilo, los cuales son los principales responsables de la degradación.

3.3 Evaluación de la cantidad de catalizador en la actividad fotocatalítica del TiO₂-Cr 0.04%

Una vez realizadas todas las pruebas anteriores se determinó que cantidad de catalizador era la mejor para la degradación de este contaminante, por lo que se evaluaron tres cantidades 0.5, 1 y 1.5 g/L y los resultados son los que se muestran en la Figura 23.

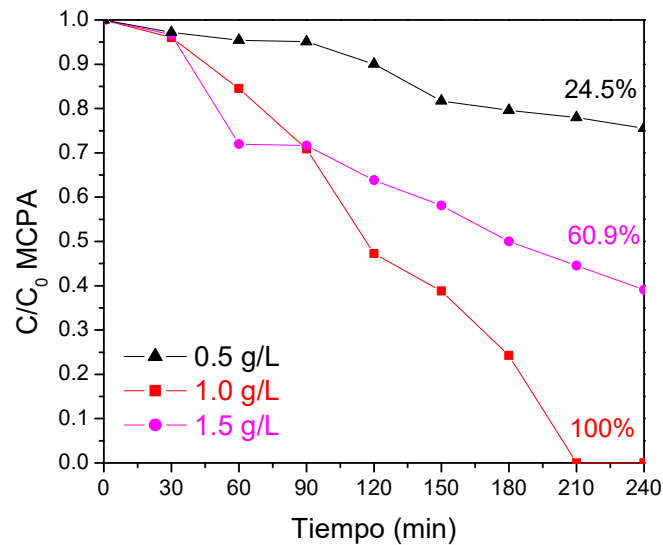


Figura 23. Gráfico de degradación de MCPA a diferentes cantidades de catalizador con TiO₂-Cr 0.04 %p/p.

Como se puede observar en la Figura 24 la cantidad de 1 g/L también fue la mejor para lograr un porcentaje mayor de mineralización.

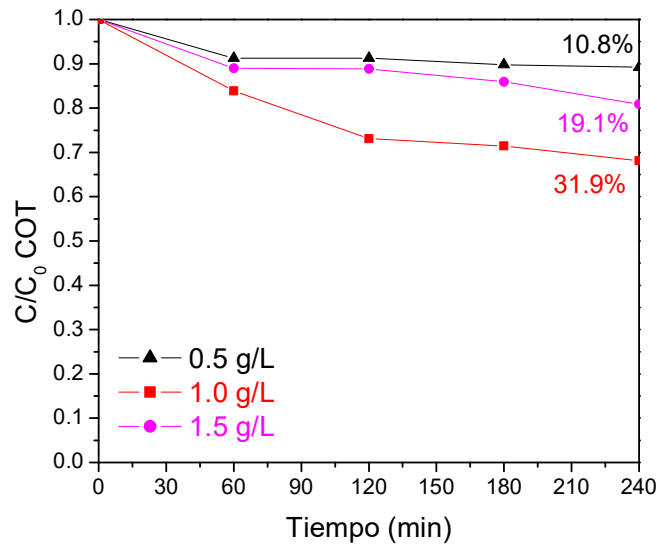


Figura 24. Gráfico de mineralización de MCPA a diferentes cantidades de catalizador con TiO₂-Cr 0.04 %p/p.

La literatura describe un efecto de apantallamiento cuando la concentración de catalizador es muy alta. Este fenómeno se ve reflejado en la disminución de la actividad fotocatalítica debido a la excesiva opacidad de la disolución disminuyendo el rendimiento del proceso fotocatalítico. Una alta cantidad de partículas de catalizador en suspensión contribuye a la formación de una pantalla que impide que los fotones de luz alcancen a las partículas del catalizador y al contaminante [53].

3.4 Pruebas control

Una vez que se obtuvieron las condiciones con las que se obtuvo una mejor respuesta de acuerdo al diseño factorial se realizaron pruebas control como la adsorción, fotólisis, y fotocatalisis con el catalizador TiO_2 sintetizado por microondas, el catalizador comercial TiO_2 P25 (propiedades fisicoquímicas se encuentran en el Anexo 1) y el catalizador $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.04 %p/p. Utilizando como respuesta la degradación del MCPA. En la Figura 25 se puede observar que el catalizador sintetizado por microondas con un 0.04 %p/p de dopaje de Cr(III) mostró una mejor actividad fotocatalítica en la degradación del MCPA bajo luz visible, seguido por el catalizador TiO_2 sintetizado por sol-gel asistido por microondas, y con una menor respuesta el TiO_2 P25. Como pruebas control se realizaron la adsorción y fotólisis, donde se puede observar que en el caso de la adsorción contribuye aproximadamente un 10% y en el caso de la fotólisis prácticamente no contribuye en el proceso de degradación del MCPA. Estos resultados indican que principalmente la eliminación del contaminante MCPA se da por el proceso fotocatalítico.

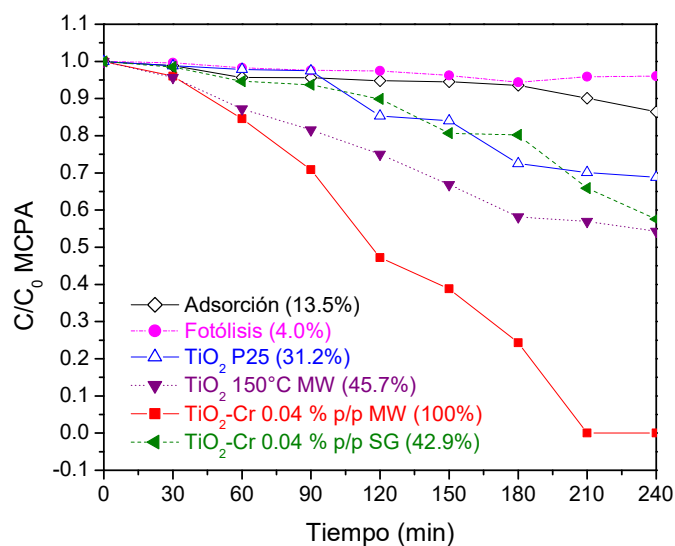


Figura 25. Gráfico de degradación de MCPA con una concentración inicial de 10 mg/L a pH 3.5 con 1 g/L de catalizador.

De igual forma bajo las mismas condiciones se evaluó la mineralización del contaminante y los resultados se presentan en la Figura 26.

Donde también el catalizador TiO₂-Cr 0.04 %p/p sol gel asistido por MW mostró la mejor respuesta con 31% de mineralización, seguido por el catalizador TiO₂-Cr 0.04 %p/p sol gel con un 20.1% de mineralización, mientras que los catalizadores de TiO₂ sin dopar mostraron una actividad muy parecida bajo luz visible con porcentaje de mineralización menor y de aproximadamente 15%, y las pruebas control de fotólisis y adsorción prácticamente no contribuyen en la degradación del contaminante.

En base a los resultados presentados el método de síntesis sol-gel asistido por MW presenta materiales con mejor actividad fotocatalítica con respecto a los materiales preparados por el método sol-gel como se presenta en el Anexo 3.

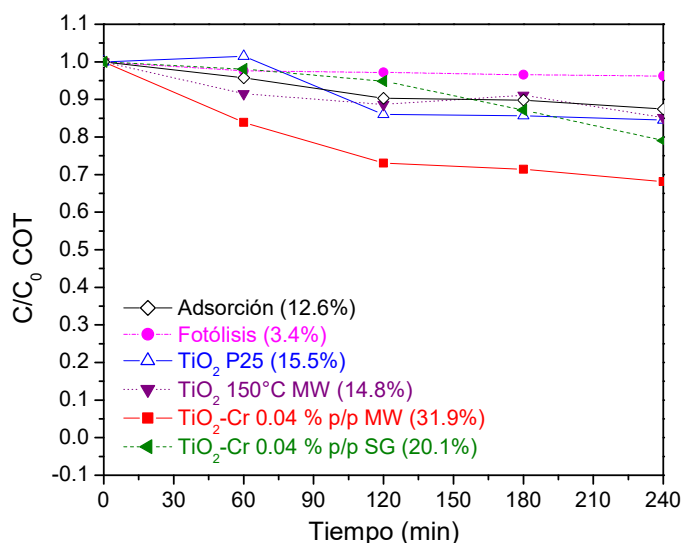


Figura 26. Gráfico de mineralización de MCPA con una concentración inicial de 10 mg/L a pH 3.5 con 1 g/L de catalizador.

El bajo grado de mineralización del MCPA alcanzado con el catalizador TiO₂-Cr 0.04 %p/p MW se debió a la generación de intermediarios aromáticos durante la reacción de degradación como 2-(4-hidroxi-2-metilfenoxi) (CMP), ácido 2-(4-hidroxi-2-metilfenoxi)acético (HMPA) y 2-hidroxi-buta-1,3-dieno-1,4-dil-bis(oxi) dimetanol (HBDM), los cuales son compuestos muy estables químicamente. El análisis de intermediarios se les dio seguimiento mediante GC-MS y los resultados se presentan en el Anexo 4.

3.5 Evaluación de la estabilidad del catalizador

Una de las principales preocupaciones en cuanto al uso del catalizador dopado con cromo fue si éste material era estable químicamente, y si ocurría lixiviación del cromo durante la degradación no se oxidará a Cr^{6+} , por lo que se decidió hacer un seguimiento tomando 3 muestras, una en el tiempo inicial, otra al término de la adsorción y una última al término de la degradación, estas muestras se analizaron por AAS para determinar cromo total empleando una lámpara de cátodo hueco de Cr P812 PHOTRON, para la determinación de Cr^{6+} se utilizó el método de la 1-5-difenilcarbazida reportado en el Apéndice B.1 y la determinación de Cr^{3+} se obtuvo por la diferencia numérica de los resultados obtenidos de los dos métodos anteriores.

Tabla 14. Resultados de la evaluación de la estabilidad del catalizador.
TiO₂-Cr 0.04 %p/p

Tiempo de reacción (min)	Cromo total (mg/L)*	Cromo ³⁺ (mg/L)	Cromo ⁶⁺ (mg/L)**
0	N.D	N.D	N.D
60	0.002	0.002	N.D
240	0.006	0.006	N.D

*LOD: 0.001 mg/L

**LOD: 0.009 mg/L

De acuerdo a los resultados de la Tabla 14 se registró una pérdida de cromo del material TiO₂-Cr 0.04 %p/p de aproximadamente el 15% al final de la degradación siendo Cr^{3+} la única especie del cromo encontrada, por lo que en

ningún momento sobrepasa lo establecido por la NOM-002-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de cromo hexavalente en descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano y municipal [45].

3.6 Evaluación de la reutilización del catalizador

Se llevó a cabo la evaluación de la reutilización del catalizador en cinco ciclos sucesivos teniendo como respuesta el porcentaje de degradación y mineralización del contaminante MCPA, el catalizador utilizado para esta prueba fue el $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.04 %p/p SG asistido por MW, a un pH de 3.5 de solución con 1 g/L de catalizador bajo luz visible. Como podemos observar en la Figura 27 la disminución de la actividad fotocatalítica del $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.04 %p/p SG asistido por MW fue considerable al perder hasta un 61% de su actividad en el ciclo 5 durante la degradación del MCPA. Mientras que en la mineralización (Figura 28), la pérdida de la actividad fotocatalítica de dicho catalizador fue de un 12.4% y se ve reflejado en el último ciclo en donde apenas se obtuvo un porcentaje de mineralización del 3.83% para el MCPA. Esta pérdida de actividad del catalizador puede ser atribuida a la lixiviación de Cr^{3+} durante la reacción.

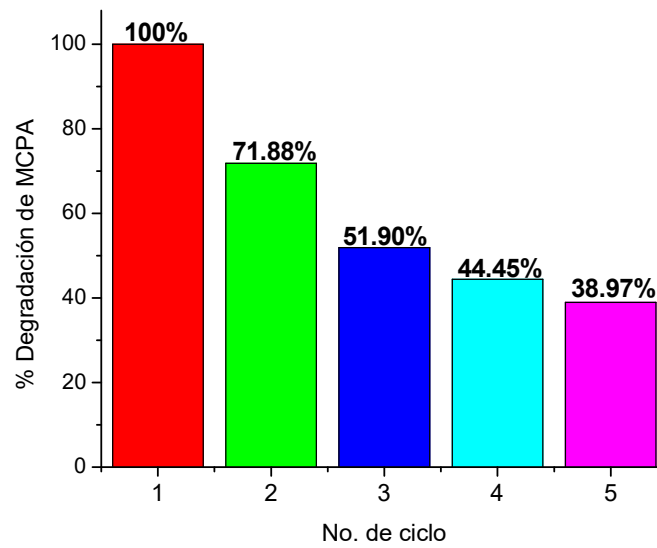


Figura 27. Gráfico de reutilización del $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.04 %p/p sol-gel asistido por MW en la degradación de 10 mg/L MCPA.

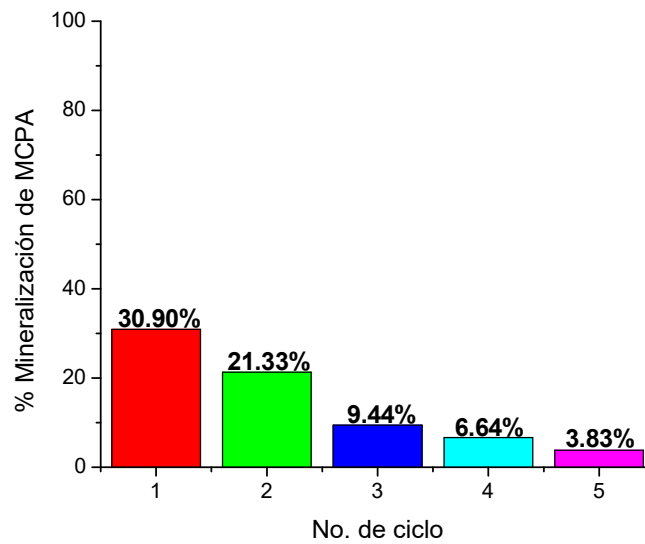


Figura 28. Gráfico de reutilización del $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.04 %p/p sol-gel asistido por MW en la mineralización de 10 mg/L MCPA.

CAPÍTULO 4

4 CONCLUSIONES

- Se logra la degradación completa del MCPA con el catalizador $\text{TiO}_2\text{-Cr(III)}$ 0.04 %p/p a pH 3.5 de la solución empleando 1 g/L de catalizador bajo luz visible en 4 h de reacción.
- La incorporación del Cr(III) por el método sol-gel asistido por MW (150°C) causa un corrimiento en el patrón de difracción correspondiente a la fase anatasa de los materiales, sugiriendo que éste se incorpora sustitucionalmente, produciendo la disminución del tamaño de cristalito y el incremento del área superficial con respecto al TiO_2 .
- Mediante el análisis XPS se determinó la presencia de vacancias de oxígeno las cuales ayudan a la disminución del proceso indeseable de recombinación electrón-hueco en el material dopado con Cr(III). Adicionalmente se determinó que el cromo incorporado en el material se encuentra en un estado de oxidación 3+.
- La sustitución del Ti^{4+} por Cr^{3+} le confiere al material mayor acidez favoreciendo la adsorción de los grupos hidroxilo y por lo tanto la actividad fotocatalítica en el visible.

- La evaluación de la estabilidad del catalizador $\text{TiO}_2\text{-Cr(III)}$ 0.04 %p/p indica que el Cr(III) se lixivia durante el proceso en concentraciones que no sobrepasan el límite permitido por la NOM-002-SEMARNAT-1996, y esta pérdida está relacionada con la disminución de la actividad fotocatalítica en la reutilización del material.
- La identificación de intermediarios indica que bajo las condiciones estudiadas se están produciendo intermediarios aromáticos como CMP y HMPA, los cuales pudieran destruirse si se incrementa el tiempo de reacción.

CAPÍTULO 5

5 BIBLIOGRAFÍA

1. Instituto Nacional de Ecología. Indicadores de la situación del país. I.N.E, 2014. págs. 1-24.
2. MCPA, 28. Nufarm. Fecha de consulta 7 julio 2016. Tambien disponible en:
<http://www.nufarm.com/assets/28114/1/HojatcnicaMCPA28Nufarm.pdf>
3. M. Kersten, D. Tunega, I. Georgieva, N. Vlasova, R. Branscheid. Adsorption of the herbicide 4-Choloro-2-methylfenoxiacetic acid (MCPA) by goethite. Enviromental Science and Technology, 2014. págs. 11803-11810. Vol. 48.
4. Cicoplafest. Fichas técnicas de los herbicidas. 2004.
5. Proyecto de Norma Oficial Mexicana NOM-XXXX-2007, Agua para uso y consumo humano. Límites máximos permisibles de la calidad del agua, control y vigilancia de los sistemas de abastecimiento.
6. Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 1108 Agua Potable.
7. Norma Salvadoreña NSO 13.07.01:04 Febrero 2006.
8. F. Botta, N. Fauchon, H. Blanchoud, M. Chevrehuil, B. Guery. Application and validation of a programme to reduce surface water contamination with urban pesticides. Chemosphere, 2012. págs. 166-176. Vol. 86.

9. Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Agricultural Water Uses.
10. A. Martino, M. Lorio, B. Xing, R. Capasso. Removal of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid from water by sorption on carbon nanotubes and metal oxide nanoparticles. *RSC Advances*, 2012. págs. 5693-5700. Vol. 2.
11. J. Garrido, F. Cagide, M. Melle-Franco, F. Borges, M. Garrido. Microencapsulation of herbicide MCPA with native β -cyclodextrin and its methyl and hydroxypropyl derivatives: An experimental and theoretical investigation. *Journal of Molecular Structure*, 2014. págs. 76-81. Vol. 1061.
12. G. Zhou, G. Ying, S. Liu, L. Zhou, Z. Chen. Simultaneous removal of inorganic and organic compounds in wastewater by freshwater green microalgae. *Environmental Science*, 2014. págs. 2018–2027. Vol. 16.
13. K. Djebbar, A. Zertal, T. Sehil. Photocatalytic degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid in water by using TiO_2 . *Environmental Technology*, 2006. págs. 1191-1197. Vol. 27.
14. B. Abramović, D. Šojić, V. Anderluh, N. Abazović, M. Čomo. Nitrogen-doped TiO_2 suspensions in photocatalytic degradation of mecoprop and (4-chloro-2-methylphenoxy)acetic acid herbicides using various light sources. *Desalination*, 2009. págs. 293-302. Vol. 244.
15. A. Zertal, D. Molnár-Gábor, M. Malouki, T. Sehil, P. Boul. Photocatalytic transformation of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) on several kinds of TiO_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004. págs. 83-89. Vol. 49.

16. R. Solís, J. Rivas, J. Perez-Bote, O. Gimeno. Photocatalytic ozonation of 4-chloro-2-methylphenoxiacetic acid and its reaction intermediate 4-chloro-2-methylphenol. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015. págs. 125-131. Vol. 46.
17. E. Oseghe, P. Ndungu, S. Jonnalagadda. Photocatalytic degradation of 4-chloro-2-methylphenoxiacetic acid using W-doped TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 2015. págs. 96-106. Vol. 3212.
18. A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. American Chemical Society, 1995. págs. 735-758. Vol. 5.
19. L. Garcés, E. Mejía, J. Santamaría. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, 2004. págs. 83-92. Vol. 1.
20. I.O. Alberola. Depuración de aguas contaminadas con tóxicos persistentes mediante combinación de fotocatalisis solar y oxidación biológica. Almeria, España, 2008, pág. 332, Vol. 1.
21. R. Andreozzi, V. Caprio, I. Amedeo, M. Raffaele. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 1999. págs. 51-59. Vol. 53.
22. J. Rosales, *Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis*. 2010. pág. 39.
23. Y. Peng, G. Huang, W. Huang,. Visible-light absorption and photocatalytic activity of Cr-doped TiO₂ nanocrystal films. *Advanced Powder Technology*, 2010. págs. 8-12. Vol. 23.

24. J. Zhu, Z. Deng, F. Chen, J. Zhang, H. Chen, M. Anpo, J. Huang, L. Zhang Hydrothermal doping method for preparation of Cr³⁺-TiO₂ photocatalyst with concentration gradient distribution of Cr³⁺. Applied catalysis B: environmental, 2006, págs. 329-335. Vol. 62.
25. K. Esquivel, R.Nava, A. Zamudio-Méndez, M. Vega González, J.-Acuña, L. Escobar-Alarcón, J. Peralta-Hernández, B. Pawelec, J. L. García Fierro. Microwave-assisted synthesis of (S)Fe/TiO₂ systems: effects of synthesis conditions and dopant concentration on photoactivity. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. págs. 213-224. Vol. 140.
26. M. L. Rojas Cervantes. Diseño y síntesis de materiales a "medida" mediante el método sol-gel. Cervantes, 2012, Ed. UNED, Vol. 1.
27. K. B. Jaimy, K. Vidya, H. Saraswathy, N. Y. Hebalkar, K.G.K. Warriar. Dopant-free anatase titanium dioxide as visible-light catalyst: facile sol-gel microwave approach. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014. págs. 1-10. Vol. 3.
28. X. Li, Z.Guo, T. He. The doping mechanism of Cr into TiO₂ and its influence on the photocatalytic performance. Physical Chemistry, 2013. págs. 20034-20045. Vol. 15.
29. A. F. Shojaie, M. H. Loghmani. La³⁺ and Zr⁴⁺ co-doped anatase nano TiO₂ by sol-microwave method. Chemical Engineering Journal, 2009. págs. 263-269. Vol. 57.

30. W. Tongon, C. Chawengkijwanich, S. Chiarakorn. Visible light responsive Ag/TiO₂/MCM-41 nanocomposite films synthesized by a microwave assisted sol-gel technique. *Superlattice and Microstructures*, 2014. págs. 108-121. Vol. 69.
31. A. Topalov, B. Abramovic, D. Molinár-Gabor, J. Csanádi, O. Arcson. Photocatalytic oxidation of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid (MCPA) over TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 2001. págs. 249-253. Vol. 140.
32. T. Henriksen, B. Svensmark, B. Lindhardt, R. K. Juhler. Analysis of acidic pesticides using in situ derivatization with alkylchloroformate and solid-phase microextraction (SPME) for GC-MS. *Chemosphere*, 2001. págs. 1531-1539. Vol. 44.
33. I. Pereiro, R. González Irimia, R. Cano, R. Cela Torrijos. Optimisation of a gas chromatographic–mass spectrometric method for the determination of phenoxy acid herbicides in water samples as silyl derivatives. *Analytica Chimica Acta*, 2004, págs. 249-256. Vol. 524.
34. K. Wen, L. Yuliaty, S. Lee. Effect of transition metal oxide doping (Cr, Co, V) in the photocatalytic activity of TiO₂ for congo red degradation under visible light. *Journal Teknologi*, 2014. págs. 45-50. Vol. 69.
35. B. Tian, C. Li, J. Zhang. One-step preparation, characterization and visible-light photocatalytic activity of Cr-doped TiO₂ with anatase and rutile bicrystalline phases. *Chemical Engineering Journal*, 2012. págs. 402-409. Vol. 191.

36. J. Renau-Piqueras, M. Fauras. Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido Sección de Microscopía Electrónica. Centro de Investigación. Hospital "La Fé". 1994. págs. 73-91.
37. Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas, Fecha consulta: 7 julio 2016. La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental. Disponible en: <http://documents.mx/documents/fisisorcion-nitrogeno.html>
38. R. López, R. Gómez. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study J Sol-Gel. Sci Technol, 2012. págs. 1-7. Vol. 61.
39. D. Liao, G. Wu, B. Liao. Zeta potential of shape-controlled TiO₂ nanoparticles with surfactants. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009. págs. 270-275. Vol. 384.
40. SCFI, Análisis de aguas- determinación de cromo hexavalente en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - método de prueba., NMX-AA-044-SCFI-2001.
41. R. Dholam, N. Patel, A. Santini, A. Miotello. Efficient indium tin oxide/Cr-doped-TiO₂ multilayer thin films for H₂ production by photocatalytic water-splitting. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, págs. 9581-9590. Vol. 35
42. J. A. Pedraza-Avella, R. López, F. Martínez-Ortega, E. A. Páez-Mozo, and R. Gómez. Effect of chromium doping on visible light absorption of nanosized titania sol-gel. Journal of Nano Research, 2009, págs. 95-104. Vol. 5.

43. Y. Pang, A. Abdullah. Fe³⁺ doped TiO₂ nanotubes for combined adsorption-sonocatalytic degradation of real textile water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013. págs. 473-481. Vol. 129.
44. R. López, R. Gómez, S. Oros-Ruiz. Photophysical and photocatalytic properties of TiO₂-Cr sol-gel prepared semiconductors. *Catalysis Today*, 2011. págs. 159-165. Vol. 166.
45. L. Gómez, V. Mendez. Fotodegradación heterogénea de bisfenol en agua con dióxido de titanio. *Quim Nova*, 2009. págs. 1164-1169. Vol. 32.
46. NOM-002-SEMARNAT-1996. Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano y residual.
47. J. Kim, S. Im, W. Chang, W. Cho, Y. Kim, J. Choi, H. Chung, K. Yoon. Synthesis of nanostructured Li₂MnSiO₄/C using a microwave assisted sol-gel process with water as a base solvent. *Journal of Electroceramics*, 2013. págs. 176-180. Vol. 31.
48. L. Pan, X. Liu, Z. Sun, C. Q. Sun. Nanophotocatalysts via microwave-assisted solution-phase synthesis for efficient photocatalysis. *Journal of Materials*, 2013. págs. 8299-8326. Vol. 1.
49. L. M. Carballo Suárez. Introducción a la catálisis heterogénea. Bogotá : Universidad Nacional de Colombia, 2002. pág. 432. Vol. 1.
50. S. N. Reddy Inturi, T. Boningari, M. Suidan, and P. G. Smirniotis. Flame Aerosol Synthesized Cr Incorporated TiO₂ for Visible light photodegradation of

gas phase acetonitrile. The Journal of Physical Chemistry, 2013, págs. 231-242. Vol. 118.

51. A. Raba-Páez, D. Suarez-Ballesteros, J. Martínez-Zambrano, H. Rojas-Sarmiento, M. Rincón-Joya. Pechini method used in the obtention of semiconductor. DYNA, 2015. págs. 52-58. Vol. 82.

52. M. Godinho, C. Ribeiro, E. Longo and E. R. Leite. Influence of microwave heating on the growth of gadolinium-doped cerium oxide nanorods. Crystal Growth and Design, 2008 págs. 384-386, Vol. 8.

53. L. M. Torres-Martinez, M. A. Ruiz-Gomez. Estudio de las propiedades estructurales, texturales y catalíticas del TiO₂ dopado con indio y níquel. Ingenierías, 2011, págs. 23-34. Vol. 14.

54. J. Carbajo Olleros, Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, España, 2013.

55. A. F. Shojaie, M. H. Loghmani. La³⁺ and Zr⁴⁺ doped anatasa nano TiO₂ by sol-microwave method. Chemical Engineering Journal, 2010, págs. 263-269. Vol. 157

56. B. Llano, J. M. Marin, G. Restrepo, L. A. Rios. Síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de óxidos mixtos titanio-silicio. Scientia et Technica, 2007, págs. 319-324. Vol. 8.

57. A. M. Guzmán, A. M. Fernández, Y. Franco, J. H. Bautista, J. E. Rodríguez Páez. Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona. Química, 2007. págs. 529-536. Vol. 31.

58. M. L. Maya Treviño. Aplicación de los catalizadores ZnO-FeO₃ y ZnO-Fe en la degradación fotocatalítica solar de dicamba y 2-4 D. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Nuevo León, México. 2013.
59. N. Nishiyamaa, Y. Fujiwaraa, K. Adachia, K. Inumarub, S. Yamazak. Preparation of porous metal-ion-doped titanium dioxide and the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015. págs. 347-353. Vol. 176.
60. C. Huang, Y. Yang, R. Doong. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of mesoporous anatase TiO₂ via sol-gel process for dye-sensitized solar cells. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011. págs. 473-480. Vol. 142.
61. J. L. Pérez, R. Murillo y R. Gómez. Espectroscopia infrarroja y Raman, Facultad de ciencias, UNAM. págs. 1-24, Vol. 1.
62. Laboratorio nacional de investigaciones en nanociencias y nanotecnología. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos XPS. Fecha de consulta 7 de junio 2016. También disponible en: [http://www.linan.mx/Electrones_fotoemitidos_\(XPS\).html](http://www.linan.mx/Electrones_fotoemitidos_(XPS).html)
63. H. Zhu, J. Tao X. Dong. Preparation and photoelectrochemical activity of Cr-doped TiO₂ nanorods with nanocavities. *Journal of Physical Chemistry*, 2010, págs. 2873–2879, Vol. 114.
64. K. Fuentes, O. Domiguez, P. Betancourt, J. Lanadeta, J. Brito. Síntesis y caracterización de sólidos co-modificados de titania empleados en la degradación fotocatalítica de fenol. *Revista de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela*. 2012, págs. 53-60, Vol. 27.

A ANEXOS

Anexo 1

A.1 Temperatura de síntesis

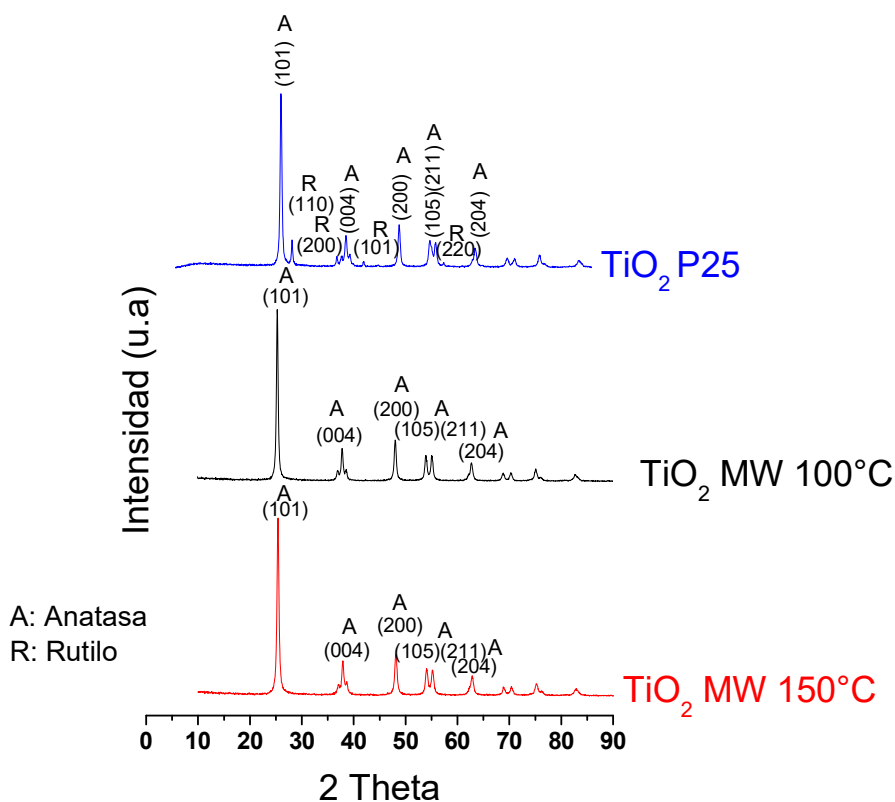
Para implementar el método de síntesis sol-gel asistido vía microondas se realizaron pruebas preliminares del efecto de la temperatura de irradiación de microondas en las propiedades fotocatalíticas del TiO₂ sin dopar, y así obtener un material fotocatalítico con mejores propiedades. Las temperaturas evaluadas fueron 100°C y 150°C en el horno de microondas [46].

A.1.1 Caracterización

A.4.1.1 Difracción de rayos X (XRD)

En la Figura F.A.1. 1 se muestra una comparación de los difractogramas de materiales obtenidos a las temperaturas de síntesis de 100 y 150°C por vía sol-gel asistido por microondas y el catalizador comercial P25.

En el difractograma del catalizador comercial podemos observar los picos característicos de la fase cristalina anatasa (JCPDS 21-1272) y rutilo (JCPDS 21-1276), mientras que en los catalizadores sintetizados sólo se observan los picos característicos de la fase anatasa.



F.A.1. 1. Difractogramas de TiO₂ P25, TiO₂ MW 150°C y TiO₂ MW 100°C.

A partir de estos patrones de difracción se calculó el tamaño de cristalito promedio mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 1) como se observa en la Tabla T.A.1. 1. El catalizador de TiO₂ sintetizado por microondas a 100°C presentó un tamaño de cristalito mayor que el preparado a 150°C y menor que el catalizador comercial, con éste resultado podríamos indicar que el TiO₂

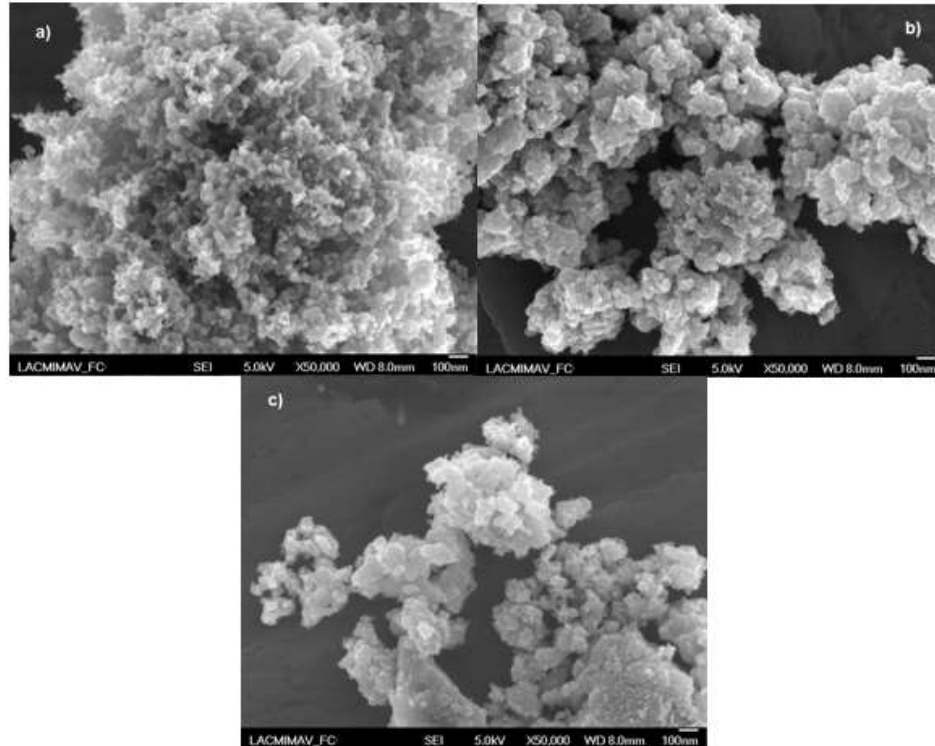
sintetizado por microondas a 150°C pudiera presentar una mayor actividad fotocatalítica y esto podría atribuirse a que bajo la radiación de microondas la temperatura de la solución de reacción se eleva tan rápidamente que una gran cantidad de núcleos se puede generar en muy poco tiempo, lo que inhibe el crecimiento de los cristales del producto y resulta en menor tamaño de cristalito y mayor área superficial [47].

T.A.1. 1. Tamaño de cristalito promedio en los catalizadores de TiO₂ sintetizados vía microondas y comercial P25.

Catalizador	Tamaño de cristalito (nm)
TiO ₂ P25	23.75
TiO ₂ MW 100°C	20.59
TiO ₂ MW 150°C	19.72

A.4.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Una vez sintetizados los catalizadores se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido con un microscopio modelo JSM-6701F (JEOL) con el cual se obtuvieron las siguientes imágenes para cada uno de ellos. En la Figura F.A.1. 2 se muestran las micrografías para los catalizadores preparados por microondas a una magnificación 50,000X.

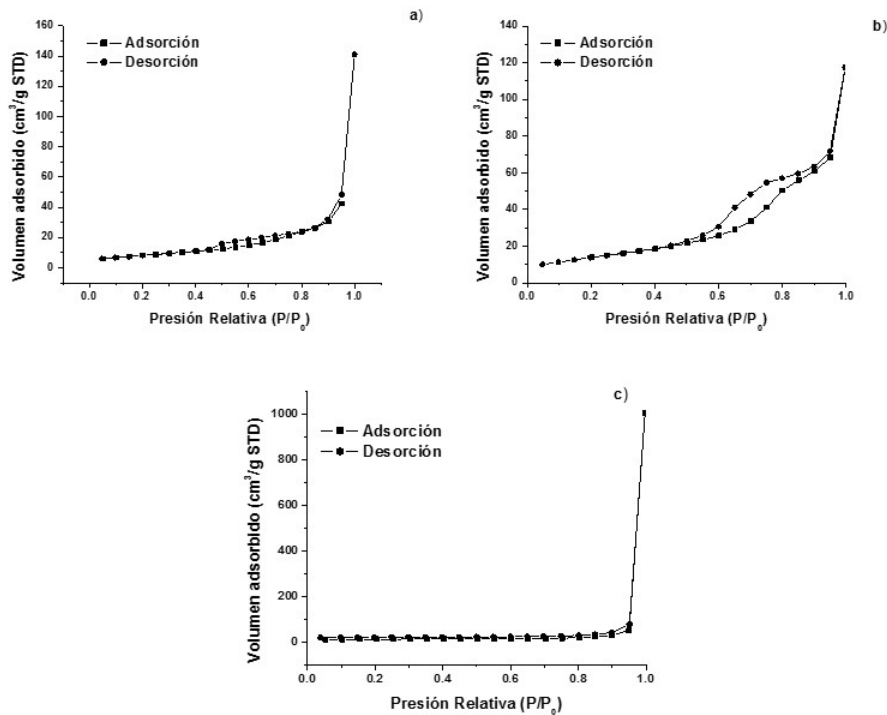


F.A.1. 2. Imágenes del SEM a una magnificación de 50,000X de los catalizadores a) TiO_2 P25, b) TiO_2 MW 100°C , y c) TiO_2 MW 150°C .

En ellas se puede observar un cambio en la morfología de los materiales conforme se aumenta la temperatura de preparación asistida vía microondas, mostrándose que cuentan con una morfología generalmente esférica y que forman aglomerados, los cuales presentan un tamaño nanométrico entre 70-100 nm. Por otro lado, las micrografías correspondientes al TiO_2 P25 donde, aunque se observa un tamaño de partícula menor de aproximadamente entre 30 y 50 nm la morfología que se presenta es amorfa, la cual también se encuentra formando aglomerados.

A.4.1.3 Análisis textural por adsorción de N₂.

En la Figura F.A.1. 3 se observan las isothermas de adsorción de los tres materiales. Las isothermas a) que corresponde al TiO₂ MW 100°C y el c) al TiO₂ P25, son isothermas tipo III los cuales corresponden a una adsorción física en multicapas pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto. Mientras que en la isoterma b) la cual corresponde al TiO₂ MW 150°C es una isoterma del tipo IV la cual representa un material mesoporoso con tamaño de poro de 2 a 50 nm correspondiendo a adsorción en multicapas. Difieren del Tipo II y III por la presencia de una rama horizontal (saturación) y un ciclo de histéresis (las curvas de adsorción y desorción difieren). El ciclo de histéresis es debido a la condensación por la forma irregular de los poros [48].



F.A.1. 3. Isothermas de adsorción de N₂ para: a) TiO₂ MW 100°C, b) TiO₂ MW 150°C y c) TiO₂ Degussa P25.

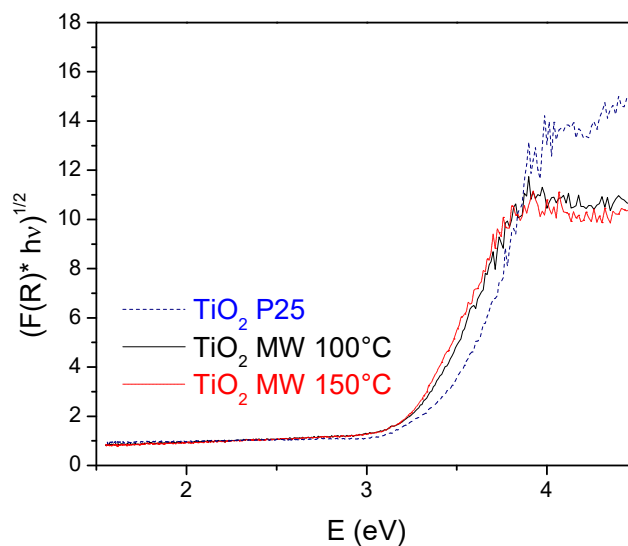
En la Tabla T.A.1. 2 se presentan los valores de las áreas superficiales y tamaños de poro de los catalizadores obtenidos por los métodos BET y BJH, donde podemos observar que los catalizadores TiO₂ MW 100°C y TiO₂ Degussa P25 tienen un área superficial menor que el catalizador sintetizado por MW a 150°C esto puede atribuir a que al aumento en la temperatura de síntesis asistido por microondas permite obtener un material con tamaño de partícula menor y se aumenta la porosidad del material [23].

T.A.1. 2. Área superficial de los catalizadores determinada por el método BET y tamaño de poro determinado por método BJH.

Catalizador	Área superficial (m ² /g)	Tamaño de poro (nm)
TiO ₂ P25	35.1	30.4
TiO ₂ MW 100°C	30.1	3.8
TiO ₂ MW 150°C	51.5	5.6

A.4.1.4 Espectroscopia UV- Vis con reflectancia difusa

Los espectros UV-Visible obtenido para los materiales sintetizado por el método sol-gel se muestra en la Figura F.A.1. 4. Los valores de la E_g de los catalizadores fueron calculados a partir de la ecuación modificada de Kubelka-Munk y los resultados se muestran en la Tabla T.A.1. 3.



F.A.1. 4. Representación gráfica de la ecuación de Kubelka-Munk $(F(R)hv)^{1/2}$ vs Energía para el cálculo de E_g de los catalizadores TiO₂ P25, TiO₂ MW 150°C y TiO₂ MW 100°C.

T.A.1. 3. Valores de E_g de TiO_2 P25, TiO_2 MW 150°C y TiO_2 MW 100°C.

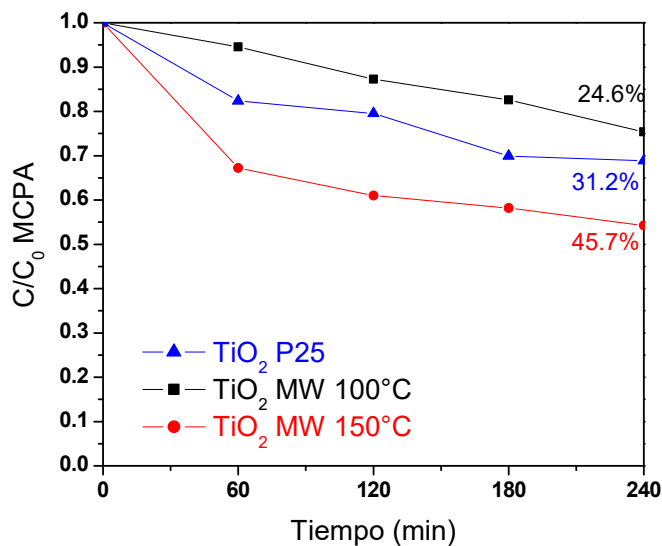
Catalizador	E_g (eV)	λ (nm)
TiO_2 P25	3.33	372
TiO_2 MW 100°C y 150°C	3.13	395

Analizando los resultados anteriores podemos observar que los catalizadores sintetizados por el método sol-gel asistido por microondas a 100°C y 150°C muestran una energía de banda prohibida similar independiente de la temperatura de preparación en el microondas y de menor valor que para el catalizador TiO_2 P25, lo que significa que absorben a una longitud de onda mayor cercana al visible lo que concuerda con lo reportado por Esquivel y col. en donde menciona que la síntesis sol-gel del TiO_2 asistida por microondas favorece la disminución de la E_g y que por lo tanto estos materiales podrían presentar actividad bajo radiación de menor energía (visible) [25].

A.1.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica (degradación y mineralización)

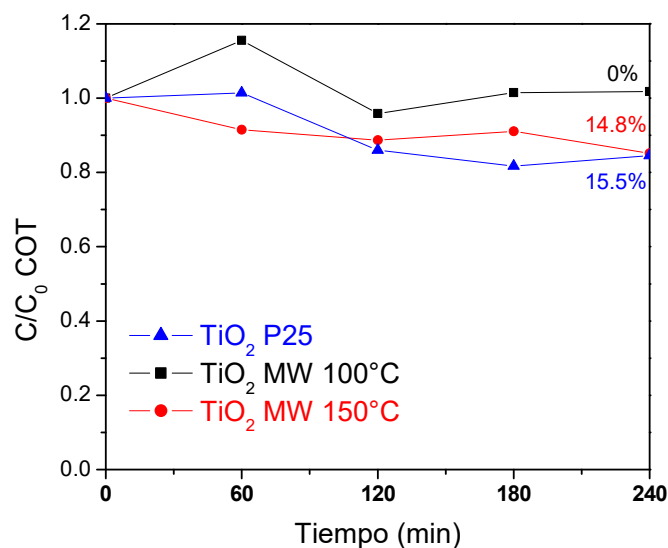
Para evaluar el efecto de la temperatura de síntesis sobre los catalizadores de TiO_2 preparados vía MW y realizando una comparación con el TiO_2 comercial se obtuvieron porcentajes de degradación del 24.6% para el TiO_2 MW 100°C, 31.2% para el TiO_2 P25 y 45.7% para el TiO_2 MW 150°C en un tiempo de reacción

de 4 h, como se observa en la Figura F.A.1. 5, empleando las condiciones descritas en la Tabla 11.



F.A.1. 5. Gráfico de degradación de 10 mg/L MCPA con los catalizadores TiO₂ P25, TiO₂ MW 150°C y TiO₂ MW 100°C a pH de solución 3.5 empleando 1 g/L de catalizador (radiación visible 450 nm).

Se siguió la mineralización del MCPA como se muestra en la Figura F.A.1. 6, obteniendo un mayor porcentaje de mineralización el TiO₂ P25 con 15.5%, seguido por el TiO₂ MW 150°C con 14.8% de mineralización y finalmente el TiO₂ MW 100°C con 0% de mineralización. Se obtuvo un bajo porcentaje de degradación y mineralización bajo radiación visible, para los materiales de TiO₂, sin embargo, el método de síntesis asistido por microondas favoreció la actividad del semiconductor mostrando mayor porcentaje de degradación.



F.A.1. 6. Gráfica de la mineralización de 10mg/L MCPA con los catalizadores TiO₂ P25, TiO₂ MW 150°C y TiO₂ MW 100°C a pH de solución 3.5 empleando 1 g/L de catalizador (radiación visible 450 nm).

En base a estos resultados se seleccionó la temperatura de 150°C en el microondas durante 1 h como el mejor método para la obtención de los materiales de TiO₂ por síntesis sol-gel asistida por microondas , ya que éste material presentó un porcentaje de degradación mayor y características como un tamaño de cristalito menor, una mayor área superficial, estructura mesoporosa y por lo tanto una mayor porosidad, lo que incrementa su actividad fotocatalítica con respecto al material sintetizado a una menor temperatura. Estas características se podrían atribuir a que bajo la radiación de microondas la temperatura de la solución de reacción se eleva tan rápidamente que una gran cantidad de núcleos se puede generar en muy poco tiempo, lo que inhibe el crecimiento de los cristales del producto y resulta en un tamaño de cristalito menor, una mayor área superficial lo que favorece la actividad fotocatalítica para

descomponer compuestos orgánicos [47]. Además según lo reportado por Jaimy y col. es posible alcanzar una mayor actividad fotocatalítica del TiO_2 con el método de síntesis sol-gel asistido por microondas sin la adición de ningún dopante o modificador y la razón es que el material puede presentar vacancias de oxígeno creadas durante el tratamiento de microondas, las cuales favorecen la actividad fotocatalítica, sin embargo cuando hay un exceso de vacancias el efecto es contrario y actúan como centro de recombinación de pares electrón-hueco [27].

Anexo 2

A.2 Evaluación del porcentaje de Cr(III) incorporado

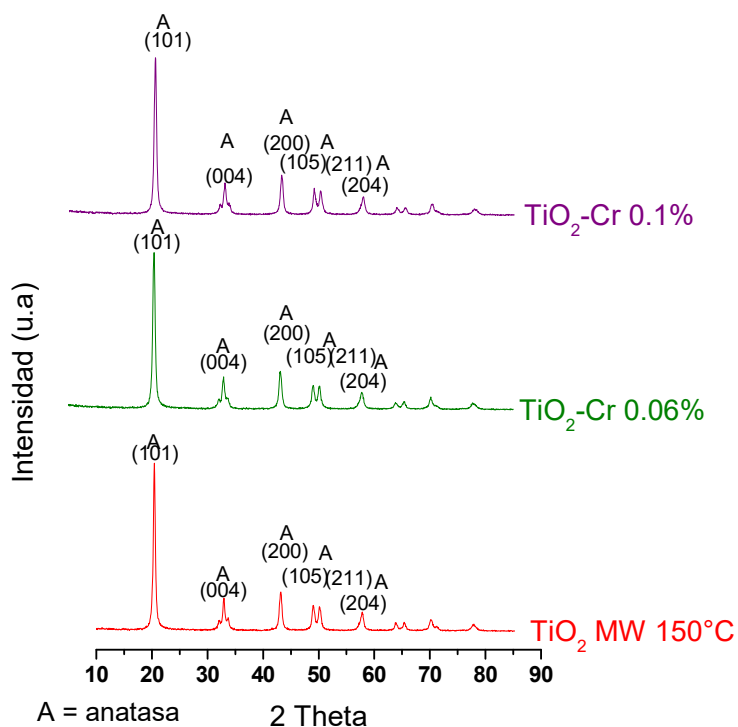
Como parte de pruebas preliminares se sintetizaron los materiales de TiO₂ a dos porcentajes de dopaje de cromo 0.06 y 0.10 %p/p (sintetizados a 150°C en MW), a continuación, se muestran los resultados de la caracterización de dichos materiales y del catalizador TiO₂ MW 150°C para fines comparativos.

A.2.1 Caracterización

A.2.1.1 Difracción de rayos X (XRD)

En los difractogramas se comparan los materiales de TiO₂ preparados a los 2 porcentajes de cromo mediante la síntesis por la vía sol-gel asistido por microondas. Como referencia se incluye el difractograma del TiO₂ sin dopar (Figura F.A.2. 1).

Para los tres materiales se observan los picos característicos de la fase cristalina anatasa (JCPDS 21-1272). No se observaron picos de difracción que pudieran atribuirse al dopante. En comparación con el TiO_2 sin dopar, la anchura total a la mitad del máximo de los picos de XRD se hace más grande para las muestras dopadas lo que indica que la introducción de iones de Cr(III) puede conducir a una disminución en el tamaño de cristalito [28].



F.A.2. 1. Difractogramas de los catalizadores $\text{TiO}_2\text{-Cr 0.1 \%p/p}$, $\text{TiO}_2\text{-Cr 0.06 \%p/p}$ y TiO_2 MW 150°C .

De los difractogramas anteriores se calculó con la ecuación de Scherrer el tamaño de cristalito de los catalizadores como se muestra en la Tabla T.A.2. 1. Donde se observa que el tamaño de cristalito disminuye al dopar con cromo. Esto indica que el dopaje de los iones de cromo(III) puede inhibir el crecimiento

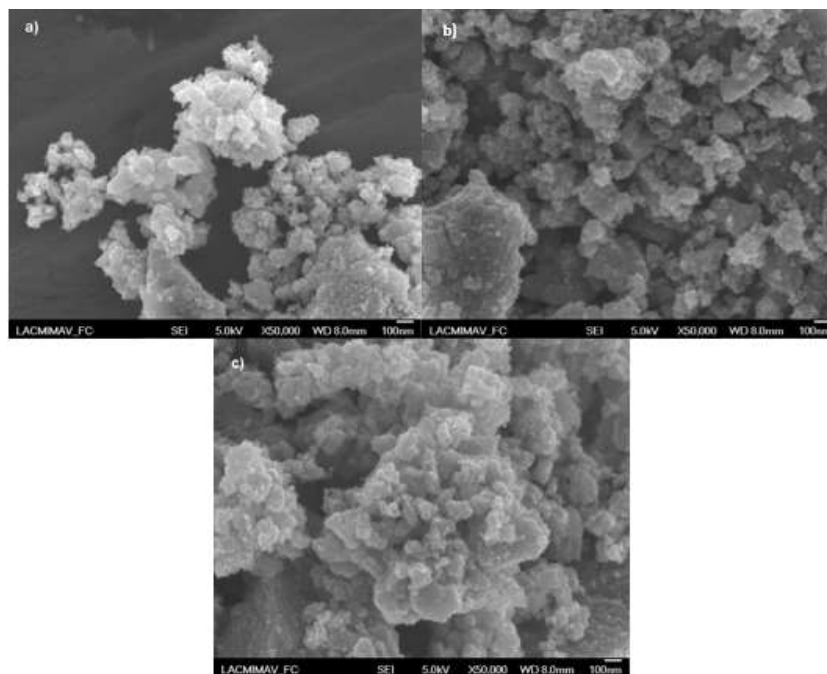
de cristales de la fase anatasa, esto puede atribuirse al enlace Cr-O-Ti en los catalizadores dopados [23].

T.A.2. 1. Tamaño de cristalito promedio de los catalizadores TiO₂-Cr 0.1 %p/p, TiO₂-Cr 0.06 %p/p y TiO₂ MW 150°C.

Catalizador	Tamaño de cristalito (nm)
TiO ₂ MW 150°C	19.72
TiO ₂ -Cr 0.10 %	17.64
TiO ₂ -Cr 0.06 %	14.23

A.2.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

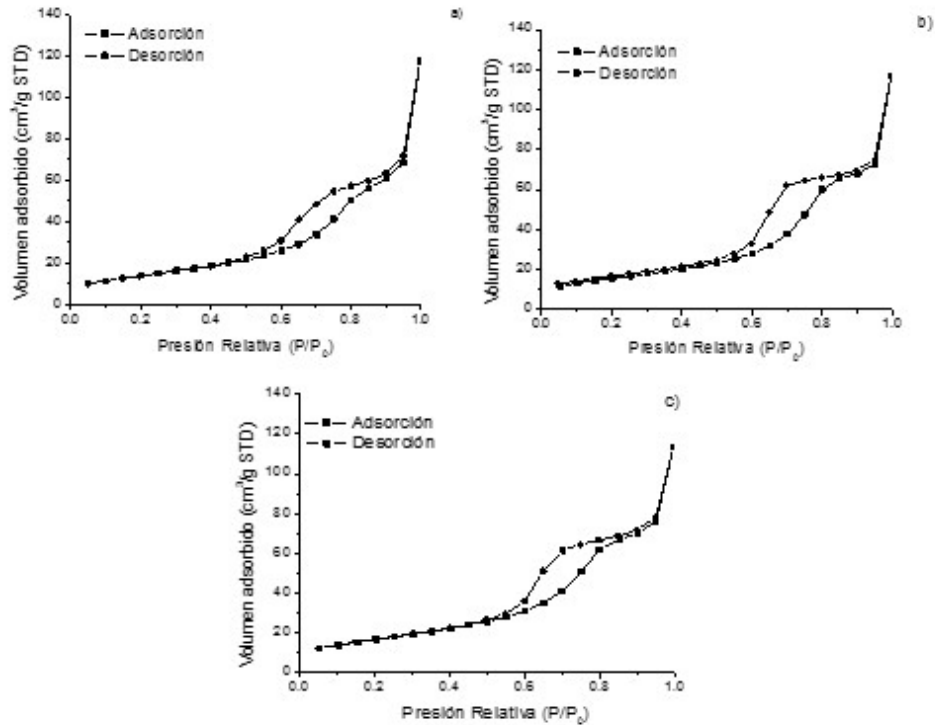
En la Figura F.A.2. 2 se muestran las micrografías SEM de los catalizadores sintetizados por el método sol-gel asistido por microondas a 150°C del TiO₂ sin dopar además de los dos materiales con diferentes porcentajes de Cr(III). Las morfologías observadas son esféricas, las partículas se encuentran aglomeradas; sin embargo, en los materiales dopados con cromo se obtuvo un menor tamaño de partícula. Los materiales dopados presentan tamaños entre 50 - 90 nm, mientras que las de TiO₂ a 150°C se encuentran en un intervalo de 70 a 100 nm, la disminución en el tamaño de partícula se debe a la sustitución del Ti⁴⁺ por el Cr³⁺ porque el radio iónico del dopante es menor que el del Ti⁴⁺ [49].



F.A.2. 2. Imágenes SEM a 50,000X de a) TiO_2 MW 150°C , b) $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.1 %p/p, y c) $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.06 %p/p.

A.2.1.3 Análisis textural por adsorción de N_2

En la Figura F.A.2. 3 se muestran las isotermas de adsorción para los materiales dopados y TiO_2 sin dopar. Las tres isotermas de adsorción son del tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas lo cual indica que se trata de un material poroso [48].



F.A.2. 3. Isothermas de absorción de a) TiO_2 MW 150°C , b) $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.1 %p/p y c) $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.06 %p/p.

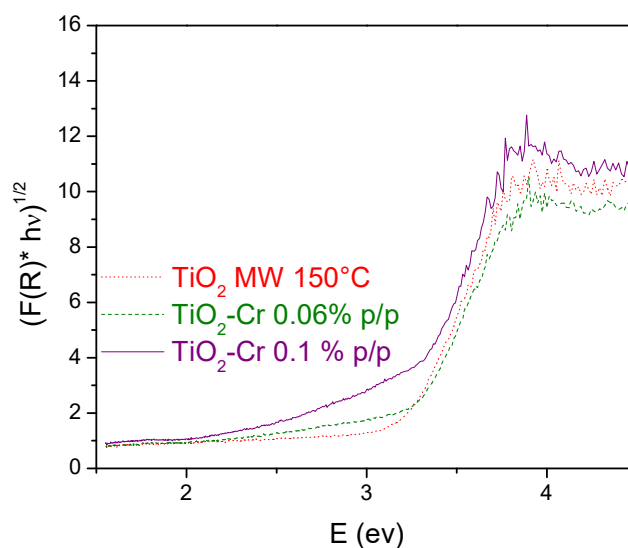
En la Tabla T.A.2. 2 se reportan las áreas superficiales de los catalizadores sintetizados, se puede apreciar que el material con menor cantidad de cromo incorporado presentó un área superficial mayor, lo que indica que el material es más poroso que el de mayor contenido de cromo y por lo tanto un tamaño de partícula menor, lo que podría mejorar la actividad fotocatalítica del material [50]. Además, podemos observar un tamaño de poro igual para el catalizador sin dopar y el dopado con Cr 0.06% con 5.6 nm, mientras que el dopado con Cr 0.1% presenta un tamaño de poro de 2.8 nm, lo que podría indicar la presencia de Cr_2O_3 como aglomerados para éste último material [44].

T.A.2. 2. Áreas superficiales (BET) y tamaño de poro (BJH) de los catalizadores TiO₂ MW 150°C, TiO₂-Cr 0.1 %p/p y TiO₂-Cr 0.06 %p/p.

Catalizador	Área superficial (m²/g)	Tamaño de poro (nm)
TiO ₂ MW 150°C	51.5	5.6
TiO ₂ -Cr 0.1 %p/p	55.4	2.8
TiO ₂ -Cr 0.06 %p/p	60.4	5.6

A.2.1.4 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa

En la Figura F.A.2. 4 se muestran los espectros UV-Vis obtenidos. Los valores de la E_g de los catalizadores fueron calculados a partir del gráfico de la ecuación modificada de Kubelka-Munk y se muestran en la Tabla T.A.2. 3. Con el incremento del porcentaje de cromo se observó una ligera disminución en la energía de banda prohibida y por lo tanto un pequeño aumento en la longitud de onda en la que absorbe el material, mientras que el TiO₂-Cr 0.06% presentó las mismas características que el TiO₂ sin dopar. Esto se debe a que el porcentaje de incorporación del cromo fue muy bajo y no se ve reflejado en una disminución en la E_g del catalizador.



F.A.2. 4. Representación gráfica de la ecuación de Kubelka-Munk $(F(R)h\nu)^{1/2}$ vs Energía para el cálculo de E_g de los catalizadores $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.1 %p/p, $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.06 %p/p y TiO_2 MW150°C.

T.A.2. 3. Valores de E_g de los catalizadores $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.1 %p/p, $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.06 %p/p y TiO_2 MW 150°C.

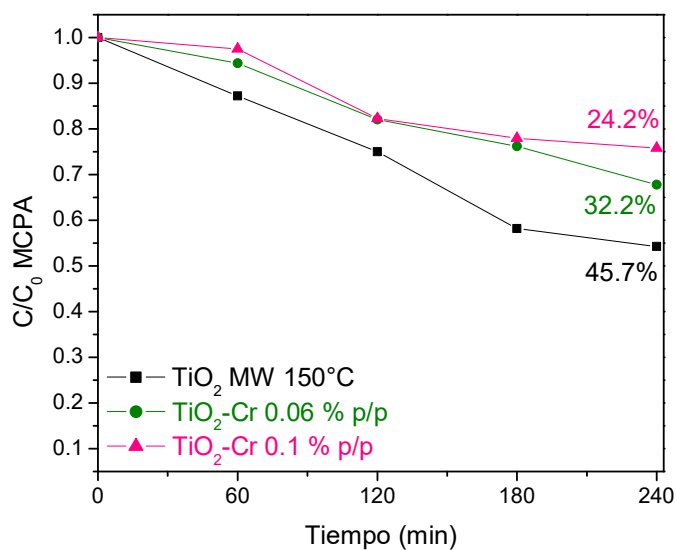
Catalizador	E_g (eV)	λ (nm)
TiO_2 MW 150°C	3.13	395.0
$\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.06 %p/p	3.13	395.0
$\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.1 %p/p	3.11	398.7

A.2.2 Evaluación fotocatalítica del porcentaje de Cr(III) incorporado en TiO_2

Una vez establecida la temperatura de síntesis de los catalizadores se procedió a evaluar dos porcentajes de incorporación de cromo en base a trabajos

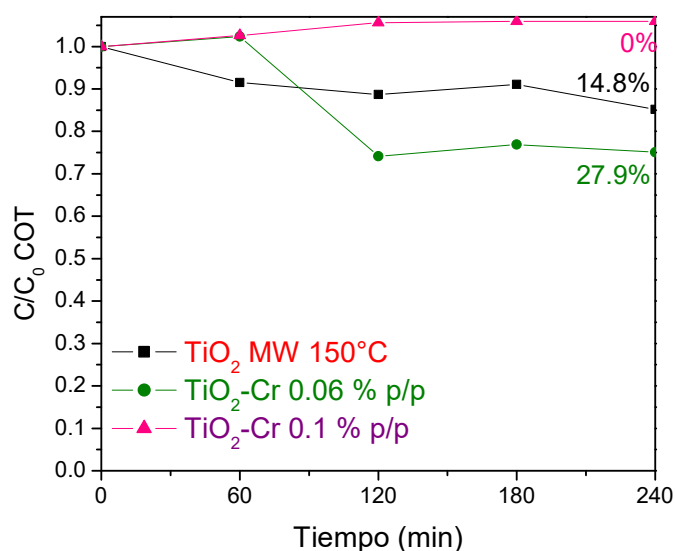
previos donde se encontró que material $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.1 %p/p preparado por el método sol-gel y spray pirólisis mostraba mejor actividad fotocatalítica en la degradación de fenol [44] y 2,4-Diclorofenol [35], respectivamente comparados con el TiO_2 .

En la Figura F.A.2. 5 se muestran los resultados de la degradación de MCPA evaluando porcentajes de cromo de 0.1 y 0.06 %p/p de Cr(III) incorporado en TiO_2 y realizando una comparación con el TiO_2 MW 150°C sin dopar. Se obtuvieron porcentajes de degradación del 45.73% para el TiO_2 MW 150°C , 32.2% para el $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.06 %p/p, y 24.22% para el $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.1 %p/p, y las condiciones utilizadas en los experimentos son las que se muestran en la Tabla 11.



F.A.2. 5. Gráfico de degradación de 10 mg/L MCPA con los catalizadores TiO_2 MW 150°C , $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.06 %p/p y $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.1 %p/p a pH de solución 3.5 empleando 1 g/L de catalizador.

Se siguió la mineralización del MCPA como se muestra en la Figura F.A.2.6 obteniendo un mayor porcentaje de mineralización para el $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.06 %p/p con 24.9%, seguido por el TiO_2 MW 150°C con 14.8% de mineralización y finalmente para el $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.1 %p/p con 0% de mineralización.



F.A.2. 6. Gráfico de la mineralización de 10 mg/L MCPA con los catalizadores TiO_2 MW 150°C y $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.06 %p/p y $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.1 %p/p a pH de solución 3.5 empleando 1 g/L de catalizador.

Como se puede observar en estos resultados de degradación del MCPA con estos catalizadores existe una mayor actividad para el catalizador $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.06 %p/p tanto en degradación como en mineralización con respecto a TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.1 %p/p. La actividad fotocatalítica depende del metal dopante, de la cantidad de agente dopante, así como del método de síntesis empleado. Así un exceso en la cantidad de cromo (0.1%p/p) para el material preparado mediante la síntesis asistida vía microondas disminuyó la actividad fotocatalítica debido a la posible formación de aglomerados de Cr_2O_3 al incrementar los porcentajes de

Cr(III) que de acuerdo a lo reportado por Tian y col. pueden actuar como centros de recombinación de electrones y huecos, mientras que la incorporación de bajos porcentajes de iones de Cr^{3+} extienden la absorción del TiO_2 bajo luz visible [35]. Además, otro factor importante fue el área superficial que resultó mayor para el catalizador con menor cantidad de cromo incorporado.

ANEXO 3

A.3 Comparación del método de síntesis

El método de síntesis utilizado en este trabajo fue sol-gel asistido por microondas, por lo que se decidió hacer una prueba comparativa con el método de síntesis sol-gel tradicional, para esta comparación se utilizó el catalizador $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ 0.04 %p/p sintetizado por los dos métodos, a continuación, se muestran las pruebas realizadas a estos dos catalizadores.

A.3.1 Caracterización

A.3.1.1 Espectroscopia de absorción atómica (AAS)

El porcentaje de incorporación de cromo se determinó en los catalizadores dopados con cromo mediante AAS. En la Tabla T.A.3. 1 se muestran los resultados obtenidos. El porcentaje de incorporación del material sintetizado por el método sol-gel asistido por MW es mayor que para el material sintetizado por el método sol-gel tradicional con respecto al porcentaje teórico. Esta diferencia

puede atribuirse a que durante la síntesis sol-gel asistida por MW el medio se encuentra bajo condiciones más homogéneas (temperatura y presión) que durante la síntesis sol-gel tradicional, donde no se aplicó ni temperatura ni presión, las cuales favorecen el momento dipolar instantáneo en los cristales aumentando la velocidad de colisión efectiva, la cual ocurre cuando las partículas chocan, produciendo un acoplamiento orientado irreversible que se produce únicamente si sus orientaciones al momento de la colisión logran una estructura congruente [51].

T.A.3. 1. Determinación de la incorporación de Cr por AAS de los catalizadores TiO₂-Cr 0.04 %p/p sintetizados por el método sol-gel tradicional y sol-gel asistido por MW.

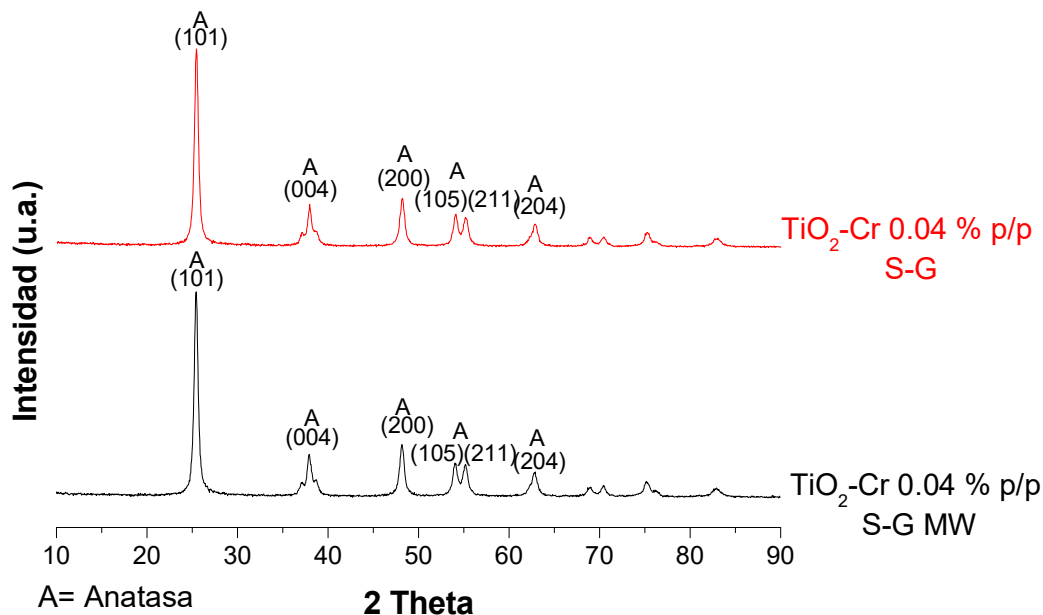
Catalizador	% de Cr teórico	% de Cr determinado por (AAS)*
TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p SG	0.04	0.014 ± 0.003
TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p SG-MW	0.04	0.025 ± 0.002

n=4 réplicas.

A.3.1.2 Difracción de rayos X (XRD)

En la Figura F.A.3. 1 se puede observar los difractogramas que pertenecen a los catalizadores TiO₂-Cr 0.04 %p/p sintetizados por el método sol-gel tradicional y por el método sol-gel asistido por microondas, para ambos materiales se puede observar los picos característicos de la fase cristalina anatasa (JCPDS 21-1272). Este resultado sugiere que los niveles de dopaje, el

tratamiento térmico o los métodos de síntesis que se utilizaron no indujeron la formación de fases cristalinas provenientes de cromo(III) como impurezas [23].



F.A.3. 1. Difractogramas de los catalizadores TiO₂-Cr 0.04 %p/p sintetizados por el método sol-gel tradicional y sol-gel asistido por MW.

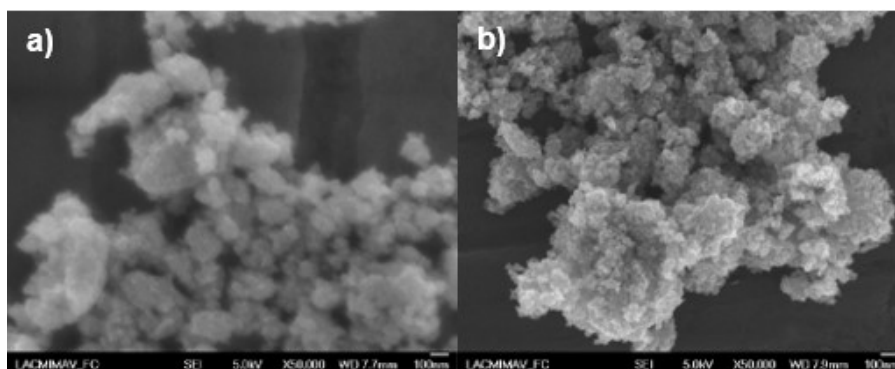
Con los difractogramas de la Figura F.A.3. 1 y la ecuación de Scherrer se calculó el tamaño de cristalito promedio. En la Tabla T.A.3. 2 se puede observar que el tamaño de cristalito del catalizador sintetizado por el método sol-gel asistido por microondas es menor que el catalizador sintetizado por el método sol-gel tradicional y esto se podría deber a que bajo la radiación de microondas la temperatura de la solución de reacción se eleva tan rápidamente que una gran cantidad de núcleos se puede generar en muy poco tiempo, lo que inhibe el crecimiento de los cristales del producto y resulta en un tamaño de cristalito menor [47].

T.A.3. 2. Tamaño promedio de cristalito del catalizador TiO₂-Cr 0.04 %p/p sintetizado por el método sol-gel tradicional y del sintetizado por sol-gel asistido por microondas.

Catalizador	Tamaño del cristalito (nm)
TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p SG	15.22
TiO ₂ -Cr 0.04 %p/p SG-MW	14.24

A.3.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura F.A.3. 2 se muestran las micrografías SEM de los catalizadores TiO₂-Cr 0.04 %p/p sintetizados por el método sol-gel asistido por microondas y sol-gel tradicional. Las morfologías observadas son generalmente esféricas y las partículas se encuentran aglomeradas, de acuerdo a lo reportado por Pan y col. [47] el método asistido por microondas proporciona materiales de morfología menor y esto lo podemos confirmar con el XRD de nuestros materiales.

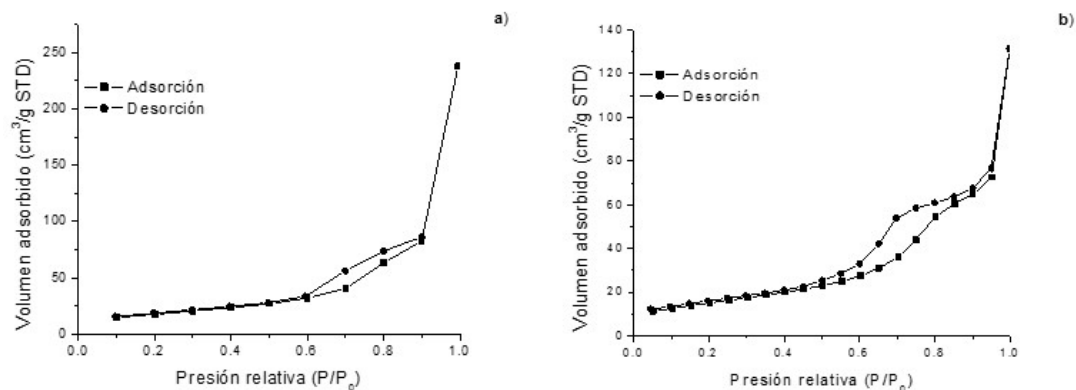


F.A.3. 2. Imágenes SEM a 50,000X de TiO₂-Cr 0.04 %p/p sintetizados por el a) sol-gel asistido por MW y b) sol-gel tradicional.

A.3.1.4 Análisis textural por adsorción de N₂

En la F.A.3. 3 se muestran las isotermas de adsorción para los materiales dopados y TiO₂ sin dopar. Las tres isotermas de adsorción son del tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas lo cual indica que se trata de un material poroso [48].

En la Tabla T.A.3. 3 se reportan las áreas superficiales de los catalizadores sintetizados por los dos métodos, se puede apreciar que el material sintetizado por el método sol-gel tradicional presentó un área superficial mayor, lo que indica que el material es más poroso que el sintetizado por el método sol-gel asistido por MW, esta diferencia en áreas puede atribuirse a que el material sintetizado por sol-gel asistido por MW fue sometido a dos temperaturas lo que no favorece el crecimiento del área superficial y del tamaño de poro, el cual podemos observar es mayor en el material sintetizado por el método sol-gel tradicional [52].



F.A.3. 3. Isothermas de absorción de $\text{TiO}_2\text{-Cr } 0.04 \text{ \%p/p}$ a) sol-gel tradicional y b) sol-gel asistido por MW.

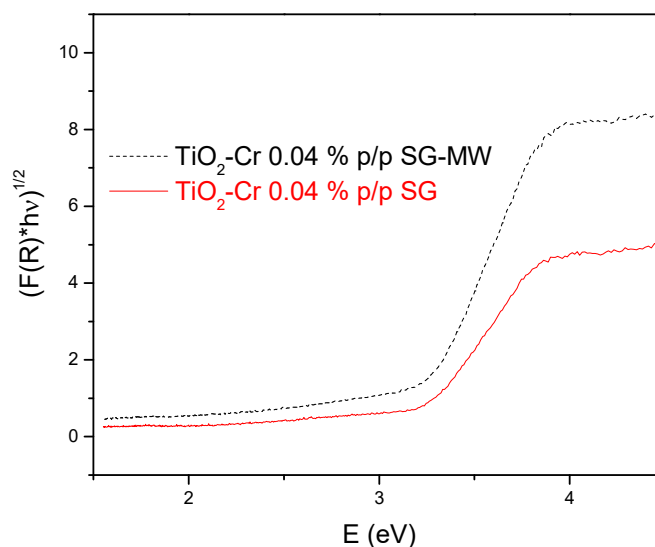
T.A.3. 3. Áreas superficiales (BET) y tamaño de poro (BJH) de los catalizadores $\text{TiO}_2\text{-Cr } 0.04 \text{ \%p/p}$ sintetizados por el sol-gel asistido por MW y sol-gel tradicional.

Catalizador	Área superficial (m^2/g)	Tamaño de poro (nm)
$\text{TiO}_2\text{-Cr } 0.04 \text{ \%p/p SG}$	64.32	7.6
$\text{TiO}_2\text{-Cr } 0.04 \text{ \%p/p SG-MW}$	54.5	6.5

A.3.1.5 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa

En la figura F.A.3. 4 se muestran los espectros UV-Vis obtenidos de los catalizadores $\text{TiO}_2\text{-Cr } 0.04 \text{ \%p/p}$ sintetizados por los métodos sol-gel asistido por MW y sol-gel tradicional. Los valores de la E_g de los catalizadores fueron calculados a partir del gráfico de la ecuación modificada de Kubelka-Munk y se muestran en la Tabla T.A.3. 4. Con el método de síntesis diferente se observó una ligera disminución en la energía de banda prohibida y por lo tanto un

pequeño aumento en la longitud de onda en la que absorbe el material sintetizado por sol-gel asistido por MW, sin embargo, la diferencia no es significativa como para demostrar que el método de síntesis del catalizador es determinante.



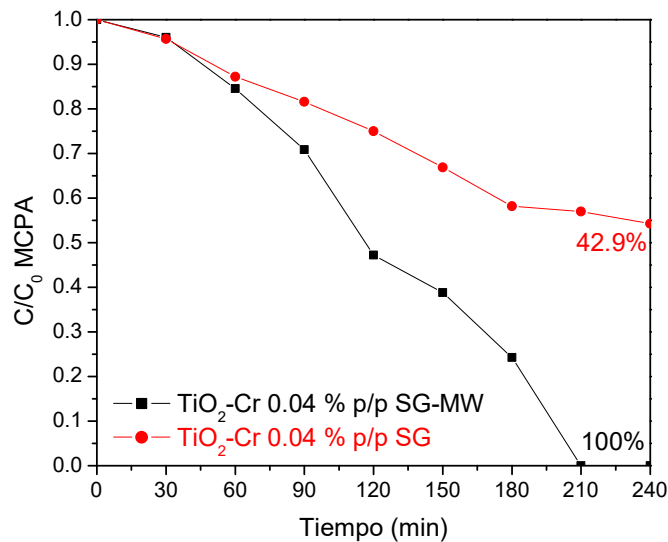
F.A.3. 4. Representación gráfica de la ecuación de Kubelka-Munk $(F(R)h\nu)^{1/2}$ vs Energía para el cálculo de E_g de los catalizadores $\text{TiO}_2\text{-Cr } 0.04 \text{ \%p/p}$ sintetizados por el método sol-gel tradicional y sol-gel asistido por MW.

T.A.3. 4. Valores de E_g de los catalizadores $\text{TiO}_2\text{-Cr } 0.04 \text{ \%p/p}$ sintetizados por el método sol-gel tradicional y sol-gel tradicional asistido por MW.

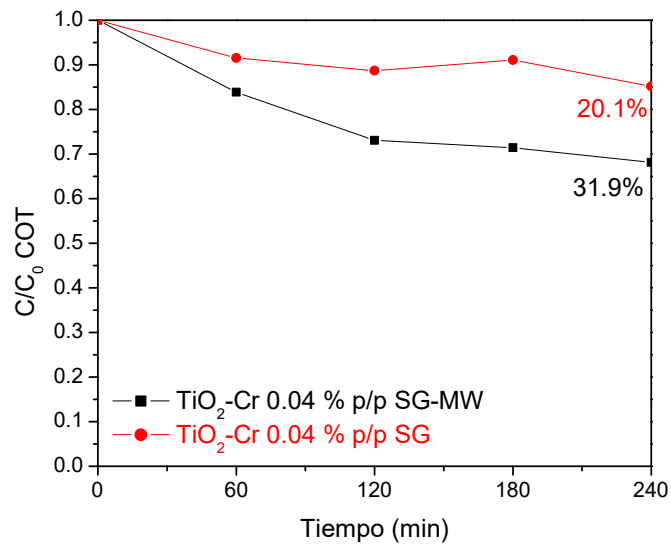
Catalizador	E_g (eV)	λ (nm)
$\text{TiO}_2\text{-Cr}0.04 \text{ \%p/p SG}$	3.16	393
$\text{TiO}_2\text{-Cr}0.04 \text{ \%p/p SG-MW}$	3.14	395

A.3.2 Evaluación fotocatalítica del método de síntesis

Como parte de la comparación de los métodos de síntesis se realizaron las pruebas fotocatalíticas correspondientes, bajo las condiciones establecidas en la Tabla 11, a un pH de 3.5. En las Figuras F.A.3. 5 y F.A.3. 6 podemos observar que el material sintetizado por el método sol-gel asistido por MW presenta una mayor actividad fotocatalítica que el material sintetizado por el método sol-gel tradicional en la degradación y mineralización, esta mayor actividad puede ser atribuida a que el material presenta un menor tamaño de cristalito formado por las condiciones homogéneas durante el tratamiento por microondas, además de una incorporación adecuada de Cr(III) el cual actúa como una trampa de pares electrón-hueco favoreciendo su actividad fotocatalítica [23].



F.A.3. 5. Degradación de MCPA con TiO₂-Cr 0.04 %p/p sintetizado por método sol-gel asistido por MW y sol-gel tradicional.



F.A.3. 6. Gráfico de mineralización de MCPA con TiO₂-Cr 0.04 %p/p sintetizado por método sol-gel asistido por MW y sol-gel tradicional.

Anexo 4

A.4 Seguimiento de intermediarios

Debido a que en las pruebas realizadas en este trabajo no se observaba una mineralización completa se decidió llevar a cabo el seguimiento por cromatografía de intercambio iónico (CII) y cromatografía de gases acoplada a masas (CG-MS) del producto y los intermediarios de la degradación de MCPA. En el 2015 Osegué y col. realizaron la determinación de tres intermediarios de la degradación fotocatalítica de MCPA con $\text{TiO}_2\text{-W}$ mediante HPLC acoplado a espectrometría de masas. Los intermediarios identificados fueron 2-(4-hidroxi-2-metilfenoxi) (CMP), ácido 2-(4-hidroxi-2-metilfenoxi)acético (HMPA) y 2-hidroxi-buta-1,3-dieno-1,4-dil-bis (oxi) dimetanol (HBDM) [17].

A.4.1 Evolución de cloruros

La cromatografía de intercambio iónico es un método que permite la separación de moléculas basada en sus propiedades de carga eléctrica. Se compone de dos fases: la fase estacionaria o intercambiador iónico, y la fase móvil. La fase estacionaria insoluble lleva en la superficie cargas electrostáticas

fijas, que retienen contraiones móviles que pueden intercambiarse por iones de la fase móvil. El seguimiento de cloruros se realizó mediante cromatografía de intercambio iónico en un cromatógrafo DIONEX ICS-1100 Thermo Scientific bajo las condiciones mostradas en la Tabla T.A.4. 1.

T.A.4. 1. Condiciones cromatográficas para la detección de cloruros en la degradación de MCPA.

Condiciones de cromatografía iónica	
Columna	Dionex Ion Pac® AS23 (250 x 4 mm)
Eluente	4.5 mM Na ₂ CO ₃ :0.8 mM NaHCO ₃
Caudal	1.2 mL/min
Rango de trabajo (mg/L)	0.5 - 10

A.4.2 Determinación de intermediarios por GC-MS

El MCPA es un herbicida polar y por lo tanto no puede ser inyectado en el equipo CG-MS directamente, por ello fue necesario realizar una derivatización como pretratamiento de la muestra con el fin de mejorar la volatilidad del analito. Para llevar a cabo la derivatización primeramente se realizó una extracción en fase sólida en un cartucho OASIS HLB que fue preacondicionado con etil acetato, metanol y agua Mili-Q ajustada a pH 3, 3 mL de cada uno, después el filtro fue secado con N₂, posteriormente se añadió 1.5 mL de muestra y se llevó

nuevamente a sequedad, después se eluyó con 3 mL de etil acetato en un vial y llevado a sequedad con N₂, terminado el secado se reconstituyó con 1 mL de etil acetato y 200 µL de N-(t-butildimetilsilil)-N-metiltrifluoroacetamida (MtBSTFA) 97% Sigma Aldrich como reactivo de silación.

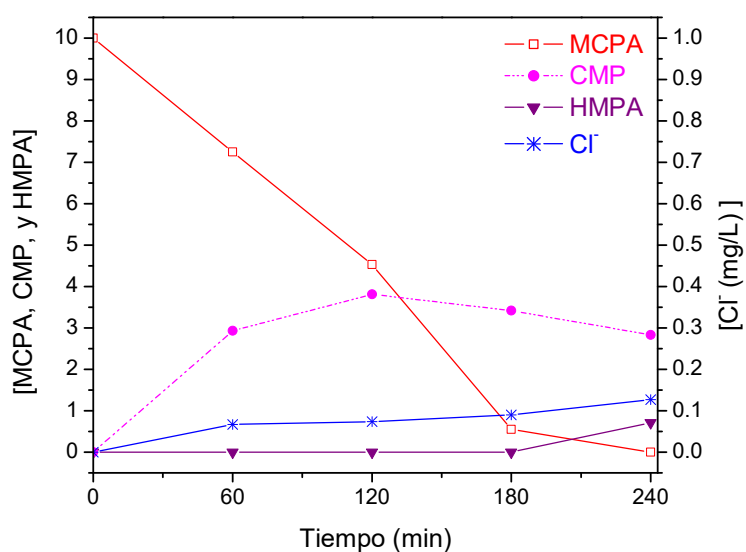
Una vez listas las muestras se realizó la determinación de intermediarios en un GC-MS HP 6890 (Agilent Technologies) con un detector acoplado a masas (MDS) HP 5973, bajo las condiciones establecidas en la Tabla T.A.4. 2.

T.A.4. 2. Condiciones cromatográficas para la detección de intermediarios en la degradación de MCPA.

Condiciones cromatógrafo GC-MS	
Columna	30 m × 0.25 mm, 0.25 µm HP5MS (95% polidimetilsiloxano y 5% Fenil)
Gas de arrastre	Helio a 1mL/min
Temperatura de inyección	250°C
Volumen de inyección	1 µL
Horno	70°C (1 min) a 180°C (25°C/min) De 180°C a 250°C (5°C/min)
Espectro de masas	Impacto electrónico (EI), en un rango de 40-650 m/z

Bajo las mejores condiciones de degradación y mineralización se realizó la identificación de intermediarios y productos de MCPA. Los intermediarios que se

lograron identificar por el método cromatográfico gases acoplado a masas fueron 2-(4-hidroxi-2-metilfenoxi) (CMP) y ácido 2-(4-hidroxi-2-metilfenoxi)acético (HMPA). El subproducto ion cloruro (Cl^-) fue determinado por el método de cromatografía de intercambio iónico. A continuación, en la Figura F.A.4. 1 se muestra la gráfica del seguimiento de los intermediarios y subproducto.



F.A.4. 1. Degradación fotocatalítica, formación de CMP y HMPA como intermediarios y Cl^- como subproducto de reacción durante la degradación de MCPA.

En la Figura F.A.4. 1 se observa que el MCPA desaparece en 240 min de reacción, con lo que podemos asegurar su completa degradación, mientras que el CMP que es el resultado del ataque al C-O del MCPA al inicio de la reacción aumenta siendo la concentración máxima observada de 4 mg/L en 120 min, y en el minuto 180 se puede observar como comienza a disminuir su concentración, en el caso del HMPA que es el resultado de la pérdida del Cl^- del MCPA aparece

hasta el minuto 180 y su aparición concuerda con el ligero incremento de la concentración de iones cloruro [17].

B APÉNDICES

APÉNDICE B.1

B.1 Método 1,5-difenilcarbazona NMX-AA-044-SCFI-2001

El método 1,5-difenilcarbazona es utilizado para medir el Cr^{6+} ya que el estado hexavalente es tóxico para los humanos, los animales y la vida acuática. Puede producir cáncer de pulmón cuando se inhala y fácilmente produce sensibilización en la piel. Sin embargo, no se conoce si se produce cáncer por la ingestión de cromo en cualquiera de sus estados de oxidación. Esta norma mexicana ha sido formulada exclusivamente para el análisis del cromo hexavalente, que es la especie tóxica en agua.

El método se basa en una reacción donde el cromo hexavalente reacciona con la 1,5-difenilcarbazona en medio ácido (H_2SO_4) para dar un complejo color rojo violeta que se describe debido a la interacción de la 1,5-difenilcarbazona y el cromo (III) de estequiometría desconocida el cual se determina espectrofotométricamente a 540 nm. La intensidad de color observada en la reacción es directamente proporcional a la concentración de cromo hexavalente.