



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



**Fotodegradación de compuestos fenólicos
utilizando nanomateriales de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$
sensibilizados con moléculas orgánicas en
un reactor basado en diodos emisores de
luz.**

TESIS

para obtener el grado de

Doctor en Ciencias en Ingeniería

Presenta:

M.I. Jorge Alberto Acosta Alejandro

Director:

Dr. Rosendo López González



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

“ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE”



División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura



JEFATURA DEL ÁREA DE POSGRADO

Cunduacán, Tabasco a 29 de abril de 2022.

MEM/DCI/04/2022

PARA **DR. GERMÁN PÉREZ HERNÁNDEZ**
DIRECTOR DE LA DAIA
DE: COMISIÓN SINODAL
ASUNTO: APROBACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS DE DOCTORADO

Una vez hecha la revisión detallada del Trabajo de Tesis denominado:

**“FOTODEGRADACIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS UTILIZANDO
NANOMATERIALES DE SiO₂-TiO₂ SENSIBILIZADO CON MOLÉCULAS ORGÁNICAS EN
UN FOTORREACTOR BASADO EN DIODOS EMISORES DE LUZ”**

Desarrollado por el **M.C. JORGE ALBERTO ACOSTA ALEJANDRO**, del Doctorado en Ciencias en **Ingeniería**, le comunicamos que aceptamos la impresión del trabajo, ya que el mismo ha cumplido con los requisitos necesarios.

COMITÉ SINODAL

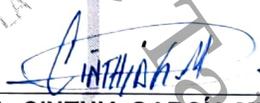

DR. EDGAR VICENTE MACÍAS MELO
PRESIDENTE


DR. DAVID SALVADOR GARCÍA ZALET
SECRETARIO


DR. ROSENDO LÓPEZ GONZÁLEZ
VOCAL 1


DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ
VOCAL 2


DR. JOSÉ GILBERTO TORRES TORRES
VOCAL 3


DRA. CINTHIA GARCÍA MENDOZA
VOCAL 4


DRA. MAYRA ANGÉLICA ÁLVAREZ LEMUS
VOCAL 5



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura



DIRECCIÓN

OFICIO: DIR/DAIA/1475/2022
FECHA: 05 de mayo de 2022
ASUNTO: Autorización de
impresión definitiva

M.C. JORGE ALBERTO ACOSTA ALEJANDRO
PASANTE DEL DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
PRESENTE

En virtud de haber elaborado su trabajo de Tesis denominado:

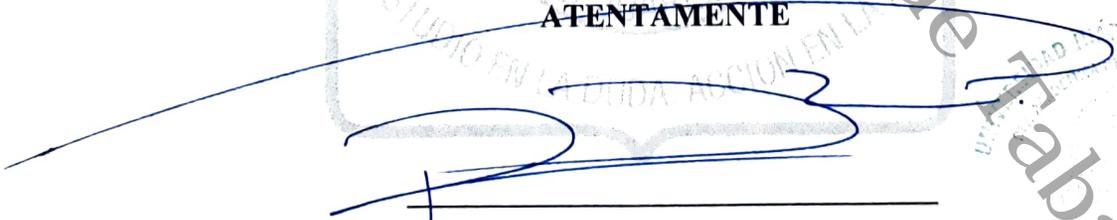
**"FOTODEGRADACIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS UTILIZANDO
NANOMATERIALES DE SiO₂-TiO₂ SENSIBILIZADO CON MOLÉCULAS ORGÁNICAS EN
UN FOTORREACTOR BASADO EN DIODOS EMISORES DE LUZ"**

Para obtener el grado de **Doctor en Ciencias en Ingeniería** y en el cual ha tenido como Director de Tesis al Dr. Rosendo López González.

Tengo a bien autorizarle la **IMPRESIÓN DEFINITIVA** de dicho trabajo, continuando con los trámites correspondientes para su examen de obtención de grado.

Sin otro particular, le envío un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE


DR. GERMÁN PÉREZ HERNÁNDEZ
DIRECTOR

c.c.p. M.C. Juan Carlos Solís Cortazar – Jefe del Área de Posgrado de la DAIA
Archivo

CARTA DE AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada **“Fotodegradación de compuestos fenólicos utilizando nanomateriales de SiO₂-TiO₂ sensibilizados con moléculas orgánicas en un reactor basado en diodos emisores de luz”**, de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa mas no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 5 días del mes de mayo del año 2022.

AUTORIZÓ



JORGE ALBERTO ACOSTA ALEJANDRO
142D20004

AGRADECIMIENTO

Al CONACYT, por el apoyo económico brindado para la realización de mi estudio de posgrado.

A mi director de tesis Dr. Rosendo López González, por la oportunidad brindada para dirigir este trabajo. Además, de su tiempo, consejos, paciencia, confianza y amistad para realizar y concluir este proyecto. Gracias.

Al comité revisor, Dr. Edgar Vicente Macias Melo, Dra. Mayra Angélica Álvarez Lemus, Dr. David Salvador García Zaleta, Dra. Cinthia García Mendoza, Dra. Dora María Frías Márquez y Dr. José Gilberto Torres Torres, por su tiempo dedicado, comentarios y sugerencias para la mejora de este trabajo.

A los técnicos MIPA. Anabel González Díaz de la UJAT-DAIA e Ing. Saúl Pérez Hernández del CICTAT-UJAT por su tiempo, apoyo y entendimiento para la caracterización de los materiales.

A todos mis compañeros de laboratorio de nanotecnología Arnold, Karina, Daniela, Aldo y en particular a Melina, Lupita y Lisbeth por su apoyo incondicional en todo momento. A todos, gracias.

DEDICATORIA

A Dios creador de todo.

A mi esposa, Verónica. El saber que te tengo a mi lado me da fortaleza para seguir adelante, te doy gracias por la paciencia, cariño y por el amor eterno que me das.

A mis hijos Jorge Eduardo, Alejandro y Gabriel, mis tesoros, fuentes de inspiración y superación.

A mi madre Miriam, por su amor, preocupación y comprensión.

A mi hermano Manuel, por su gran apoyo, motivación y enseñanza para continuar y trascender en el camino profesional y de la vida.

A mis hermanos Carlos y Antonio quienes me entendieron como hermano.

Índice

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| RESUMEN | 1 |
| ABSTRACT | 3 |
| SIMBOLOGÍA..... | 5 |
| 1 INTRODUCCIÓN | 9 |
| 2 ANTECEDENTES | 17 |
| 2.1 Contaminante orgánico..... | 17 |
| 2.2 Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) | 18 |
| 2.3 Fotocatálisis heterogénea..... | 20 |
| 2.4 Teoría de bandas..... | 21 |
| 2.5 Semiconductores..... | 23 |
| 2.6 Óxido de Titanio (TiO ₂) | 24 |
| 2.6.1 Fotocatálisis heterogénea empleando óxido de titanio (TiO ₂).... | 27 |
| 2.7 Óxido de silicio (SiO ₂) como soporte fotocatalítico y partículas core/shell | 29 |
| 2.8 Fotosensibilización | 31 |
| 2.9 Síntesis de TiO ₂ y SiO ₂ | 36 |
| 2.9.1 Método de Stöber..... | 37 |
| 2.10 Síntesis de polianilina..... | 39 |
| 2.11 Diodos Emisores de Luz..... | 40 |
| 3 OBJETIVO GENERAL | 45 |
| 3.1 Objetivos específicos..... | 45 |
| 4 METODOLOGÍA | 49 |

| | | |
|-------|-------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1 | Síntesis de materiales | 49 |
| 4.1.1 | Reactivos | 49 |
| 4.1.2 | Síntesis de SiO ₂ | 49 |
| 4.1.3 | Síntesis de SiO ₂ mesoporosa | 50 |
| 4.1.4 | Síntesis de SiO ₂ /TiO ₂ | 50 |
| 4.1.5 | Síntesis de SiO ₂ /TiO ₂ /PANI | 51 |
| 4.2 | Técnicas de caracterización | 52 |
| 4.2.1 | Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa | 52 |
| 4.2.2 | Difracción de rayos X | 54 |
| 4.2.3 | Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier | 55 |
| 4.2.4 | Microscopía electrónica de barrido | 56 |
| 4.2.5 | Microscopía electrónica de transmisión | 57 |
| 4.2.6 | Fisorción de N ₂ | 59 |
| 4.2.7 | Sistema de irradiación a escala laboratorio | 62 |
| 4.2.8 | Prueba fotocatalítica | 65 |
| 5 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 69 |
| 5.1 | Difracción de rayos X | 70 |
| 5.2 | Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier | 75 |
| 5.3 | Fisorción de N ₂ | 78 |
| 5.4 | Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa | 83 |
| 5.5 | Microscopía electrónica | 87 |
| 5.6 | Fotocatálisis | 96 |
| 6 | CONCLUSIONES | 105 |

| | | |
|-----|--------------------------------------|-----|
| 7 | RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS | 109 |
| 8 | REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 111 |
| 9 | ANEXOS..... | 131 |
| 9.1 | Sistema de irradiación | 131 |
| 9.2 | Publicación | 134 |

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Lista de Figuras

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2.1 Estructura química del fenol (C_6H_5OH)..... | 17 |
| Figura 2.2. La estructura electrónica de un sólido se caracteriza por la existencia de bandas de orbitales..... | 23 |
| Figura 2.3. Diagrama de niveles de energía, indicando las posiciones energéticas de las bandas de conducción y de valencia de varios semiconductores en medio acuoso a pH 0..... | 25 |
| Figura 2.4. Fases cristalinas del TiO_2 , a) rutilo, b) anatasa y c) broquita, Ti (blanco); O (rojo)..... | 26 |
| Figura 2.5. Esquema del proceso de oxidación fotocatalítica en partículas semiconductoras de TiO_2 | 28 |
| Figura 2.6. Grupos terminales en la superficie de la sílice: (a) Puente siloxano, (b) silanol aislado, (c) silanol vecinal, y (d) silanol geminal..... | 31 |
| Figura 2.7. Esquema de interacción del fotosensibilizador y fotocatalizador. ... | 34 |
| Figura 2.8. Esquemización de una partícula tipo core/shell fotosensibilizada . | 35 |
| Figura 2.8. Electroluminiscencia en un LED polarizado en directa..... | 42 |
| Figura 4.1. Etapas de recubrimiento partículas core/shell $SiO_2/TiO_2/PANI$ | 51 |
| Figura 4.2. Clasificación de las isotermas de adsorción según la IUPAC..... | 60 |
| Figura 4.3. Clasificación de los lazos de histéresis en las isotermas de adsorción por adsorción de nitrógeno. | 61 |
| Figura 4.4. Sistema reactor LED's, elementos en el sistema:1. LED de potencia 2. Disipador de calor, 3. Ventilador de refrigeración, 4. Fuente de voltaje sistema LED, 5. Control del LED de potencia, 6. Fuente de voltaje ventilador de refrigeración, 7. Reactor fotocatalítico..... | 63 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.5. a) Encapsulado LED de alta potencia 100W, b) espectro de emisión. | 64 |
| Figura 5.1. Difracción de rayos X de muestras de SiO ₂ , TiO ₂ , SiO ₂ /TiO ₂ , SiO ₂ /TiO ₂ /PANI a) no porosas y b) porosas..... | 71 |
| Figura 5.2. Amplificación de los difractogramas de las muestras SiO ₂ /TiO ₂ , SiO ₂ /TiO ₂ /PANI a) no porosas y b) porosas..... | 73 |
| Figura 5.3. Espectros FT-IR de las muestras SiO ₂ , SiO ₂ /TiO ₂ , SiO ₂ /TiO ₂ /PANI no porosas y porosas..... | 76 |
| Figura 5.4. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ para a) material ST600, STP80 y STP40 no porosas y b) material MS600 y MSTP80 porosas. | 79 |
| Figura 5.5 Gráficos de distribución de tamaño de poro para a) material poroso MS600 y MSTP80 calculadas a partir de datos de adsorción usando BJH y NLFDT y b) muestras no porosas utilizando NLDFT a partir de los datos de rama de desorción..... | 81 |
| Figura 5.6. Espectros UV-vis de reflectancia difusa para materiales a) SiO ₂ /TiO ₂ y SiO ₂ /TiO ₂ /PANI no porosas b) SiO ₂ /TiO ₂ y SiO ₂ /TiO ₂ /PANI porosos. | 84 |
| Figura 5.7. Espectros de Kubelka-Munk modificados de a) materiales no porosos y b) porosos. | 86 |
| Figura 5.8. Micrografía FE SEM de las partículas de SiO ₂ obtenidas por el método de Stöber (S600) b) micrografía de alta resolución..... | 87 |
| Figura 5.9. Histograma de distribución del tamaño de partículas de SiO ₂ (S600) obtenido a partir de micrografías electrónicas de transmisión. | 88 |
| Figura 5.10. Micrografía TEM de una partícula de SiO ₂ /SiO ₂ mesoporoso (MS600). | 89 |
| Figura 5.11. Micrografía TEM de las partículas de SiO ₂ porosas (MS600). | 90 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 5.12. Posible esquema simplificado de CTAB en la interfaz SiO ₂ /etanol/agua [129]. | 91 |
| Figura 5.13. Micrografía TEM de partículas esféricas de SiO ₂ /TiO ₂ . | 91 |
| Figura 5.14. Morfología granular del material SiO ₂ /TiO ₂ . | 92 |
| Figura 5.16. Esquema del mecanismo de recubrimiento del material core/shell SiO ₂ /TiO ₂ . | 94 |
| Figura 4.17. Micrografía TEM de partículas esféricas a) no porosas y b) porosas, con recubrimiento de TiO ₂ /PANI. | 95 |
| Figura 4.18. Micrografía TEM de partículas esféricas a) STP80 y b) MSTP80 mostrando con detalle el recubrimiento de polianilina. | 95 |
| Figura 5.19. Curvas de degradación del fenol por core/shell impregnados con diferentes concentraciones de polianilina, con núcleos de SiO ₂ porosos y no poroso. | 97 |
| Figura 4.20. Cinética de pseudo primer orden para la fotodegradación de fenol. | 99 |
| Figura 5.21. Representación esquemática de la transferencia del par e ⁻ /h ⁺ en el sistema SiO ₂ /TiO ₂ fotosensibilizado con PANI. | 101 |
| Figura A.1. DC-DC Step-Down XL4016. | 131 |
| Figura A.2. Disipador de calor de 20W. | 132 |
| Figura A.3. LED de 100W blanco frío. | 133 |

Lista de Tablas

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 2.1. Potenciales Redox referidos al electrodo normal de Hidrógeno..... | 19 |
| Tabla 2.2. Procesos avanzados de oxidación..... | 19 |
| Tabla 4.1. Nomenclatura de los materiales y tratamiento térmico..... | 52 |
| Tabla 5.1. Tamaño del cristalito de las muestras no porosas y porosas..... | 74 |
| Tabla 5.2. Propiedades texturales obtenidas a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N ₂ | 80 |
| Tabla 5.3. Parámetros cinéticos estimados a través de la cinética de pseudo-primer orden y del modelo Langmuir- Hinshelwood..... | 99 |

RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado la modificación superficial como alternativa para mejorar las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 utilizando un soporte de SiO_2 y un fotosensibilizador. La aportación principal de este trabajo fue la síntesis core/shell de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ y la oxidación in situ del monómero de anilina en polianilina sobre la superficie de TiO_2 , lo que da un incremento en el transporte electrónico permitiendo potenciar la actividad fotocatalítica del sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Durante el proceso de síntesis se modificó la porosidad superficial de los núcleos de SiO_2 para la posterior formación de la cubierta de óxido de titanio, la superficie resultante del material fue modificada con diferentes cantidades de un polímero conductor (polianilina) en una relación de 1:80, 1:60, 1:40 (anilina: TiO_2 , %mol). Los resultados indican una cubierta térmicamente estable de TiO_2 en la fase anatasa (DRX), la obtención de las diferentes capas de material fue confirmada por las imágenes FESEM y HRTEM, estas micrografías mostraron una alta monodispersidad en los materiales. Es claro el efecto de la metodología de síntesis en la porosidad de los núcleos, al aumentar el área específica se incrementó el número de sitios disponibles para la formación de especies reactivas para la fotodegradación. La energía de banda prohibida de los materiales de core/shell de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ fotosensibilizados, no presentan modificaciones significativas en comparación con la TiO_2 anatasa (puro), lo que indica que la fotoactividad de los materiales se produce por la conducción de electrones de las transiciones π -polaron de la polianilina conductora depositada en la superficie del TiO_2 . Para la evaluación de la actividad fotocatalítica, se empleó una LED de 100W de potencia eléctrica con espectro de radiación en el rango de los 400 a 750 nm. Los resultados de la fotodegradación indican la posibilidad de usar el sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ fotosensibilizado para la descomposición de compuestos aromáticos bajo irradiación de luz visible.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

ABSTRACT

In this work, the surface modification has been studied as alternative to improve the photocatalytic properties of TiO_2 using a SiO_2 support and a photosensitizer. The main contribution of this work was the core/shell synthesis of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ and the in situ oxidation of the monomer aniline into polyaniline over the TiO_2 surface, giving an increase in the electron transport allowing the enhancement of the photocatalytic activity of the $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ system. During the synthesis process, the surface porosity of the SiO_2 cores was modified with different amounts of a conductive polymer (polyaniline) in proportion of 1:80, 1:60, 1:40 (aniline: TiO_2 , %mol). The results indicate a thermally stable coverage of TiO_2 in the anatase phase (XRD), the extent of the coverage was confirmed by the FESEM and HRTEM images, it is clear the effect of the methodology on the porosity of the cores, with the highest porosity the more successfully covering, this also indicates an increased specific area creating more available sites for the reactive species formation for the photodegradation. The energy band gap of the covered core/shell materials do not present significant modifications compared with anatase TiO_2 (pure) indicating that the photoactivity of the materials occurs by the electron conduction by the π -polaron transitions of polyaniline deposited on the surface of TiO_2 . For the evaluation of the photocatalytic activity, LED with electrical power of 100 W in the range from 400 to 750 nm was used. The photodegradation results indicate the possibility to using photosensitized $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ system for the of aromatic compounds decompositions under visible irradiation.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

SIMBOLOGÍA

FH: Fotocatálisis heterogénea

PAO: Procesos avanzados de oxidación

DRX: Difracción de rayos X

FTIR: Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

HRTEM: Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

SEM: Microscopía electrónica de barrido

UV-Vis: Ultravioleta-visible

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

UUV: Ultravioleta de vacío

UV-VIS RD: Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa

CoB: Chip on board

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction

NLFDT: Non-Local Functional Density Theory

FHH: Frenkel Halsey-Hill

SiO₂: Óxido de silicio

TiO₂: Óxido de titanio

HO•: Radical hidroxilo

e⁻/h⁺: Par electrón/hueco

PANI: Polianilina

LED: Diodo emisor de luz

BC: Banda de condición

BV: Banda de valencia

E_g: Energía de banda prohibida

Ox: Oxidación

Red: Reducción

core/shell: Nanopartícula con núcleo esférico y cubierta nanométrica

CTAB: Bromuro de hexadeciltrimetilamonio

LUMO: Orbital molecular no ocupado de más baja energía

HOMO: Orbital molecular ocupado de más energía

ANi: Monómero de anilina

TEM: Microscopia electrónica de transmisión

TMOS: Tetrametilortosilicato

TEOS: Tetraetilortosilicato

HPC: Hidroxipropil celulosa

TBOT: Butóxido de Titanio

EtOH: Etanol

MSTP: Grupo de materiales con núcleo poroso

STP: Grupo de materiales con núcleo no poroso

Las nomenclaturas de los materiales sintetizados se ubican en la metodología de síntesis (Tabla 4.1)

CÁPITULO I

INTRODUCCIÓN

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

1 INTRODUCCIÓN

Existen diferentes tipos de contaminantes y cada uno de ellos causa efectos negativos al medio ambiente y de salud a nivel mundial. La contaminación con compuestos orgánicos tóxicos, son contaminantes por lo común provenientes de la agricultura, industrias o de zonas residenciales, sin tratamiento estos actúan directamente sobre la vida silvestre, intoxicándola a corto o largo plazo, por lo que el ser humano se puede ver afectado al utilizar o al consumir alimentos cultivados con agua contaminadas [1].

El fenol y sus derivados son considerados como los contaminantes más representativos en las aguas residuales. Se utiliza en las diferentes ramas de la industria química para la preparación de resinas sintéticas, colorantes, sustancias aromáticas, como desinfectante en productos de limpieza domésticos y la producción de herbicidas [2].

Actualmente, en México se aplican 4 grupos generales de tratamiento a las aguas contaminadas. De entre los tratamientos terciarios, existe un grupo que ha demostrado ser más eficiente que los demás cuando se trata de contaminantes orgánicos muy específicos y persistentes, como el caso de compuestos fenólicos, estos se llaman: Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) [3].

Estos procesos generan especies altamente oxidantes no selectivos primordialmente radicales hidroxilos ($\text{HO}\cdot$), es decir, es un proceso que oxida y reduce los componentes de un contaminante complejo a un compuesto más simple y menos nocivo. De la amplia variedad de procesos que se basan en la utilización y generación de radicales, la Fotocatálisis Heterogénea (FH), es una de las que presenta mayores ventajas en la completa mineralización de los contaminantes [4].

La FH implica la eliminación de moléculas orgánicas e inorgánicas provocado por la irradiación de luz sobre las partículas de un semiconductor de tipo óxido semiconductor, generando pares e^-/h^+ y especies reactivas que eliminan los compuestos contaminantes [5].

Uno de los óxidos semiconductores más utilizados en la descomposición de los contaminantes orgánicos es el óxido de titanio (TiO_2) [6–8], esto se debe, a sus adecuadas propiedades electrónicas, ópticas y su buena estabilidad química. La actividad fotocatalítica de los óxidos semiconductores y en particular del TiO_2 , dependen directamente de sus propiedades físicas, como área superficial, cristalinidad, morfología y tamaño de partícula. De igual forma, la velocidad y la eficiencia de las reacciones fotocatalítica depende de una serie de factores que regulan la cinética de la fotocatalisis, algunos de estos factores son, la transferencia de carga interfacial, la longitud de onda de radiación y el flujo radiante [9].

A pesar de las excelentes propiedades del TiO_2 , existen ciertas dificultades asociadas con las nanopartículas de TiO_2 , que hacen que las aplicaciones prácticas sean costosas y difíciles. Estas dificultades incluyen la falta de fotoactividad en la región de luz visible. Bajo luz solar y en un medio acuoso, el TiO_2 genera radicales hidroxilos y superóxido [10–12], especies que reaccionan degradando a los contaminantes [13]. Sin embargo, la energía de banda prohibida de 3.2 eV de la fase cristalina anatasa del TiO_2 , la más activa de las tres existentes, limita la actividad fotocatalítica a la región del ultravioleta, que corresponde aproximadamente al 5% del espectro electromagnético solar [14]. Por otro lado, la luz visible tiene un porcentaje mayor, cercano al 43% [14]. Sumado a esto, el TiO_2 puede presentar problemas de aglomeración de las nanopartículas, de transformación de fase, de disminución del área superficial

tras tratamiento térmico, de recombinación del par e^-/h^+ y la dificultad en la recuperación del nanomaterial de la solución acuosa de reacción.

La eficiencia fotocatalítica del TiO_2 se puede mejorar en gran medida ampliando la región de activación con el uso del espectro visible [15,16]. En general, se tienen dos posibles mecanismos para extender su rango de fotorespuesta; el dopado del semiconductor que corresponde a la creación de vacantes en la red cristalina y la fotosensibilización del semiconductor, con el anclaje en la superficie de compuestos capaces de generar cargas al absorber fotones de menor energía y transferirlos a la banda de conducción del material [17–20].

Varios polímeros conductores, han sido estudiados como fotosensibilizadores ya que han mostrado ser eficientes donadores de carga [21–23]. Recientemente, algunos estudios han informado sobre la combinación de polianilina (PANI) y TiO_2 en aplicaciones fotocatalíticas presentando mejoras en el rendimiento [24–26]. Esto tiene sentido ya que la polianilina es un polímero conductor con una alta estabilidad térmica y no es tóxico. Además, la PANI cuenta con buenas propiedades conductoras en su forma dopada con altos coeficientes de absorción en el rango de la luz visibles, alta movilidad de portadores de carga que puede actuar como un donador excelente de electrones y un buen transportador de huecos [27–30].

Como se ha mencionado, existen otros factores que pueden limitar la velocidad y eficiencia de las reacciones fotocatalíticas de los óxidos semiconductores [31]. Para resolver la mayoría de estos limitantes, las nanopartículas de TiO_2 y de otros óxidos, pueden ser utilizados como capas delgadas en la superficie de un soporte o núcleo con características térmicamente estable y de área superficial alta, como el SiO_2 , Fe_2O_3 y ZrO_2 , cuando esta capa envuelve por completo al soporte se le identifica como estructura core/shell [32,33]. El óxido de silicio (SiO_2) es uno de los mejores materiales como soporte [34–36], debido a su capacidad de

adsorción, su conocida química de superficie, bajo costo, estabilidad térmica, transparencia óptica en el espectro activo del TiO_2 y la existencia de métodos de síntesis que permiten controlar su morfología, como el método de Stöber [37,38].

Las partículas core/shell, generalmente dan como resultado nanomateriales con propiedades mejoradas. Controlando la morfología, el tamaño del material de soporte y el grosor de la capa es posible ajustar sus propiedades químicas y físicas [21,39].

Debido a la problemática en el uso del TiO_2 para la degradación de contaminantes orgánicos, en la región del visible y con el fin de aprovechar la mayor cantidad de radiación del espectro solar y el uso de fuentes de luz basados en Diodos Emisores de Luz (LED), en este trabajo de investigación, se tiene como objetivo sintetizar nanomateriales de tipo core/shell de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ fotosensibilizados con PANI y determinar su actividad fotocatalítica con luz de baja energía.

Se debe indicar que el proceso sol-gel permitirá la obtención del sistema core/shell de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, el material obtenido será fotosensibilizado con diferentes porcentajes de polianilina conductora, con la finalidad de evaluar sus propiedades fisicoquímicas y fotocatalíticas, en la degradación de fenol bajo la irradiación de luz blanca proveniente de un LED de 100W.

El trabajo de tesis está dividido en los siguientes capítulos: en el capítulo 1 corresponde a la introducción, en el capítulo 2 se presenta el marco teórico, indicando las propiedades del contaminante de estudio, en este caso del fenol, de igual manera se hace una revisión de las propiedades del SiO_2 y las características fotocatalíticas de los óxidos semiconductores, en particular del TiO_2 . Además, se hace una revisión de las propiedades de los sensibilizadores y de la polianilina. En el capítulo 3 se presenta el objetivo general y los objetivos

particulares de esta tesis. En el capítulo 4 se describe la metodología de síntesis empleada para alcanzar el objetivo de este trabajo y las técnicas de caracterización utilizadas. En el capítulo 5 se muestran los resultados obtenidos y discusión de este estudio. En el capítulo 6 se enuncian las conclusiones. Finalmente, el capítulo 7 se presenta una sección de recomendaciones y perspectivas.

México.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

*Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.*

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

2 ANTECEDENTES

2.1 Contaminante orgánico

El fenol, se trata de un compuesto orgánico aromático con un grupo hidroxilo unido directamente a un anillo bencénico (Figura 2.1). El fenol se puede obtener en una reacción entre el clorobenceno y el hidróxido de sodio, la oxidación de tolueno y la síntesis a partir de benceno y propileno. A temperatura ambiente es cristalino e incoloro, de olor característico, soluble en agua y disolventes orgánicos [40]. El fenol es un compuesto fuertemente tóxico, que se puede absorber a través de la piel provocando graves quemaduras e incluso causar la muerte. Primero, cuando se tienen contacto con el fenol, no produce sensación alguna debido a que actúa como anestésico local, cuando el organismo reacciona, la gran parte de las quemaduras ya se han causado y el producto ha sido absorbido a través de la piel [40].



Figura 2.1 Estructura química del fenol (C₆H₅OH).

Si el agua que contiene fenol es clorada, el potencial tóxico es aumentado ya que se forman nuevas especies como clorofenoles, donde los niveles permitidos en aguas potables son menores que los del fenol puesto que se degradan con menor velocidad que este [41]. Los estudios revelan que el fenol, puede inhibir el crecimiento de las células epiteliales renales y las fibras musculares, así como, sus efectos mutagénicos.

El fenol y sus derivados son introducidos en los ambientes acuosos a través de diversos efluentes; en particular, de las descargas de aguas residuales de actividades agrícolas, farmacéuticas e industriales (preparación de resinas sintéticas, colorantes, sustancias aromáticas, resinas fenólicas, explosivos, colorantes, como desinfectante en productos de limpieza domésticos y la producción de herbicidas y fungicidas) [2]. En consecuencia, la eliminación de estos contaminantes tóxicos se está convirtiendo en un problema ambiental importante [2].

2.2 Procesos Avanzados de Oxidación (PAO)

Los sistemas de tratamiento terciario que actualmente, se utilizan en las plantas de tratamiento de aguas residuales incluyen microfiltración, ultrafiltración, ósmosis inversa, adsorción con carbón activado, filtros de arena, entre otros. Sin embargo, cuando los niveles de contaminación son elevados, estos métodos de tratamiento no son suficiente para producir agua con niveles aceptables para el consumo humano. En esta etapa es pertinente la aplicación de los procesos avanzados de oxidación (PAO), los cuales son recomendados cuando los contaminantes son muy persistentes, entre los que destacan el fenol y sus derivados. Los PAO se especifican, como procesos de oxidación que implican la generación de radicales del tipo hidroxilo, en cantidades suficientes para interaccionar con los compuestos orgánicos en el medio [5,42].

De esto, el objetivo de los PAO es la degradación de las moléculas orgánicas, mediante el rompimiento de los enlaces estructurales de los compuestos contaminantes en el agua, a través de la generación de especies transitorias de elevado poder oxidante, como es el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), este ataque ocasiona la mineralización de los contaminantes orgánicos a CO_2 , H_2O , moléculas orgánicas y/o inorgánicas relativamente inofensivas, o al menos a compuestos más inocuos [43].

Los radicales OH• generados son altamente inestables debido a su elevada reactividad (su generación deberá ser *in situ*) evitando la selectividad de los agentes contaminantes.

En la Tabla 2.1, se muestra potenciales de oxidación de diversas especies, se distingue que después del flúor, el OH• es el oxidante más energético.

Tabla 2.1. Potenciales Redox referidos al electrodo normal de Hidrógeno.

| Oxidante | Potencial Redox |
|-------------------------------|-----------------|
| F ₂ | +3.03 |
| OH• | +2.80 |
| O• | +2.42 |
| O ₃ | +2.07 |
| H ₂ O ₂ | +1.78 |
| HO ₂ • | +1.70 |
| Cl ₂ | +1.36 |

Los PAO, se pueden subdividir en procesos homogéneos o heterogéneos, a su vez se da una segunda clasificación; procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos (Tabla 2.2).

Tabla 2.2. Procesos avanzados de oxidación.

| Procesos no fotoquímicos | Procesos fotoquímicos |
|----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Oxidación electroquímica | Fotólisis directa |
| Ozonización con Peróxido de Hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂) | Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV) |
| Procesos Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) y relacionados | UV/Peróxido de Hidrógeno |
| Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH ⁻) | UV/O ₃ |
| Tratamiento con haces de electrones | Foto-Fenton y relacionadas |
| Plasma no térmico | Fotocatálisis heterogénea |
| Ultrasonido | Radiólisis gamma |

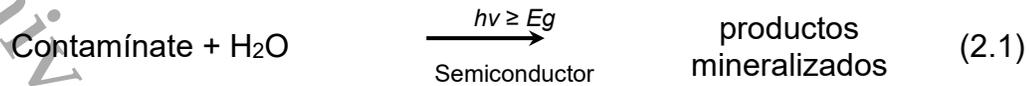
De la amplia variedad de PAO que se basan en la utilización y generación de OH• la Fotocatálisis Heterogénea (FH) con semiconductores, es la que aporta mayores ventajas debido a la mineralización completa de los contaminantes, inocuidad, los materiales semiconductores utilizados pueden ser de bajo costo, alta fotoactividad, no presentan una pérdida sustancial en su actividad fotocatalítica al ser reutilizados, la energía para la fotoexcitación del catalizador puede obtenerse a partir del sol o fuentes de luz de bajo consumo, entre otras [43,44].

2.3 Fotocatálisis heterogénea

Desde los años 70, la fotorespuesta de ciertos materiales semiconductores se ha convertido en un tema constante en las investigaciones, en especial la fotocatalisis heterogénea que ha evolucionado de una manera única. Las aplicaciones potenciales de la fotocatalisis son diversas, entre ellas se encuentran la producción de hidrógeno mediante reacción de disociación del agua, fotoelectroquímica, la fotodescomposición o fotooxidación de sustancias peligrosas, etc [45,46].

Desde el punto de vista de la fotoquímica, la fotocatalisis implica el inicio o la aceleración de reacciones redox de moléculas orgánicas e inorgánicas inducidas por la irradiación de luz ultravioleta, visible o infrarroja sobre las partículas de un semiconductor, esto es, cuando un fotocatalizador semiconductor de tipo óxido es iluminado con fotones cuya energía supera o iguala la energía del band gap, ocurre la absorción de estos fotones y por consiguiente la generación de pares electrón-hueco (e^-/h^+), que se disocian en electrones libres en la banda de conducción y en huecos en la banda de valencia, mineralizando los compuestos orgánicos [18,47].

El proceso global se puede resumir como se indica en la siguiente reacción:



donde E_g es la banda prohibida del semiconductor.

Las características más importantes de este proceso son [44]:

- La reacción se da lugar a temperatura ambiente y sin sobrepresión.
- La oxidación de los contaminantes en CO_2 y otras especies inorgánicas se completa.
- El oxígeno necesario para la reacción se puede obtener directamente de la atmósfera.
- Los catalizadores sólidos son baratos, inocuos y pueden ser reutilizados.
- Las reacciones ocurren en la interfase del material y el medio.
- La mayoría de los semiconductores poseen una gran área superficial específica.

La eficiencia y velocidad de esta reacción fotocatalítica depende de una serie de factores que regulan la cinética de la fotocatalisis tales como la concentración inicial de la sustancia contaminante, la radiación UV o visible, masa de catalizador, pH, temperatura, flujo radiante y la concentración de oxígeno [48].

2.4 Teoría de bandas

En la gran mayoría de los sólidos, a través de las interacciones electrostáticas, los átomos entre sí se unen, formando un arreglo tridimensional cristalino. Desde el punto de vista cuántico, un átomo aislado contiene electrones y estos ocupan niveles de energías en forma discretas. Cada electrón en un átomo ocupa un estado cuántico gobernado por los números cuánticos n , l , m y s . Por lo que cada

átomo que conocemos de la tabla periódica puede tener niveles y subniveles de energías ocupados por electrones. Los niveles de energías están definidos por el número cuántico n que puede tomar valores de 1, 2, 3 etc., y los subniveles correspondientes al número cuántico l asociado al momento angular que toma los valores de 0, 1, 2 y 3, denotados por s, p, d y f respectivamente [49]. Para cada uno de los subniveles s, p, d y f existen respectivamente uno, tres, cinco y siete estados de energía que corresponde al número cuántico magnético m . Debido a la interacción que tienen los electrones con el núcleo, los electrones se van acomodando en niveles con menor energía y finalmente, según el principio de exclusión de Pauli cada estado no puede ser ocupado por más de dos electrones, por lo que cada electrón además tiene asociado un espín (s).

Ahora bien, cuando estos átomos aislados se unen para formar un sólido, estos estados electrónicos atómicos se traslapan con los de los otros átomos, dando lugar a nuevos estados cuánticos muy cercanos en energía generando bandas continuas conocidas como bandas de energías (Figura 2.2). Sin embargo, así como, se generan nuevos estados permitidos virtualmente continuos para los electrones en un sólido, de igual manera se generan bandas en donde no están permitidos la presencia de electrones llamado banda prohibida o brecha de energía.

Dichas bandas de energías se pueden clasificar en dos tipos: 1) la banda de valencia (BV), la cual está ocupada por electrones de la última capa de energía de los átomos, a estos electrones se les conoce como electrones de valencia y son los causantes de los enlaces químicos. 2) la banda de conducción (BC), que consiste en una región de energía donde los electrones se encuentran libres y son causantes de las propiedades eléctricas de los materiales [30].

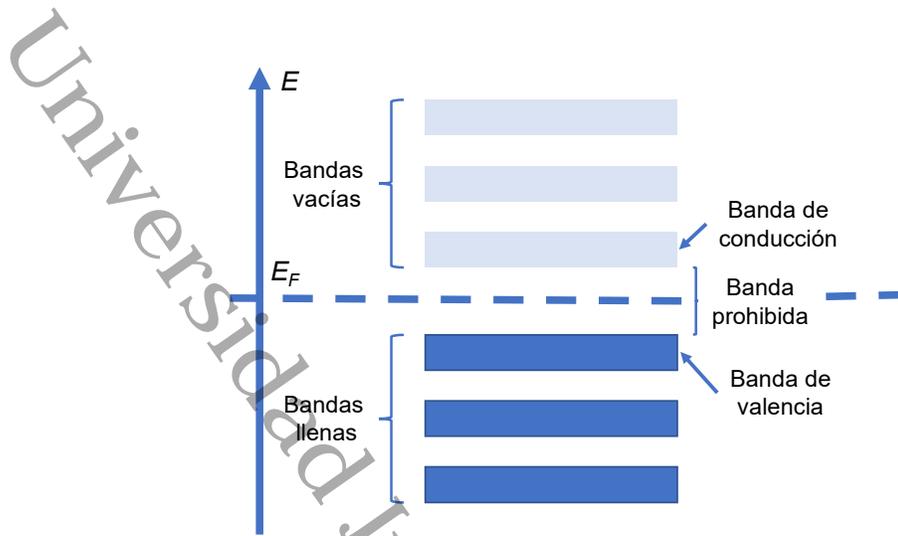


Figura 2.2. La estructura electrónica de un sólido se caracteriza por la existencia de bandas de orbitales.

2.5 Semiconductores

Cuando decimos material, en general se refiere a una sustancia o mezcla de sustancia que se mantienen juntas por medio de enlaces químicos fuertes a través de toda la muestra, estos enlaces podrían ser covalentes, iónicos o metálicos, para poder comprender sus propiedades eléctricas, mecánicas, ópticas y magnéticas, es pertinente dar una clasificación, y una de las clasificaciones que predomina en los materiales sólidos se da en función de su capacidad de conductividad eléctrica: aislantes, conductores o semiconductores [50].

En un conductor los electrones son libres de moverse de un sitio a otro, puesto que éstos son compartidos por muchos átomos y no están ligados a ninguno en particular, mientras que en un aislante, los electrones están unidos fuertemente a sus átomos de enlace mediante enlaces covalentes o iónicos y no se encuentran deslocalizados para conducir electricidad a menos que se energicen en forma cuantiosa, los semiconductores son materiales cuya conductividad eléctrica está entre los metales y aislantes.

Los semiconductores pueden dividirse en dos tipos; Semiconductores intrínsecos son semiconductores puros, cuya conductividad eléctrica se determina mediante sus propiedades conductivas inherentes. Ejemplo, el silicio (Si) y el germanio (Ge), elementos ubicados en el grupo IV A de la tabla periódica. En su estado intrínseco, el número de electrones libres en el germanio o silicio, se deben a los electrones que migraron de la banda de valencia a la banda de conducción al adquirir suficiente energía de fuentes térmicas o luminosas rompiendo los enlaces covalentes o a las impurezas que no pudieron ser eliminadas, en consecuencia, el número de electrones de conducción y el de huecos son iguales. Los semiconductores extrínsecos (compuestos), cuando se agregan impurezas a un semiconductor o átomos diferentes a los propios del material, su estructura de banda y su conductividad se modifican. El proceso de agregar impurezas es denominado dopado.

Dependiendo del tipo de impurezas que se agreguen en la estructura cristalina del semiconductor se pueden obtener dos tipos de material extrínsecos: tipo N y tipo P [30].

2.6 Óxido de Titanio (TiO₂)

El TiO₂, es uno de los semiconductores más importantes de la familia de los óxidos metálicos. Se utiliza principalmente como pigmento blanco en pinturas, plásticos, papeles, alimentos, productos farmacéuticos y como absorbente de UV en los protectores solares. Se ha investigado ampliamente debido sus propiedades, en el sector fotovoltaico y fotocátalisis. Los procesos de fotocátalisis heterogénea utilizados para la purificación de aire y agua, se han desarrollado principalmente alrededor del TiO₂, debido a las ventajas significativas presentes por este compuesto: es químicamente estable y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos, tiene elevada resistencia a la fotocorrosión,

no toxicidad, de bajo costo, abundante, y la capacidad de degradar una amplia gama de contaminantes tanto en medios gaseosos como líquidos [44,51].

Los niveles de energía de TiO_2 (BV y BC) están situados de manera adecuada en comparación con el potencial redox de muchas especies orgánicas que tienen el potencial de oxidación por arriba de la banda de valencia del TiO_2 , motivo por el cual pueden ser oxidados fotocatalíticamente por él. Algunos compuestos orgánicos logran reducirse por debajo de la banda de conducción del TiO_2 (Figura 2.3) [52].

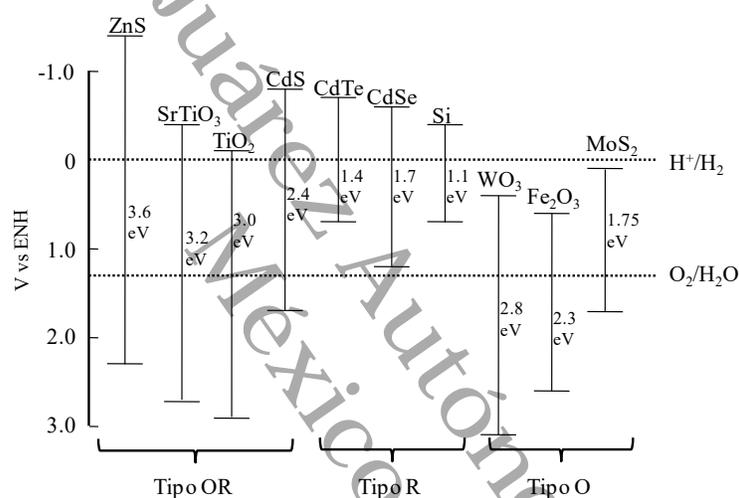


Figura 2.3. Diagrama de niveles de energía, indicando las posiciones energéticas de las bandas de conducción y de valencia de varios semiconductores en medio acuoso a pH 0.

Como la mayoría de los metales, su forma más estable es la oxidada. El TiO_2 pueden presentarse básicamente en forma amorfa o en diversos polimorfos, cada uno de ellos con estructuras electrónicas y cristalinas claramente distinguibles, el TiO_2 cristaliza de tres formas; rutilo, anatasa y broquita. Las tres se encuentran en la naturaleza siendo el rutilo la más abundante y en la que el titanio está coordinado octaédricamente (Figura 2.4) [53].

Las dos primeras estructuras cuentan con actividad fotocatalítica, de las dos la anatasa es la que por lo general proporciona mejor rendimiento. Las diferentes redes cristalinas dan distintas densidades y estructuras de bandas electrónicas, para la anatasa su banda prohibida es de 3.2 eV y para el rutilo de 3.0 eV [54].

Con estos niveles de energía prohibida la región de absorción de las fases anatasa y rutilo de materiales con elevada cristalinidad corresponde a longitudes de onda de 384 y 410 nm, respectivamente. El rutilo (Figura 2.4a) y la anatasa (Figura 2.4b) están formadas por cadenas de octaedros TiO_6 , sus diferencias estructurales radican ambas estructuras en la distorsión y la manera de unión de las cadenas, para el rutilo, cada octaedro está en contacto con otros diez vecinos, mientras que en la anatasa cada octaedro conecta con otros ocho vecinos. Dada estas diferencias estructurales, su densidad y bandas de energía son diferentes.

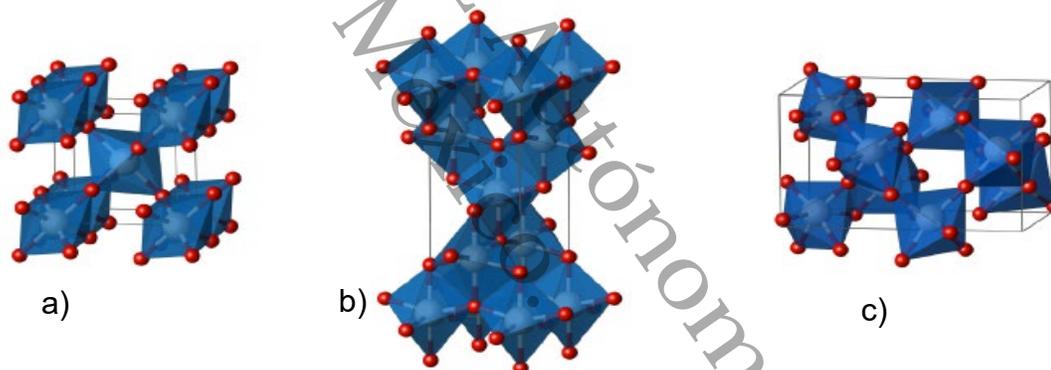


Figura 2.4. Fases cristalinas del TiO_2 , a) rutilo, b) anatasa y c) broquita, Ti (blanco); O (rojo).

En la estructura de TiO_2 consiguen existir vacantes de oxígeno, que son compensadas mediante la existencia de iones Ti^{+3} , actuando como donadores de electrones, de modo que el TiO_2 se comporte como un semiconductor tipo N. Como se pudo observar en la Figura 2.3, el TiO_2 , presenta una elevada banda de energía (band gap) o diferencia energética entre sus bandas de valencia y de conducción que representa una mayor estabilidad, ya que tienden a fotocorroerse

menos que semiconductores con menor banda. Sin embargo, esta característica impide que el espectro solar se pueda usar de manera eficiente, utilizando solo aproximadamente un 5% del espectro, ubicándose en la región ultravioleta. La fotorrespuesta de los nanomateriales se puede mejorar mediante dos mecanismos posibles: Dopando el semiconductor, que consiste en introducir impurezas (dopantes), si fuera el caso de impurezas de óxidos metálicos, se crearían vacantes en la red cristalina, y la fotosensibilización del semiconductor con moléculas que absorban energía en el espectro visible, lleguen a excitarse, y entonces pasen esta energía al semiconductor y lo active [55,56].

2.6.1 Fotocatálisis heterogénea empleando óxido de titanio (TiO₂)

En la actualidad, existen diferentes teorías acerca de la ruta de fotooxidación, la cual puede llevarse a cabo por medio de un ataque directo de los huecos o la generación de radicales hidroxilos en presencia de agua. De cualquier forma, la ruta oxidativa lleva, en la mayoría de los casos, a la completa mineralización del contaminante.

La etapa inicial del proceso consiste en la fotogeneración de pares electrón-hueco en las partículas de TiO₂ (reacción 2.2). Cuando un fotón de luz de energía ($h\nu$) igual o superior a la E_g , incide sobre una partícula de TiO₂, provoca la promoción de un electrón (e^-) de la banda de valencia hacia la banda de conducción, generando un hueco (h^+) en la primera (BV) (Figura 2.5b).



Los electrones deslocalizados o aquellos que migraron a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del TiO₂ (Figura 2.5a). De igual forma, hay un desplazamiento de los lugares vacíos denominados huecos que han quedado en la banda de valencia.

De acuerdo con la Figura 2.5, los electrones y los huecos generados por los fotones incidentes pueden seguir diferentes caminos. La ruta deseable, es que el par electrón-hueco puede migrar hacia la superficie de TiO_2 e involucrarse en una reacción electrónica con las especies adsorbidas en la superficie de la partícula, ya sean especies orgánicas o inorgánicas (reacción 2.3 y 2.4, eventos C1 y C2 ver Figura 2.5). Aquellos electrones y huecos que no logren reaccionar seguirán un proceso de recombinación, esto puede ocurrir tanto en la superficie como en el interior de la partícula expresado en la reacción 2.5 (eventos B y A1, A2 ver Figura 2.5) [54].

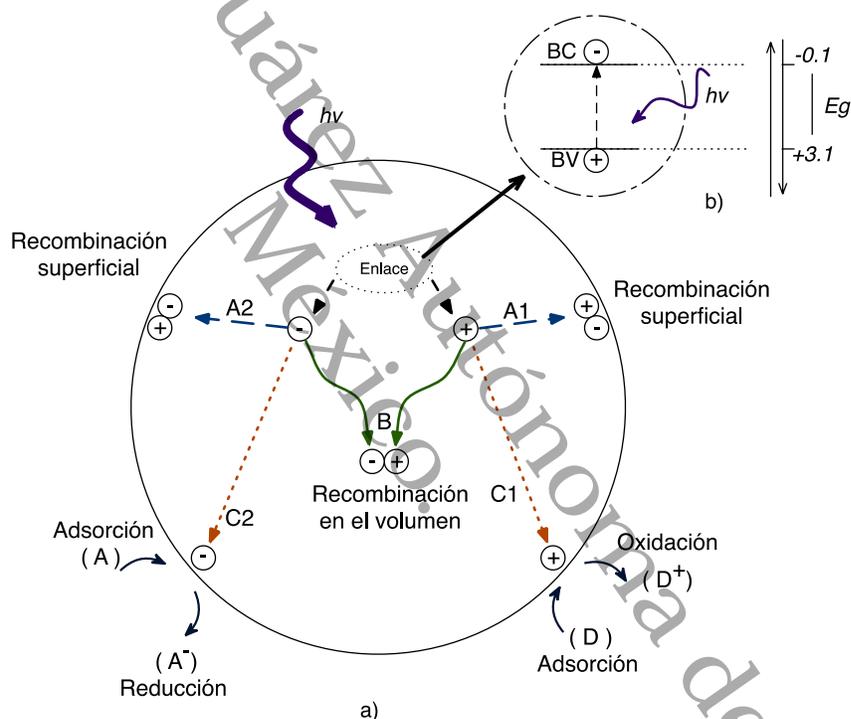


Figura 2.5. Esquema del proceso de oxidación fotocatalítica en partículas semiconductoras de TiO_2 .

Para evitar la recombinación de los pares electrón-hueco generados, se necesita que la especie A y D se encuentren adsorbidos en la superficie, antes de iniciar con la irradiación del fotocatalizador. Si el medio contiene agua, tendrán la capacidad oxido-reductora, éste actuará como donante y aceptor de electrones,

de manera que para una superficie de TiO₂ hidratada e hidroxilada, los huecos retenidos generarán radicales OH• enlazados en la superficie.

En las reacciones fotocatalíticas, una recombinación de los pares es perjudicial para la eficiencia del proceso, ya que reduce el número de pares electrón-hueco que pueden ser transferidos a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor [54].



En una fase líquida y con oxígeno disuelto, el agua interviene como elemento reductor, donando electrones y así las reacciones 2.3 y 2.4 se transforman respectivamente en las reacciones 2.6 y 2.7. Sin la existencia de agua y oxígeno no se realiza degradación alguna.



Si en la solución de reacción contienen iones metálicos, los electrones pueden reducirlos a un estado de oxidación más bajo o precipitarlos como metales sobre el semiconductor [57,58].

2.7 Óxido de silicio (SiO₂) como soporte fotocatalítico y partículas core/shell

Diferentes estrategias se han desarrollado en los últimos años con el objetivo de mejorar las propiedades fotocatalíticas del TiO₂, todas ellas basadas en la incorporación de nuevas especies a la composición del TiO₂. Hay barreras generalizadas que limitan el uso práctico del TiO₂; el reducido tamaño de

partícula que hace la separación y recuperación del fotocatalizador una tarea difícil, la muy limitada fotorespuesta a la luz visible y el área superficial. Para resolver algunas de estas limitantes, una alternativa es el revestimiento o deposición del TiO_2 sobre la superficie de núcleos esféricos térmicamente estables, con alta área superficial específica y de bajo costo como el Fe_2O_3 o SiO_2 [59,60].

Por sus propiedades el óxido de silicio (SiO_2), cae en la categoría de material aislante, aun así, la actividad fotocatalítica de TiO_2 es mejorada cuando se dispone con el SiO_2 . El SiO_2 , ha mostrado ser uno de los mejores soportes, debido a su bajo costo, alta estabilidad mecánica y térmica, su capacidad de adsorción y su bien conocida química de superficie [59].

El SiO_2 es un polímero inorgánico compuesto por tetraedros SiO_4 interconectados. En la superficie de la sílice existen distintos grupos terminales, ya sean grupos o puentes siloxanos (Si-O-Si) con el oxígeno en la superficie o grupos silanoles (Si-OH). Estos últimos pueden ser divididos en grupos silanoles aislados (o libres), donde el Silicio terminal se encuentra unido al bulk de la partícula mediante 3 enlaces; grupos silanoles vecinales, donde 2 grupos se encuentran lo suficientemente cercanos, para formar un puente de Hidrógeno; y los grupos silanoles geminales, donde existen 2 grupos OH terminales unidos al mismo átomo de Silicio (Figura 2.6) [61,62].

Debido a la naturaleza de los grupos terminales, la superficie de la sílice es polar y altamente higroscópica, es decir, que atrae y absorbe vapor de agua en su superficie.

Las estructuras de core/shell han recibido una atención considerable en los últimos años debido a la gran versatilidad que ofrecen las funcionalidades combinadas de núcleos y cubierta [63]. La configuración core/shell permite tener

como resultados materiales con propiedades mejoradas, estas propiedades tanto físicas como químicas pueden ser ajustadas mediante el control del tamaño, la composición y el espesor tanto del núcleo como del recubrimiento, Otra ventaja es la reducción de costo en la preparación del fotocatalizador. Dado que los efectos fotocatalíticos descritos están relacionados principalmente con la superficie del catalizador [64,65].

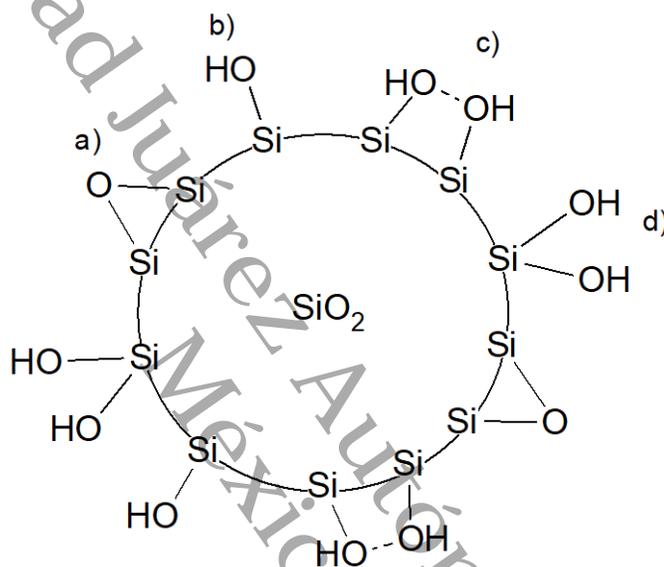


Figura 2.6. Grupos terminales en la superficie de la sílice: (a) Puente siloxano, (b) silanol aislado, (c) silanol vecinal, y (d) silanol geminal.

2.8 Fotosensibilización

La fotorespuesta del catalizador puede ser mejorada mediante dos posibles mecanismos, el dopado del semiconductor y la fotosensibilización [66,67].

El dopaje tiene un efecto importante sobre la estructura de banda y los estados de adsorción de los semiconductores, el dopaje es la introducción deliberada de impurezas en la estructura del semiconductor permitiendo aumentar la respuesta espectral, promover la separación y transporte de carga [8].

La estructura química puede ser alterada con el dopado del semiconductor, ya sea que el dopante corresponda a metales o no metales, es deseable mantener la integridad de la estructura cristalina del material fotocatalítico sin dopar, pero mejorando sus propiedades electrónicas [56,68,69].

En el caso del TiO_2 , el dopaje se puede lograr reemplazando el catión Ti^{4+} o el anión O^{2-} . Los dopantes catiónicos son típicamente metales, mientras que los dopantes aniónicos son no metales. Dado que el borde inferior de la banda de conducción está formado por bandas de Ti^{4+} 3d, se espera que la sustitución de Ti^{4+} por un catión diferente afecte en gran medida la estructura de la banda de conducción. El borde superior de la banda de valencia consta de bandas de O^{2-} 2p que serían reemplazados por un anión afectado la energía de la banda de valencia [66].

Los dopantes metálicos más utilizados son del grupo V, Cu, Cr, Mn, Co, Ni y Nb en cuanto a los no metales, se han empleado N, C, B, P y F, principalmente sobre el TiO_2 . [70,71]

Cuando una mezcla de reacción se expone a la luz a la cual los reactivos no son sensibles, no se produce reacción alguna. Pero es posible introducir en la mezcla de reacción moléculas o átomos que absorban luz, lleguen a excitarse, y entonces pasen esta energía a uno de los reactivos y lo activen. Tal sustancia se denomina fotosensibilizador, mientras que la reacción resultante se dice que ha sido fotosensibilizada [72,73].

El anclaje sobre la superficie del TiO_2 de compuestos fotoactivos en el rango visible ha permitido extender la respuesta del fotocatalizador a mayores longitudes de onda [74–76]. Estos compuestos, llamados fotosensibilizadores, se excitan al ser iluminados con determinada longitud de onda y en su proceso de

relajación pueden transferir energía o electrones a las especies químicas circundantes [77,78].

Esto es (Figura 2.7), cuando se ilumina la molécula sensible, ésta se excita. Promoviendo electrones desde el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) al orbital molecular desocupado más bajo (LUMO), el electrón excitado será inyectado a la banda de conducción del semiconductor difundándose. Existen tres pre-requisitos necesarios para considerar que una molécula es eficaz como fotosensibilizadora al visible.

La molécula debe poseer grupos de anclaje adecuados, para fijarse en la superficie del semiconductor y asegurar un acoplamiento electrónico íntimo entre el estado excitado del fotosensibilizador y los estados de la banda de conducción del semiconductor. La absorción del fotosensibilizador debe solapar con el espectro de emisión solar (o de la fuente de radiación), para permitir un máximo poder de conversión. El estado excitado debe poseer suficiente energía como para que sea termodinámicamente favorable la inyección electrónica hacia la banda de conducción. Las formas reducida u oxidada del fotosensibilizador deben ser bastante estables, es decir, su oxidación y/o reducción deben ser suficientemente reversibles [67].

La sensibilización al visible se consigue, normalmente, empleando complejos con metales de transición o colorantes orgánicos, los cuales normalmente se enlazan al semiconductor mediante grupos funcionales. En los últimos años se han realizado investigaciones enfocadas en el estudio de polímeros conductores como fotosensibilizadores [72,79,80].

En particular, se han presentado estudios sobre la combinación del TiO_2 con polímeros conductores capaces de conducir corriente eléctrica, entre los que se encuentran el poliatiofeno, polipirrol (PPy) y polianilina (PANI), en el caso de la

polianilina es un polímero conductor con alta estabilidad, no tóxico, su método de obtención puede llegar a ser simple y barato, notable estabilidad térmica y ambiental [67,81,82]. Además, la PANI tiene altos coeficientes de absorción en el rango de la luz visible, alta movilidad de portadores de carga que puede actuar como un donador excelente de electrones, posibilitando la polianilina [17] para frenar la recombinación de los pares electrones-huecos y mejorar la eficiencia de separación de carga del nanomaterial [83].

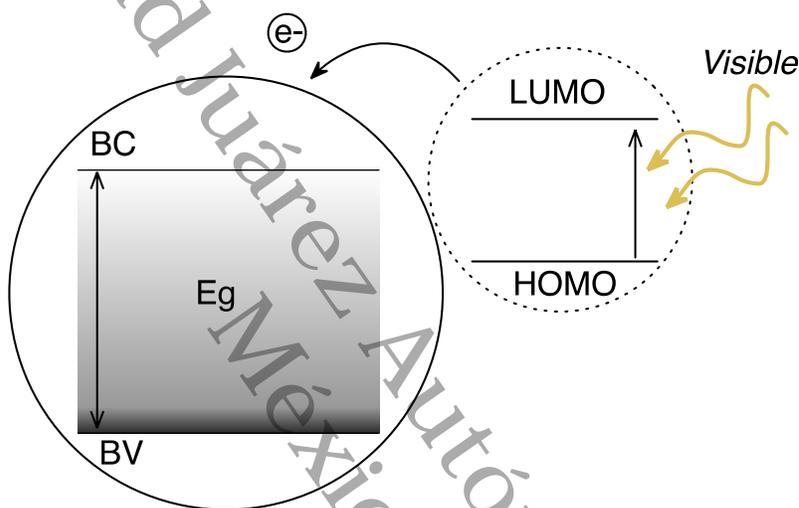


Figura 2.7. Esquema de interacción del fotosensibilizador y fotocatalizador.

Deng y colaboradores [84], propuso una metodología a partir del método sol-gel e impresión molecular para la obtención de partículas de polipirrol /TiO₂, estudiando su estructura y actividad fotocatalítica. Las investigaciones del poliatiofeno se han dirigido principalmente a aplicaciones fotovoltaicas como la desarrollada por Shengli y colaboradores, desarrollando poliatiofeno carboxilado como fotosensibilizador y conductor de huecos, describiendo su uso en dispositivos multicapa mejorando la eficiencia de conversión de energía hasta de un 0.25% [85].

Xi Chen y colaboradores [68] sintetizaron cinturones de PANI mediante un método de oxidación química *in situ* del monómero de anilina sobre fibras de TiO_2 , reportando las mejoras en la actividad fotocatalítica y rendimiento cíclico comparadas con el TiO_2 comercial. Zhang [86] sintetizó compuestos con diferentes relaciones de PANI y TiO_2 comercial, estudiando la pérdida de PANI depositada en la superficie del TiO_2 en función del tiempo de irradiación.

Para este trabajo de tesis se disponen materiales de TiO_2 soportados en dos tipos de núcleos esféricos de sílice no poroso y porosos monodispersos y fotosensibilizados con polianilina. Como se ha mencionado en los apartados anteriores la finalidad de utilizar soportes en especial de sílice es el de poder aumentar el área superficial y con ellos los sitios de contacto entre el fotocatalizador y contaminante, el fotosensibilizador permitirá al catalizador extender la respuesta a mayores longitudes de onda (Figura 2.8).



Figura 2.8. Esquematización de una partícula tipo core/shell fotosensibilizada.

2.9 Síntesis de TiO_2 y SiO_2

Los nanomateriales se pueden obtener de varias maneras, los métodos de síntesis más comunes son síntesis hidrotérmica, síntesis de microondas, deposición electroquímica, precipitación y sol-gel, particularmente el SiO_2 y TiO_2 han sido obtenidos por este último método.

El proceso sol-gel es un método de síntesis química húmeda que permite sintetizar materiales catalíticos partiendo de una suspensión coloidal llamada sol, obtenida a partir de una solución líquida con precursores organometálicos o inorgánicos. Los precursores típicos para la obtención del SiO_2 y TiO_2 son los alcóxidos metálicos que sufren diversas formas de reacciones de hidrólisis y policondensación [87].

Un sol es una suspensión de partículas sólidas cuyos tamaños se pueden encontrar entre 1 nm y 1 μm . El material obtenido puede presentar una estructura amorfa o cristalina, la estabilidad de la suspensión se debe a la fuerza repulsiva de Van der Waals y Coulomb. La condensación de las partículas en una red tridimensional produce un material viscoso llamado gel que encierra moléculas de solvente. La transición a una fase sólida se obtiene mediante la eliminación del disolvente en un proceso de secado. Si el gel se seca por evaporación a presión ambiente, el proceso se acompaña de una contracción significativa y se forma un xerogel [37].

El proceso sol-gel está influenciado por muchos parámetros importantes, como el tipo de precursor, el tipo de solvente, el pH, la cantidad de solvente, la concentración del precursor, la temperatura y tiempo de reacción [88]. Considerando el tipo de disolvente, es posible distinguir entre procesos de sol gel acuosos y no acuosos. En la vía acuosa, un precursor reacciona con el agua que tiene la doble función de ligando y disolvente. Las rutas no acuosas se basan en

la reacción de los diversos precursores con alcoholes, éteres, esteres y alcóxidos, en ausencia de agua. Un problema fundamental de la técnica de sol-gel acuoso es que los precipitados tal como se sintetizan son generalmente amorfos [89,90].

Las ventajas del proceso sol gel es la obtención de materiales con alta pureza, potencial para alcanzar altos niveles de homogeneidad en geles coloidales, grandes áreas superficiales, se puede controlar morfología y tamaño de partícula, mayor estabilidad térmica, distribución de tamaño de poro controlado y bien definido, facilidad en la adición/substitución de elementos en la red de los materiales, un excelente grado de hidroxilación del material con OH- estables a temperaturas mayores a 1000°C. Permite el diseño de las propiedades estructurales, texturales, ópticas, etc [91].

2.9.1 Método de Stöber

En los últimos años ha aumentado el interés en las nanopartículas de SiO₂ debido a sus propiedades (estabilidad térmica, área superficial, química de superficie), sus aplicaciones son diversas, como matrices sólidas e inertes para la inmovilización de moléculas, o en la catálisis y fotocatalisis para la inmovilización de óxidos metálicos [92]. El tamaño, la uniformidad, así como, la monodispersidad tiene una gran influencia en la eficiencia de las aplicaciones, se han desarrollado un conjunto de métodos de síntesis para la obtención partículas SiO₂ que cumplen con estas características [93].

La síntesis por microemulsiones ha sido una de ellas, este método funciona bien para partículas que tienen un tamaño de 30 a 60 nm, produciendo esferas de SiO₂ con elevada monodispersidad. Sin embargo, requiere grandes cantidades de tensioactivos (varias veces mayor que el peso de la sílice), además, requiere un proceso de lavado exhaustivo para eliminar el tensioactivo, que puede llegar

a bloquear los sitios activos en las superficies de la partícula, aunado a la toxicidad del tensioactivo [94].

Guo, Jianjun y coladores [95], reportaron la síntesis de pequeñas partículas de sílice monodispersa, a través de la hidrólisis de silicio elemental finamente dividido en una solución de amoníaco, con rangos de temperaturas de 20 a 90°C, la desventaja notable de este método es que antes de la reacción, el silicio elemental debe activarse mediante lavados con ácido fluorhídrico, agua pura, alcohol y éter.

El proceso de Stöber se considera la ruta más accesible y con elevada efectividad para sintetizar esferas de sílice monodispersas, es un método de química suave que ha sido desarrollado desde los años 60, los reactivos son estándar y las condiciones de reacción son controlables.

Esta síntesis se basa en reacciones de hidrólisis-condensación del tetraetilortosilicato (TEOS) o el tetrametilortosilicato (TMOS), catalizadas por hidróxido de amonio, obteniendo partículas de sílice de diferentes tamaños que van desde 50 nm a 1 μm , con una estrecha distribución de tamaño. El tamaño de las partículas depende del tipo de alcóxido de silicio utilizado y alcohol, entre otros factores. Según los resultados de Stöber, las partículas preparadas en soluciones de metanol son las más pequeñas, mientras que el tamaño de las partículas incrementa al aumentar la longitud de la cadena del alcohol [96]. La distribución del tamaño de partícula también se vuelve más amplia cuando se utilizan como disolventes alcoholes de cadena más larga. Este método fue mejorado posteriormente por diferentes investigadores que han descrito que la forma y el tamaño de las partículas de sílice también se pueden adaptar controlando los parámetros de reacción, como el tiempo, la temperatura y la concentración de disolvente [92].

Los materiales mesoporosos, son materiales nanoestructurados que poseen áreas de superficie específicas altas, grandes volúmenes de poros, y una rica química de superficie. Estos materiales son muy prometedores debido a una amplia variedad de aplicaciones, incluida la administración de fármacos, tratamiento de aguas, separación de proteínas y fotocatalisis [97].

La incorporación de la porosidad en la superficie de la SiO_2 se ha estudiado mediante la creación de poros de mesoescala, con el uso de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) [98] como tensioactivo catiónico estructurante y TEOS como la fuente de SiO_2 .

Recientemente, Yu et al. informaron por primera vez la síntesis de partículas de sílice esféricas monodispersas con núcleo sólido y cubierta mesoporosa que presentan canales mesoporosos perpendiculares a la superficie del núcleo mediante la adopción de partículas de sílice como componente del núcleo y CTAB como componente director de estructura.

El procedimiento ha demostrado ser un método rentable y conveniente para la preparación de esferas de SiO_2 con estructuras mesoporosas, dispersas y espesores de cubierta en el rango de 25 a 90 nm [99].

2.10 Síntesis de polianilina

Existen diferentes métodos para la obtención de polianilina (PANI), como la polimerización en plasma de fase gaseosa, polimerización por depósito en fase vapor sobre cuarzo, polimerización por emulsión, electroquímica, etc. El método de síntesis química es una de las más utilizadas, ya que permite obtener grandes cantidades de polímero, y la síntesis electroquímica, en la cual se obtiene el polímero con niveles mayores de pureza. En este trabajo se realizará la síntesis química.

La síntesis química de la PANI es una polimerización mediante la oxidación del monómero de anilina. En ella, se adiciona una especie oxidante a una disolución acuosa de anilina, siendo comúnmente usado el persulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, el tricloruro férrico (FeCl_3) , o el dicromato potásico $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$. La cantidad añadida del oxidante suele ser estequiométrica con respecto a la cantidad de anilina, con ello se minimizarían los efectos de sobreoxidación del polímero. Esta disolución se añade a un reactor que se encuentra a temperatura ambiente y en constante agitación. La temperatura de reacción es importante para el peso molecular y linealidad del polímero obtenido, sugiriendo temperaturas cercanas a los 0°C para la obtención de PANI de mejor calidad.

Uno de los mecanismos propuestos para la polimerización oxidativa de la polianilina es, la iniciación de la formación de los cationes radicales de anilina, que son los que se irán acoplando para formar los dímeros de anilina. La unidad que se forma se oxida, pudiendo reaccionar con otras unidades oxidadas, y de esta forma, el polímero va creciendo hasta finalmente obtener la polianilina [25,100,101].

2.11 Diodos Emisores de Luz

La mayoría de los estudios fotocatalíticos se han desarrollado con luz artificial proporcionada por lámparas de vapor de mercurio (ya sea de baja, media, o alta presión) o lámparas de Xenón. Uno de los principales inconvenientes de estas lámparas es el consumo relativamente alto, la baja eficiencia de conversión de energía en luz, requieren refrigeración y la toxicidad de sus componentes [102].

Los diodos emisores de luz (LED: light emitting diode) son dispositivos semiconductores que proporcionan una alternativa viable a las fuentes de luz tradicionales debido a su alta eficiencia energética (energía en luz), estabilidad, durabilidad, tamaño compacto, funciona en corriente continua y libre de

contaminantes como el mercurio. Los LED's pueden emitir luz de diferente longitud de ondas dependiendo de las condiciones y la composición de los diferentes materiales semiconductores utilizados en su fabricación.

Las características de los LED permiten el ajuste de la intensidad de luz y el control de la composición espectral que son incomparables con las fuentes de luz convencionales, abriendo nuevas posibilidades para la degradación fotocatalítica con menores consumos de energía, junto con una mayor libertad para el diseño de diversas estructuras de reactores fotocatalíticos.

Un diodo emisor de luz es un componente semiconductor capaz de emitir luz visible, infrarroja y ultravioleta cuando es polarizado de manera apropiada. El LED se puede considerar de manera general como una unión p-n, los semiconductores más utilizados para su fabricación son Arseniuro de Galio (GaAs), Fosforo de Galio (GaP) y Arseniuro de Galio-Aluminio (GaAsAl), donde sus elementos pertenecen al grupo III y V de la tabla periódica [103].

Cuando el LED es polarizado de manera directa, los electrones atraviesan la unión p-n desde el material tipo n y se recombina con huecos en el material tipo p. Estos electrones libres están en la banda de conducción y a una energía más alta que los huecos en la banda de valencia. Cuando sucede la recombinación, los electrones recombinantes liberan energía en la forma de fotones. Una gran área expuesta en una capa del material semiconductor permite que los fotones sean emitidos como luz [103]. Este proceso, se denomina electroluminiscencia, se ilustra en la Figura 2.8. Agregar varias impurezas durante el proceso de dopado permite establecer la longitud de onda de la luz emitida. La longitud de onda determina el color de la luz visible o la posición dentro del espectro electromagnético.

El semiconductor Arseniuro de Galio se utilizó en los primeros LEDs emitiendo radiación en la región infrarroja. Para emitir luz roja se utiliza Fosforo Arseniuro de Galio (GaAsP) sobre un sustrato de GaAs. La eficiencia se incrementó con el uso de un sustrato de Fosforo de Galio y se obtuvieron LED de luz roja más brillantes y también LED de luz naranja. Utilizando GaP como emisor de luz para obtener luz verde pálida. Con el uso de una porción de material rojo y una verde, los LED fueron capaces de producir luz amarilla. Los primeros LED rojos, amarillos y verdes súper brillantes se produjeron utilizando Fosforo Arseniuro de Galio-Aluminio.

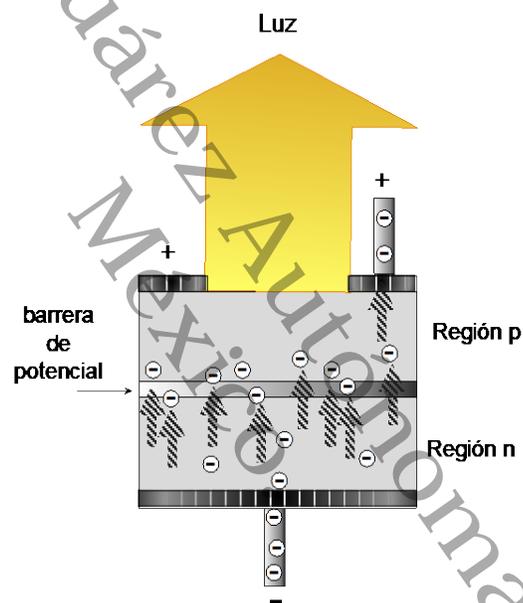


Figura 2.8. Electroluminiscencia en un LED polarizado en directa.

CAPÍTULO III

OBJETIVOS

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

3 OBJETIVO GENERAL

Determinar la actividad fotocatalítica de nanomateriales core/shell de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ fotosensibilizados con PANI, empleando un reactor basado en diodos emisores de luz.

3.1 Objetivos específicos

1. Optimizar la síntesis de las nanopartículas core/shell fotosensibilizadas con polianilina, para ser activadas con radiación de baja energía emitida por LEDs en la región visible.
2. Evaluar el efecto de los parámetros de síntesis empleados en las propiedades estructurales, espectroscópicas y morfológicas de los nanomateriales core/shell de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ fotosensibilizadas.
3. Evaluar la actividad fotocatalítica de los nanomateriales mediante la fotodegradación del fenol empleando LEDs como fuente de energía.
4. Evaluar la cinética de degradación del fenol mediante la determinación del modelo cinético de mejor ajuste.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CAPÍTULO IV

METODOLOGÍA

*Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.*

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

4 METODOLOGÍA

4.1 Síntesis de materiales

La preparación de las partículas $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{PANI}$ se puede dividir en tres pasos principales:

1. La síntesis de los núcleos de SiO_2 .
 - a. Subcapa de SiO_2 poroso.
2. El recubrimiento de los núcleos por el TiO_2 .
3. La impregnación del material core/shell de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ con polianilina.

Un esquema del proceso se muestra en la Figura 4.1.

4.1.1 Reactivos

El monómero de anilina (ANi) (Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$) fue destilado para mejorar la pureza, todos los reactivos restantes se usaron como fueron adquiridos. Persulfato de Amonio (APS) (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$), Ácido Clorhídrico (reactivos CIVEQ, 36.5 – 38 %), Tetraetilortosilicato (TEOS) (Aldrich, 98%), Hidróxido de Amonio (reactivos CIVEQ, 28 - 30 %) Etanol (reactivos MEYER, 96%), Butóxido de Titanio (TBOT)(Aldrich, 97%), Etanol Absoluto (reactivos MEYER, $\geq 99.5\%$) e Hidroxipropil celulosa (HPC)(Sigma-Aldrich, 99%, $M_w \approx 100000$). Para todos los lavados se usó agua desionizada.

4.1.2 Síntesis de SiO_2

Las esferas de SiO_2 , fueron preparadas por el método de Stöber modificado [92,104]. En un matraz redondo de tres bocas se agregaron 672 mL de EtOH y 50 mL de NH_4OH , se controló la temperatura a 40°C y agitación de 700 rpm, trascurridos 30 min de agitación se incorporaron 33.6 mL de TEOS. La solución

se dejó reaccionar durante 60 min, el material obtenido fue recuperado por centrifugado a 4000 rpm y lavado en tres ocasiones con 50mL de EtOH y H₂O, en el proceso de lavado el material fue dispersado por ultrasonido. Finalmente fue secado durante 24 horas a 70°C, a este material se le dio la etiqueta S600.

4.1.3 Síntesis de SiO₂ mesoporosa

En un matraz de 1 L se incorporaron 2g de SiO₂ sintetizados por el método de Stöber y 3.2g de CTAB [99,105], junto con 600 mL de agua desionizada y 252 mL de etanol, todo esto se agitó por 60 min a 700 rpm, hasta dispersar y homogenizar la solución, luego de este tiempo se agregó 9 mL de NH₄OH y se dejó agitando por 30 min más, por último, se agregó 5.72 mL de TEOS. Esta solución se dejó reaccionar por 12 horas. El material se recuperó por centrifugación 4000 rpm y se secó por 24 horas a 70°C. Por último, se calcinó a 600°C durante 4 horas, obteniendo de esta forma las esferas de SiO₂ mesoporosas, etiquetado como MS600.

4.1.4 Síntesis de SiO₂/TiO₂

El procedimiento de recubrimiento se realizó dispersando 1 g de SiO₂ (S600 y MS600) en 100 mL de EtOH por ultrasonido durante 30 minutos. Se disolvió 0.3 g de HPC en 50 mL de EtOH y se incorporó a la solución anterior, esta solución se dejó en agitación por 60 min a 700 rpm. 4 mL de TBOT se disolvieron en 60 mL de EtOH y se agregó por goteo a la solución de EtOH, HPC y SiO₂. Incorporado el Butóxido de Titanio, se controló la temperatura a 80°C con recirculación y agitación de 700 rpm [106].

El material obtenido fue lavado en tres ocasiones con 50mL EtOH y secado por 24 horas a 70°C, se aplicó tratamiento térmico por 4 horas a 600°C. El procedimiento anterior fue aplicado a las esferas no porosas como las porosas.

El material fue marcado de la siguiente forma MST600 para el poroso y ST600 para las no porosas.

4.1.5 Síntesis de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{PANI}$

Se usaron tres relaciones molares de anilina y TiO_2 (1:80, 1:60 y 1:40) para fotosensibilizar a los dos materiales (MST600 y ST600) según la siguiente metodología de síntesis oxidativa. Se dispersó 1 g del material $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ en 60 mL de HCl a 1M por ultrasonido junto con la anilina (0.014 mL) por 30 min, transcurrido ese tiempo, se adicionó gota a gota una solución acuosa de 0.035 g de APS disuelto en 30 mL de HCl a 1M. El material fue recuperado por precipitación y lavado en 3 ocasiones con 50mL de HCl a 1M y agua. La asignación de las etiquetas se basó en la relación molar entre anilina y TiO_2 considerando como ejemplo el material poroso MSTP80 con relación 80:1 de TiO_2 :anilina y el material no poroso como STP80.



Figura 4.1. Etapas de recubrimiento partículas core/shell $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{PANI}$.

En la Tabla 4.1, se presentan los diferentes materiales obtenidos, y sus etapas intermedias, así como, su correspondiente nomenclatura para su identificación en los resultados del trabajo de investigación.

Tabla 4.1. Nomenclatura de los materiales y tratamiento térmico.

| Material | T calcinación | Contenido anilina:TiO ₂ | Nomenclatura |
|------------------------------------------------------------|---------------|------------------------------------|---------------|
| SiO ₂ | Sin calcinar | 0 | S600 |
| SiO ₂ /SiO ₂ | 600°C | 0 | MS600 |
| SiO ₂ /TiO ₂ | 600°C | 0 | ST600 |
| SiO ₂ /SiO ₂ /TiO ₂ | 600°C | 0 | MST600 |
| SiO ₂ /TiO ₂ /PANI | Sin calcinar | 1:80 | STP80 |
| | | 1:60 | STP60 |
| | | 1:40 | STP40 |
| SiO ₂ /SiO ₂ /TiO ₂ /PANI | Sin calcinar | 1:80 | MSTP80 |
| | | 1:60 | MSTP60 |
| | | 1:40 | MSTP40 |

4.2 Técnicas de caracterización

En esta sección se describen las principales técnicas utilizadas para la caracterización de los materiales, la técnica de microscopía electrónica de barrido y transmisión son consideradas relevantes en este trabajo, dada las características morfológicas y superficiales buscadas. Se incluyen técnicas espectroscópicas (espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y espectroscopía ultravioleta-visible por reflectancia difusa). Respecto a la técnica de análisis estructural, se realizó la difracción de rayos X con el propósito de poder determinar los efectos de los parámetros de síntesis, a su vez, se describe brevemente el sistema de reacción fotocatalítico implementado.

4.2.1 Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis), es una técnica que consiste en determinar la transición electrónica en un átomo o molécula, cuando un electrón es promovido desde un estado de menor energía (estado basal) a uno de mayor energía (estado excitado).

La transición se debe a la excitación de los electrones al absorber la cantidad suficiente de radiación UV-Vis. Esta técnica de caracterización estudia la luz reflejada por la superficie del material. La espectroscopía UV-Vis se ha convertido en una de las más utilizadas para el análisis de sólidos y de muestra de polvo fino, ya que permite estimar la banda prohibida de los materiales.

Se puede obtener información por UV-VIS RD, sobre las posibles transiciones electrónicas en el sólido a estudiar, a través de sus espectros de absorción. En principio es posible describir cualquier transición especificando el tipo de orbitales que están involucrados en el semiconductor. La energía de banda prohibida de los materiales determinada por métodos ópticos no depende de variables, como la temperatura o de la incertidumbre en los estados excitados como cuando es determinada por conductividad eléctrica, constantes de Hall, y técnicas de fotoconductividad. El estudio de la pendiente en la curva de absorción muestra que hay una caída exponencial; el análisis de esta caída se ha sugerido como el método más apropiado para determinar la posición de la energía de banda prohibida. De igual forma, la sección lineal en el espectro de reflectancia difusa se ha utilizado para estimar el valor de la E_g usando la siguiente ecuación:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (4.1)$$

Donde el valor de la energía de banda prohibida es obtenido a través de la gráfica de $[F(R) \cdot hv]^{1/2}$ vs energía [107].

Las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales se obtuvieron en porcentaje de reflectancia, utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV-2600 equipado con una esfera de integración de reflectancia difusa y estándar de referencia de sulfato de bario ($BaSO_4$, 99%), en intervalo de medición entre 200 y 800 nm.

4.2.2 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X es utilizada ampliamente en la caracterización de materiales. Se utiliza para identificar fases cristalinas de la muestra y analizar su simetría y parámetros de red. Los rayos X cuya longitud de onda oscila entre 0.01 y 10 nm forman parte del espectro electromagnético y se generan cuando la materia es irradiada por un haz de partículas cargadas de alta energía, como los electrones.

En un equipo de difracción de rayos X, se calienta un filamento para producir electrones, que luego son acelerados en el vacío por un campo eléctrico entre los 20 a 60 kV hacia un objetivo metálico, que al ser positivo se llama ánodo. La corriente eléctrica correspondiente está en el rango de 5 a 100 mA. El proceso es extremadamente ineficiente y el 99% de la energía del rayo se disipa como calor en el objetivo. Los fotones de rayos X con una longitud de onda corta (por debajo de 0.2 nm) tienen energías superiores a 5 keV, por lo que poseen la capacidad de penetración. Además, los rayos X interactúan con la materia y proyectan la información de la materia en un patrón de difracción de rayos X. Como resultado, los rayos X se utilizan ampliamente para obtener imágenes del interior del objeto y se consideran muy bien en el campo de la caracterización de materiales [108].

El material como polvo permite tener orientaciones al azar y asegurar que algunas partículas estén orientadas en el haz de rayos X para que cumpla las condiciones de difracción de la ley de Bragg, donde la dirección está determinada por

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.2)$$

donde n es el orden de difracción, d es la distancia interplanar, λ es la longitud de onda de los Rayos-X, θ es el ángulo de incidencia del rayo, como se puede

observar la difracción sólo dependen de la estructura cristalina y el tamaño de la celda unidad del cristal, por lo que, midiendo las direcciones de los haces difractados por un cristal, sólo podemos conocer el aspecto y tamaño de la celda unidad. Además, como una aproximación puede estimarse el tamaño promedio de cristalito utilizando la fórmula de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{(\beta \cos\theta)} \quad (4.3)$$

donde k es una constante, 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 (full width at half maximum, FWHM) y θ es el ángulo de Bragg [109,110].

Las estructuras cristalinas de los diversos materiales se obtuvieron a través de los difractogramas medidos en un intervalo de escaneo 2θ de 20 a 90° por un Difractómetro D8 Advance marca Bruker AXS con radiación $\text{CuK}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$.

4.2.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja, ha sido una de las primeras caracterizaciones utilizadas para la investigación de sistemas catalíticos y procesos de adsorción. La espectroscopía de infrarrojos se basa en las vibraciones de los átomos de una molécula, que dan como resultado un espectro de infrarrojos característico que se obtiene al enviar un haz de infrarrojos a través de una muestra y determinar qué alícuota de este haz se absorbe a una energía específica. Los picos resultantes en un espectro de absorción ocurren en frecuencias características de vibraciones de unidades funcionales en moléculas de muestra. La luz infrarroja generalmente no tiene suficiente energía para excitar electrones, pero de hecho puede resultar en la excitación vibratoria de átomos y grupos unidos covalentemente [108].

Una importante mejora cualitativa se produjo a fines de la década de los 50 con la aparición del espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR), que, a diferencia de los instrumentos dispersivos, permite recopilar todas las longitudes de onda simultáneamente, lo que permite un análisis más rápido, una mayor sensibilidad y rendimiento óptico [111].

Los espectros FTIR, se obtuvieron en un equipo IRAffinity-1 marca Shimadzu, las muestras se preparan en pastillas de KBr, en modo transmitancia, en un intervalo de energía de $4700\text{-}340\text{ cm}^{-1}$, resolución de 2 cm^{-1} .

4.2.4 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM, por sus siglas en inglés) es un instrumento que utiliza un haz de electrones (en lugar de un haz de luz) para producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra, empleando la interacción electrón-materia. Actualmente, es el instrumento de haz de electrones mayormente utilizado. Su utilidad se debe a diversos factores: la versatilidad de sus distintos modos de formación de imágenes, la excelente resolución que se puede alcanzar, el modesto requisito de preparación de muestras y condiciones, la interpretación relativamente simple de las imágenes adquiridas y la accesibilidad a espectros asociados [112].

Las imágenes o picos de difracción formados se derivan de la interacción del haz de electrones con una muestra, resultando en una variedad de electrones, fotones, fonones y señales generadas. Existen tres tipos de electrones que se pueden emitir desde la superficie de la muestra: electrones secundarios con energía de 50 eV, electrones Auger producidos por la descomposición de átomos excitados, y electrones retrodispersados los cuales tienen energía cercana a los electrones incidentes. Estas señales son producto de la fuerte interacción

electrón-muestra, la cual depende de la energía de electrones incidente, así como, de la naturaleza misma de la muestra [92].

La morfología y tamaño de partícula de los materiales se determinaron en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Hitachi S-4800. Las muestras fueron preparadas dispersando los polvos en isopropanol, a través de un equipo de baño ultrasónico modelo 8893 durante 10-15 minutos a temperatura ambiente, para posteriormente depositarlas en una rejilla de cobre de 3.05 mm de diámetro con película de carbono de 15-25 nm de 200 mallas.

4.2.5 Microscopía electrónica de transmisión

El microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), es una herramienta invaluable para la caracterización de nanoestructuras, ya que proporciona una gama de diferentes tipos de imagen con la capacidad de brindar información sobre la composición elemental y la estructura electrónica con la máxima sensibilidad (la de un solo átomo).

El TEM, consiste en utilizar un haz de electrones de alta energía que se transmite a través de una muestra muy delgada, con el propósito de visualizar y analizar la microestructura de los materiales con resolución de escala atómica. El TEM es una técnica electrón-electrón; los electrones incidentes se aceleran a altos voltajes (100–1,000 kV) a una velocidad que se aproxima a la velocidad de la luz. Los electrones viajan a través de la muestra sufriendo dispersión tanto elástica como inelástica. Los electrones elásticamente dispersos se utilizan para formar un patrón de difracción que sigue la ley de Bragg y, por lo tanto, contiene información sobre la estructura cristalina. Mientras tanto, los electrones dispersados inelásticamente son los que se detectan típicamente en los experimentos, para obtener información sobre la composición elemental y química.

Las imágenes TEM de alta resolución se obtienen enfocando los electrones transmitidos a un plano donde se coloca la cámara y la pantalla de fluorescencia; allí la densidad electrónica se convierte en imágenes de luz óptica. Las longitudes de onda asociadas a la microscopía son cinco de órdenes de magnitud más pequeña que la longitud de onda de la luz visible, aproximadamente 0.04–0.008 Å, dependiendo del voltaje de aceleración. Esto significaría una resolución casi infinita. Sin embargo, la resolución está limitada por las aberraciones inherentes a las lentes electromagnéticas, aproximadamente a 1–2 Å. Aunque, esto es lo suficientemente bueno para obtener imágenes nanométricas y la determinación de la estructura a nivel atómico [112].

Los modos de imagen de campo claro/campo oscuro del microscopio, que funcionan con un aumento intermedio, combinados con difracción de electrones, también son invaluable para brindar información sobre la morfología, las fases de los cristales y los defectos de un material. Las imágenes en campo claro se pueden producir a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interacción, mientras que las de campo oscuro a partir de los electrones difractados. Otro modo del TEM se llama microdifracción, donde el haz de electrones incidente se enfoca (2 nm) para obtener los patrones de difracción de partículas muy pequeñas, lo que permite la identificación de nanopartículas cristalinas [34].

Las micrografías de transmisión tomadas por alta resolución y en campo claro de los diferentes materiales se obtuvieron en un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) marca JEOL JSM-2100 operado a 200 kV, con una resolución de 0.19 nm. Las muestras fueron preparadas dispersando los polvos en Isopropanol, para posteriormente depositarlas en una rejilla de cobre de 3.05 mm de diámetro con película de Carbono de 15-25 nm de 200 mallas.

4.2.6 Fisisorción de N₂

La fisisorción de nitrógeno es la técnica mayormente empleada para determinar el área superficial y la porosidad de materiales catalizadores. La adsorción es un proceso por el cual moléculas, átomos o iones son retenidos en la superficie de un material. En sistemas gas/sólido la adsorción ocurre en la superficie del material y fuera de su estructura sólida. El material sólido que puede adsorber el gas se llama adsorbente. Un material (gas) en estado adsorbido se denomina adsorbato, mientras que el material en la fase gas (N₂ o Ar) que puede adsorberse es llamado adsortivo.

La isoterma de adsorción se determina cuando se relaciona la cantidad de volumen del gas adsorbido con la presión relativa de equilibrio del gas, a temperatura constante. Esta se obtiene al graficar la cantidad de gas adsorbido vs la presión relativa (P/P^0), donde p es la presión en equilibrio y P_0 es la presión de saturación a la cual el gas se transforma en líquido a la temperatura de adsorción [113].

El procedimiento más ampliamente usado para calcular el área específica de los materiales sólidos es el método Brunauer-Emmet-Teller (BET), que involucra la ecuación BET:

$$\frac{1}{W \left[\left(\frac{P^0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{P}{P^0} \right) \quad (4.4)$$

El término C es la constante de BET, que está relacionada con la energía de la adsorción en la primera capa adsorbida y consecuentemente su valor es un indicador de la magnitud de las interacciones adsorbente/adsorbato.

La isoterma depende de la estructura porosa del material, de acuerdo con la IUPAC [114] existen seis tipos de isotermas, donde solo cuatro de ellas se

encuentran comúnmente en la caracterización de catalizadores. Estas son de tipo I, II, IV, VI (Figura 4.2).

Los poros están clasificados de acuerdo con su tamaño; microporos si se encuentran con un tamaño menor a 2 nm, mesoporos si están entre 2 nm y 50 nm y macroporos si son mayores a 50 nm.

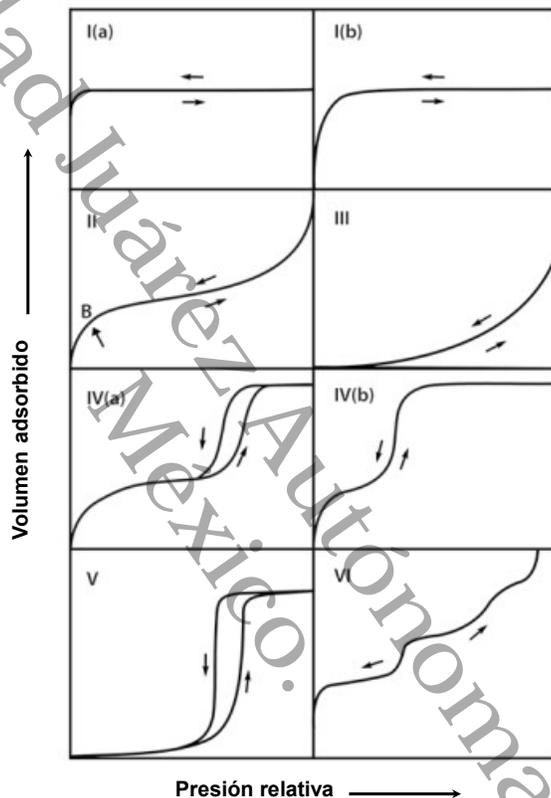


Figura 4.2. Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC.

La desorción del adsorbato, después de alcanzada la saturación, es lo opuesto a la adsorción, pero la evaporación en los mesoporos generalmente tiene lugar a una presión más baja que en la condensación capilar dando una histeresis. Esto se debe a la forma del poro [114].

Existen cuatro tipos de histéresis (Figura 4.3) que se han reconocido de acuerdo con la clasificación de la IUPAC:

Para la determinación de la distribución del tamaño de poro se empleó el método propuesto por Barrett, Joyner y Halenda, mejor conocido como BJH. Este asume que la presión relativa inicial es cercana a 1, además que todos los poros son llenados con el líquido y que todos los poros que son vaciados durante la disminución de la presión relativa tienen un radio promedio r_p calculado con la ecuación de Kelvin en los valores más alto y bajo de presión relativa en la curva de desorción.

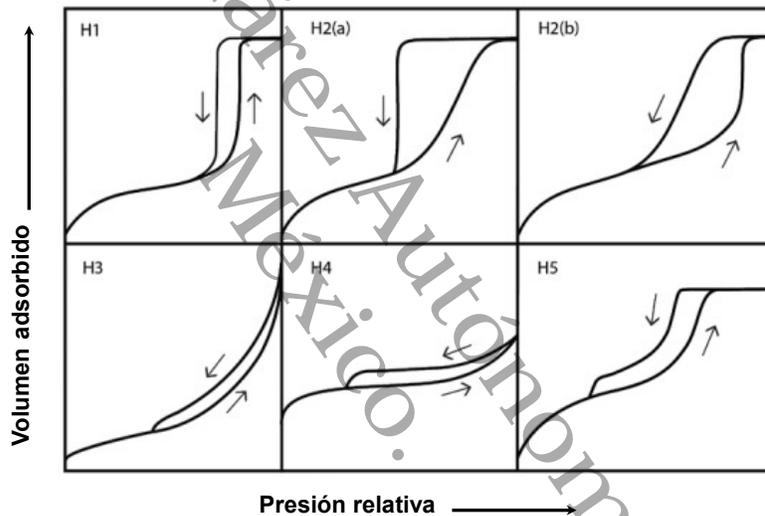


Figura 4.3. Clasificación de los lazos de histéresis en las isothermas de adsorción por adsorción de nitrógeno.

La caracterización de los materiales se realizó a través de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K utilizando un equipo Quantachrome Autosorb-3B. Previo a la adsorción, las muestras fueron desgasificadas en vacío a una temperatura de 150°C por 12 horas.

4.2.7 Sistema de irradiación a escala laboratorio

Existen varios factores importantes a la hora de implementar un reactor fotocatalítico, dada la necesidad de utilizar un catalizador sólido suspendido. Estos factores incluyen la distribución del contaminante y fotocatalizador, la transferencia de masa contaminante, la cinética de reacción y características de irradiación, donde se debe de lograr una exposición eficiente del catalizador a la luz. La cuestión de la iluminación efectiva del fotocatalizador es particularmente importante, ya que esto determina esencialmente la cantidad de agua que puede tratarse por unidad de área efectiva del fotocatalizador expuesto. Por lo tanto, en los procesos de fotocatálisis heterogénea, los principales factores que deben optimizar son la dispersión, disposición del fotocatalizador y el aprovechamiento energético de la radiación. Los reactores que sitúan la fuente de energía en el centro de un reactor anular son los que proveen mejores resultados en el rendimiento energético [27].

En este trabajo se implementó un fotorreactor considerando la obtención de condiciones experimentales adecuadas que permitan la reproducibilidad de resultados y la optimización de los parámetros fotocatalíticos.

La actividad fotocatalítica de los nanomateriales en el laboratorio fue evaluada con base a la degradación de las moléculas de fenol. La reacción de degradación se realizó en un reactor fotocatalítico tipo Batch de doble capa (con camisa) de borosilicato con una capacidad de 250 mL, con una altura exterior de 117 mm y diámetro interior de 65 mm, un esquema del sistema se muestra en la Figura 3.4. El LED de potencia se colocó sobre el margen superior del reactor, se tiene una distancia de 65 mm entre la marca de 100 mL del reactor y la fuente de luz (Figura 4.4).

Debido a la recirculación de agua por la camisa del reactor la temperatura en la solución de reacción se mantuvo en 28°C. La reacción fotocatalítica y fotólisis se realizó en un ambiente con luz controlada (oscuridad) para que la incidencia de luz en la solución sea solo de la lámpara LED.

Para evitar los incrementos de temperatura fuera del rango de operación del LED los cuales provocan una reducción en la intensidad de irradiación, así como, un deterioro y corrimientos en la longitud de ondas de emisión. Se acondicionó un sistema de enfriamiento basado en un disipador de aluminio, con capacidad de disipación de 20W, complementado con un ventilador de extracción que mejora significativamente el factor de disipación.

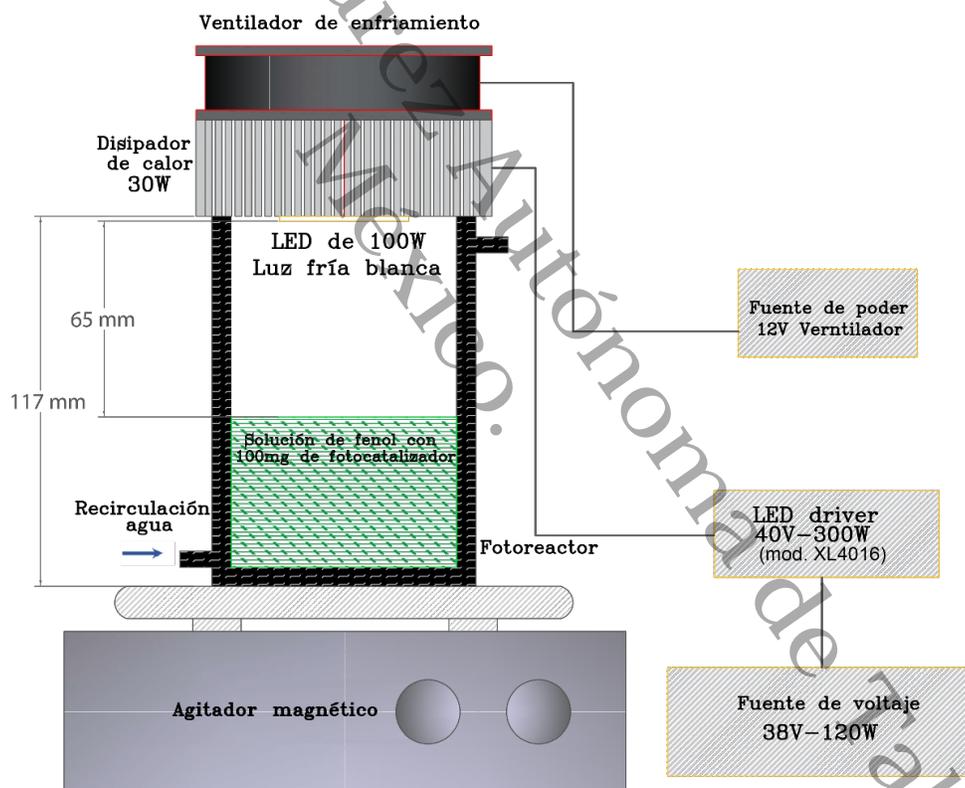


Figura 4.4. Sistema reactor LED's, elementos en el sistema:1. LED de potencia 2. Disipador de calor, 3. Ventilador de refrigeración, 4. Fuente de voltaje sistema LED, 5. Control del LED de potencia, 6. Fuente de voltaje ventilador de refrigeración, 7. Reactor fotocatalítico.

Este LED de 100W, de alta potencia con encapsulado CoB tiene una dimensión de 40 x 45 mm, cuenta con un soporte de aluminio que actúa como base predisipadora (Figura 4.5a) y dos terminales para su polarización (ánodo y cátodo). El color de emisión se considera como blanco frío, obteniéndose por la mayor cantidad de longitudes de emisión en la región de los 450 y 540 nm, esto se puede observar en el espectro electromagnético de irradiación mostrado en la Figura 4.5b, la región de emisión completa se ubica entre los 400 a 800 nm.

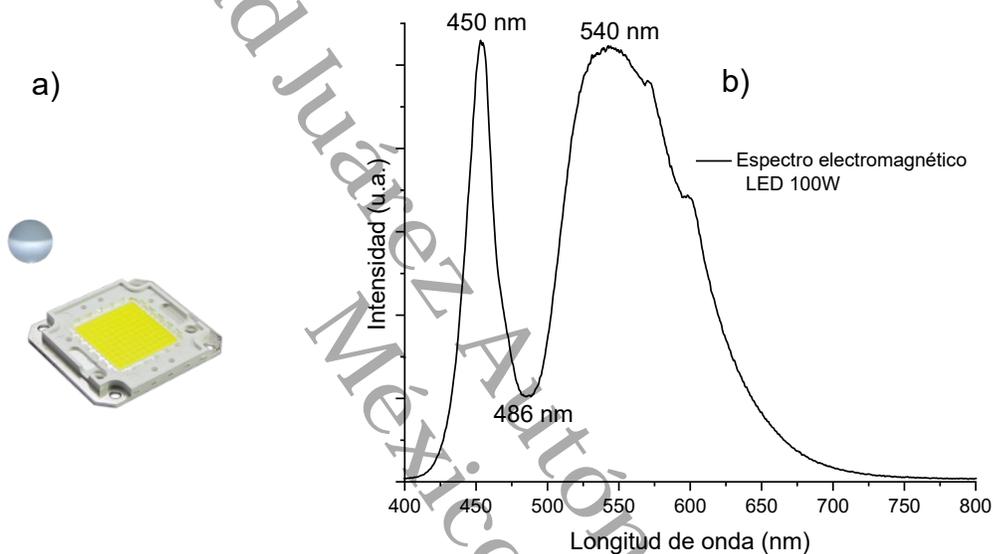


Figura 4.5. a) Encapsulado LED de alta potencia 100W, b) espectro de emisión.

Es importante observar que no se cuenta con ninguna componente en la región UV, conteniendo su emisión exclusivamente en la región visible. La tensión de polarización requerida es de 30 a 34 V, con una corriente pico de 3000 mA y un flujo luminoso de 3500 a 4500 lm.

4.2.8 Prueba fotocatalítica

Para dar seguimiento a la degradación de la molécula de estudio se recolectaron muestras de aproximadamente 3 mL de la solución cada 30, 70, 110, 150 y 190 min. Cada muestra pasa por un filtro de nylon de 0.45 μm de poro para evitar las interferencias de las nanopartículas del fotocatalizador dispersados en la solución. Para posteriormente, ser analizadas en un espectrofotómetro Shimadzu UV-2600.

La degradación fotocatalítica del fenol se evaluó siguiendo un modelo de pseudo-primer orden. La cinética se calculó con base en el modelo de Langmuir-Hinshelwood: [115].

$$\ln \frac{C_0}{C} = -kt \quad (4.5)$$

donde k es la constante de reacción de velocidad aparente, t el tiempo de reacción, C concentración del sustrato en el tiempo de reacción y C_0 concentración inicial del sustrato. La constante de velocidad aparente se determinó a través de la pendiente de la línea recta de las gráficas obtenidas por el $\ln(C/C_0)$ vs tiempo de irradiación (min), las cuales son proporcionales a la constante de velocidad de la reacción.

El tiempo necesario para degradar el contaminante a la mitad de su concentración, mejor conocido como tiempo de vida media, se calculó de acuerdo con la cinética de primer orden, por lo que:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \cong \frac{0.693}{k} \quad (4.6)$$

donde k es la constante de reacción de velocidad aparente y $t_{1/2}$ el tiempo de vida media.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CAPÍTULO v

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

*Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.*

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se mencionó en la metodología, se realizó la síntesis de partículas de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{PANI}$, las cuales están formadas de un núcleo esférico de sílice, recubiertas por una estructura de orden nanométrico de TiO_2 e impregnada por un polímero de anilina (polianilina). El material obtenido tuvo diferentes etapas de síntesis, para el caso de las esferas de SiO_2 , éstas fueron sintetizadas con dos tipos de superficies, porosas y no porosas utilizando el método de Stöber modificado [104,105] donde se controlaron diferentes parámetros, tales como temperatura, tiempo de reacción, proporciones del precursor, catalizador y solvente. Para el core/shell de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, partículas esféricas de SiO_2 fueron dispersadas en un solvente, que posteriormente se le incorporó un tensoactivo y por goteo se añadió el precursor de TiO_2 . Un tratamiento térmico fue necesario para la obtención de la fase anatasa del recubrimiento de TiO_2 . Finalmente, para la obtención del $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{PANI}$, el core/shell de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ fue dispersado por ultrasonido en una solución ácida añadiendo el monómero de anilina y un inicializador.

En este capítulo se presentan los análisis de las caracterizaciones estructurales, morfológicas y ópticas de los materiales sintetizados utilizando las técnicas de DRX, FTIR, N_2 , SEM, TEM y UV-VIS, posteriormente se prueban la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados en la degradación del fenol como material orgánico contaminante elegido, utilizando radiación visible de emisores LEDs.

5.1 Difracción de rayos X

Las fases cristalográficas de los materiales sintetizados se caracterizaron usando la técnica de difracción de rayos X. Los patrones de difracción de rayos X asociados a las partículas de SiO₂ no porosas y porosas (S600 y MS600) son mostrados en las Figuras 5.1a y 5.1b, respectivamente. En cada figura se presentan en forma comparativa los patrones de difracción de rayos X del SiO₂, TiO₂, SiO₂/TiO₂ y SiO₂/TiO₂/PANI para diferentes concentraciones de polianilina. El difractograma asociado al SiO₂ calcinado a 600°C correspondiente al material S600 muestran un pico de difracción amplio centrado en 22° (2θ) es típico del SiO₂ amorfo. Este comportamiento estructural, se presenta de igual forma en el material MS600 correspondiente a las esferas SiO₂ con superficie porosa, indicando que la incorporación del CTAB en la síntesis del material MS600 y su posterior eliminación con el tratamiento térmico a 600°C no modifica la estructura cristalográfica del SiO₂, no observable dentro del rango de medición.

Como se puede observar en la Figura 5.1a, en la muestra de TiO₂ pura calcinada a 600°C, la cual fue incluida como referencia comparativa, la fase anatasa y rutilo se encuentra presente con los picos de difracción característicos para la anatasa con forme al perfil de referencia JCPDS No. 21-1272 y para el rutilo JCPDS No. 21-1276.

En contraste, en los difractogramas del material SiO₂/TiO₂ con núcleos no porosos y porosos, solo se identifican los picos de difracción principales de la fase anatasa, con valores 2θ en 25.3°, 37.8°, 48.1°, 53.8°, 55.1° y planos (101) (004) (200) (105) (211) respectivamente, relacionados conforme al perfil de referencia (JCPDS No. 21-1272).

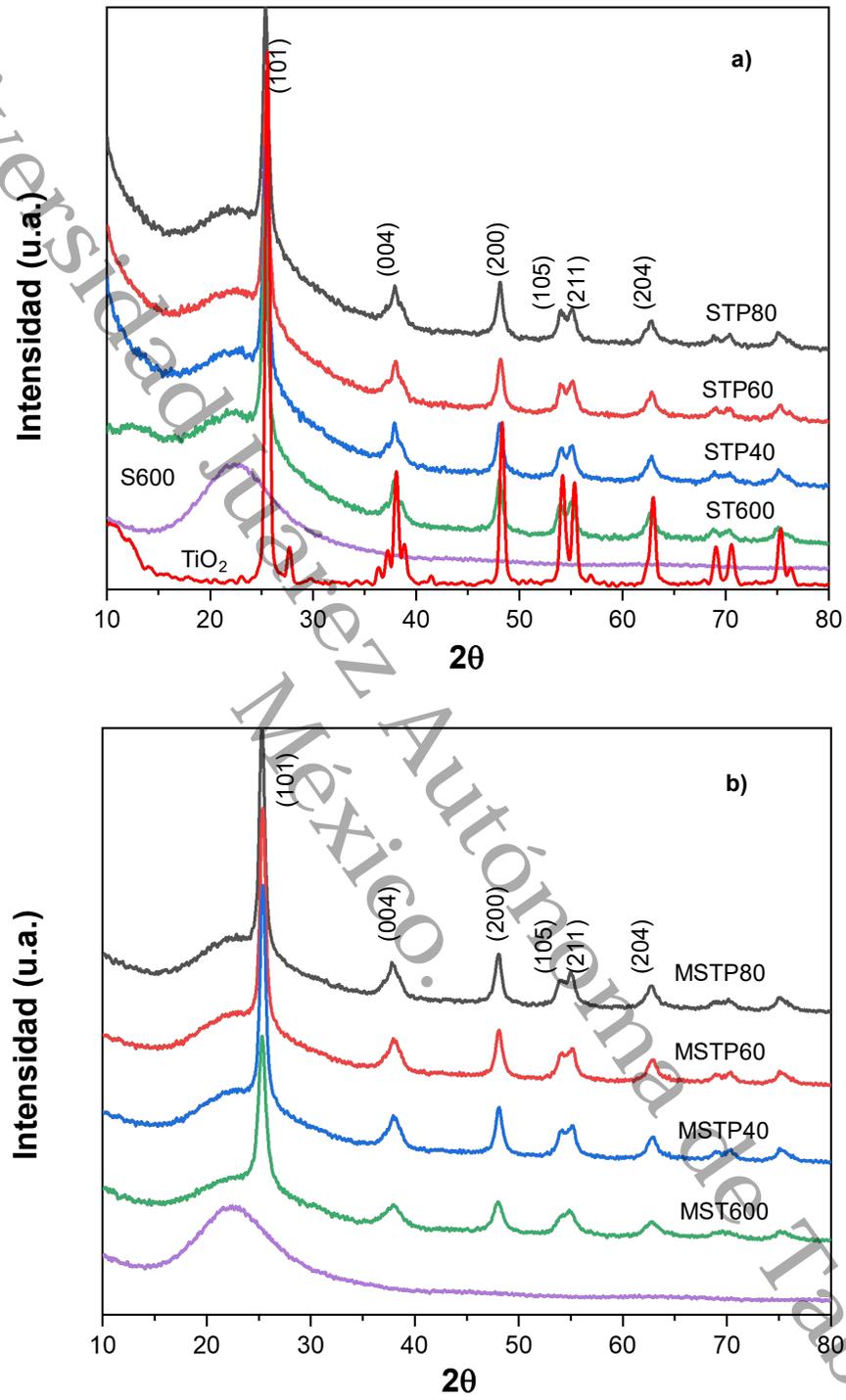


Figura 5.1. Difracción de rayos X de muestras de SiO₂, TiO₂, SiO₂/TiO₂, SiO₂/TiO₂/PANI a) no porosas y b) porosas.

La ausencia de fases representativas de los polimorfo rutilo o broquita en el material $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ se puede atribuir a la estabilidad térmica del SiO_2 , a los enlaces de Si-O-Ti generados y a la buena dispersión del TiO_2 sobre la superficie de las esferas de silicio observado en las micrografías [116]. A diferencia con el difractograma correspondiente al TiO_2 puro calcinado a la misma temperatura, el cual presenta picos de difracción atribuidas al rutilo (110), fase presente a temperaturas mayores a los 450°C como lo reportan diferentes autores [117].

De igual forma, se observó la presencia del pico de difracción típico del SiO_2 en los materiales compuestos, el cual no tuvo corrimiento derivado del recubrimiento con TiO_2 ubicándose en los 22° (2θ).

Comparando las curvas de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ y $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{PANI}$, tanto de los núcleos no porosos como porosos, puede verse que el patrón de difracción del compuesto impregnado con polianilina ($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{PANI}$) es semejante al $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Esto implica que la polianilina depositada sobre la superficie de las partículas de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ no tiene efecto significativo sobre su estructura cristalina, de igual forma no se observan indicios de nuevos picos de difracción derivado de la polianilina, esto refiere a la polianilina como un elemento amorfo en el compuesto.

Realizando la comparación, en esta ocasión solo con difractogramas de los materiales fotosensibilizados con núcleos no porosos y porosos mostrados en la Figura 5.2a y b, no es visible un corrimiento significativo del pico de difracción principal (101) del TiO_2 , esto permite sugerir que el aumento en la relación molar de anilina o el aumento de polianilina no tiene efecto en la cristalinidad de TiO_2 .

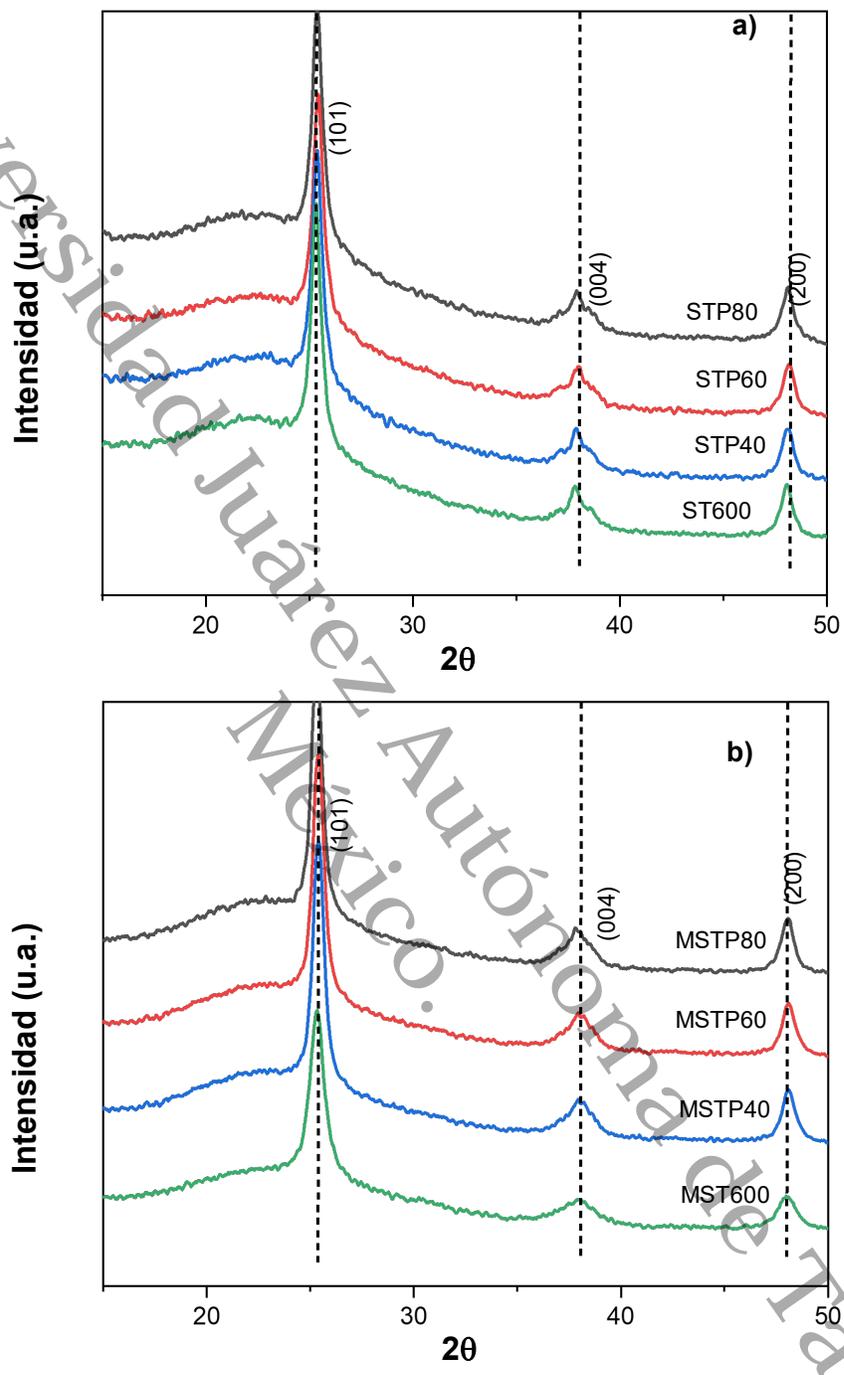


Figura 5.2. Amplificación de los difractogramas de las muestras SiO₂/TiO₂, SiO₂/TiO₂/PANI a) no porosas y b) porosas.

El tamaño del cristalito, generalmente se estima empleando la ecuación de Debye-Scherrer, la cual considera el ensanchamiento del pico de difracción originado al tamaño del cristal de la muestra y por la óptica del instrumento de rayos X. Considerando a k con un valor de 0.9, D como la dimensión cristalina media normal a los planos difractados, λ es la longitud de onda de los rayos-X (1.5406 Å), β es el ancho del pico de difracción a la altura máxima media (FWHM) y θ es el ángulo de Bragg. Para determinar el tamaño del cristalito, se consideró el plano representativo (101) del material SiO₂/TiO₂ y los materiales fotosensibilizados, los valores son mostrados en la Tabla 5.1.

El tamaño determinado del cristalito para todos los materiales con TiO₂ se encuentran alrededor de 15 nm en concordancia con los diámetros medidos con TEM.

Tabla 5.1. Tamaño del cristalito de las muestras no porosas y porosas.

| Muestra | Temp. | Tamaño del cristalito (nm) | hkl | Contenido de fase (%) |
|--------------------------|-------|----------------------------|-------|-----------------------|
| S600 (NO POROSAS) | - | - | - | AMORFO |
| ST600 | 600°C | 15.2 | (101) | 100% |
| STP80 | - | 15.1 | (101) | 100% |
| STP60 | - | 15.2 | (101) | 100% |
| STP40 | - | 15.5 | (101) | 100% |
| MS600(POROSAS) | 600°C | - | - | AMORFO |
| MST600 | 600°C | 13.4 | (101) | 100% |
| MSTP80 | - | 13.2 | (101) | 100% |
| MSTP60 | - | 12.9 | (101) | 100% |
| MSTP40 | - | 13.0 | (101) | 100% |

5.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

En la Figura 5.3, se muestran los espectros FT-IR asociados al núcleo de SiO₂ (S600 y MS600), del core/shell SiO₂/TiO₂ (ST600 y MST600), así como el material con relación de 1:80 de anilina:TiO₂ (STP80 y MSTP80) no poroso y porosos, respectivamente. El material de SiO₂ no poroso (S600) con tratamiento térmico presenta bandas intensas típicas en los 3430, 1630, 1100, 965, 802 y 470 cm⁻¹, las cuales son asociadas a los enlaces siloxanos y silanoles del sílice amorfo. La banda ancha centrada en los 3440 cm⁻¹ es representativa de las vibraciones de alargamiento de los enlaces del grupo OH y H₂O, el cual puede ser acompañado de un pico presente en 1630 cm⁻¹ particularmente de las vibraciones simétricas y asimétricas de las moléculas de agua adsorbidas sobre la superficie del material, a su vez la banda de absorción ubicada en 965 cm⁻¹ que es observable en la muestra, está relacionada directamente con los grupos silanos presentes en la superficie de las esferas de SiO₂ [116]. En el caso de la fuerte banda de absorción en 1100 cm⁻¹ se puede atribuir al enlace Si-O-Si en modo de vibración de estiramiento asimétrica que es dado a la formación de redes de sílice [118], mientras el pico en 802 cm⁻¹ y el hombro en 530 cm⁻¹ se deben a la vibración en modo de doblez de los enlaces O-Si-O y Si-O-Si, respectivamente. Pero principalmente la banda a 802 cm⁻¹ es ocasionada por la vibración del anillo Si-O-Si, esta banda se debe a que el SiO₂ tiende a formar anillos de tres o cuatro miembros. La banda en 470 cm⁻¹ de igual manera está relacionada con vibraciones de Si-O-Si.

Para el caso del SiO₂ poroso MS600 presenta las mismas bandas que en el caso del material S600, pero se observa una disminución en la banda de los 965 cm⁻¹, debido al tratamiento térmico empleado, para la eliminación del tensoactivo, por lo tanto, se eliminaron gran parte de grupos silanos presentes en la superficie de las esferas de SiO₂ [37,104].

Las muestras de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (ST600 y MST600) conservan las bandas intensas de la sílice amorfa, con un engrosamiento de la banda en 1100 cm^{-1} , posiblemente debido a la formación de nuevos enlaces por la presencia del anclaje del TiO_2 .

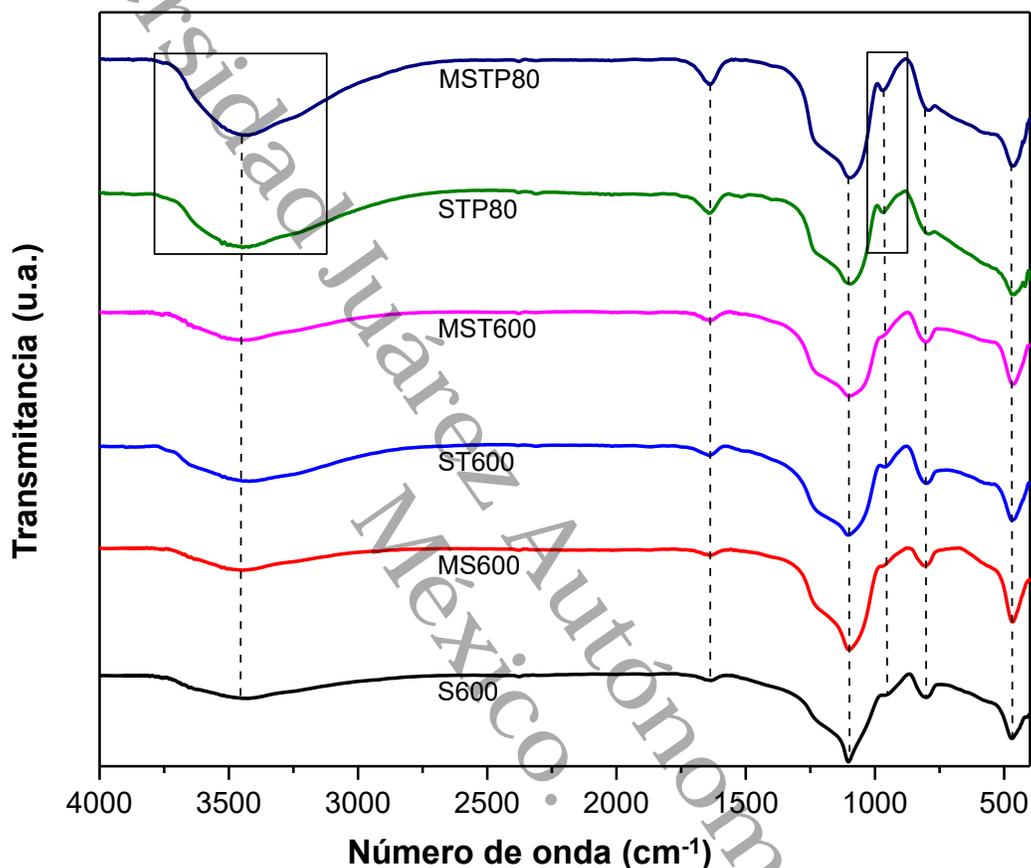


Figura 5.3. Espectros FT-IR de las muestras SiO_2 , $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{PANI}$ no porosas y porosas.

El $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ poroso presenta una disminución y un engrosamiento en la banda de absorción en 1100 cm^{-1} y mayor definición en el hombro cercano a los 1185 cm^{-1} en comparación con el $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ no poroso, lo cual podría indicar una disminución en los enlaces Si-O-Si debido a la formación de enlaces Ti-O-Si o posiblemente a la formación de vacancias de O, debido a la porosidad del SiO_2 .

Cuando el material $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ no poroso es impregnado con polianilina se observa una disminución en la banda asociado al enlace Si-O-Si (802 cm^{-1}) y la presencia de una pequeña banda en 430 cm^{-1} debido posiblemente al rompimiento de enlaces Si-O-Si por la formación de nuevos enlaces entre el TiO_2 anclado en el SiO_2 y la polianilina. El hombro ubicado a 965 cm^{-1} está relacionado con el modo de vibración por estiramiento del Si-OH, en combinación con la señal del enlace Si-O-Ti; aumentó ligeramente con el contenido de polímero (STP80 y MSTP80).

Por otro lado, aunque la banda de los 530 cm^{-1} se solapa con la banda Ti-O-Ti que aparecen en el intervalo de $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ para el TiO_2 puro [5,116,119], se observa en este espectro una reducción en el pico de absorción en los 965 cm^{-1} , el cual puede ser atribuido al recubrimiento del SiO_2 con TiO_2 y a la pérdida de grupos silanoles derivado de la deshidroxilación por el tratamiento térmico aplicado.

Ahora, para el material fotosensibilizado con polianilina del sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ no se logran identificar los picos típicos en los 1510 y 1390 cm^{-1} que corresponden a los modos de estiramiento de los enlaces C=C y C-N, respectivamente. Y el pico a 1490 cm^{-1} corresponde al doble enlace C=N, típicos de las unidades de quinoide (Q) y benzoide (B). Todos estos picos influenciados por el polímero PANI en su forma conductora [14,87,88]. Esto se debe principalmente a las concentraciones tan bajas de polianilina en el material, aunque es evidente su existencia como se distinguirá en las micrografías TEM.

5.3 Fisorción de N₂

En la Figura 5.4 se presenta las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de muestras representativas del sistema SiO₂/TiO₂/PANI. Con respecto a las tres muestras ST60, ST80 y ST40 (Figura 5.4a) se observan un volumen adsorbido para presiones relativas por debajo de 0.3, el cual se le atribuye a la formación de monocapas. Este valor es extremadamente bajo y, por lo tanto, impacta en el área específica.

Para evaluar la capacidad del uso del método BET, se utilizó el asistente BET de microporos junto con el método t-plot (AsiQwin, Quantachrome Instruments v.5.0). Los resultados del área de microporos se muestran en la Tabla 5.2. Para estas muestras, los valores de BET fueron cercanos y o mayores de 21 m²/g. Esto está relacionado con el hecho de que la SiO₂ sola no presenta un área superficial alta, la cual es común para las partículas obtenidas por el método de Stöber, a pesar de que la cubierta de TiO₂ observado sobre el material del núcleo influye fuertemente en el área final de este tipo de compuestos [123].

Con respecto a los ciclos de histéresis de las muestras, tanto ST600 como STP40 exhibieron una histéresis estrecha, mientras que para la muestra STP80 el ciclo de histéresis fue claramente visible y alcanzó un volumen adsorbido más alto, parecido a una histéresis tipo I probablemente asociada con la presencia de poros con forma de cuello de botella.

Por otro lado, la Figura 5.4b muestra las isotermas correspondientes a SiO₂ poroso con y sin recubrimiento de TiO₂/PANI en una proporción de 80:1 (MSTP80). En la figura se observa claramente el efecto del recubrimiento, ya que el volumen adsorbido se incrementó significativamente en comparación con la sílice no porosa (ST600), lo que resultó en un aumento de 7 veces en el área específica BET. La forma de las isotermas para ambas muestras puede

clasificarse como Tipo IV, pero con diferente comportamiento a alta presión relativa, en donde la muestra MS600 presentó un bajo volumen adsorbido cuando se produce la condensación capilar, mientras que para la MSTP80 la cantidad de gas aumentó gradualmente a presiones relativas de 0.4 a 0.98. La histéresis de ambas muestras puede interpretarse como de tipo H1, comúnmente observada en materiales con distribución de tamaño de poro estrecho.

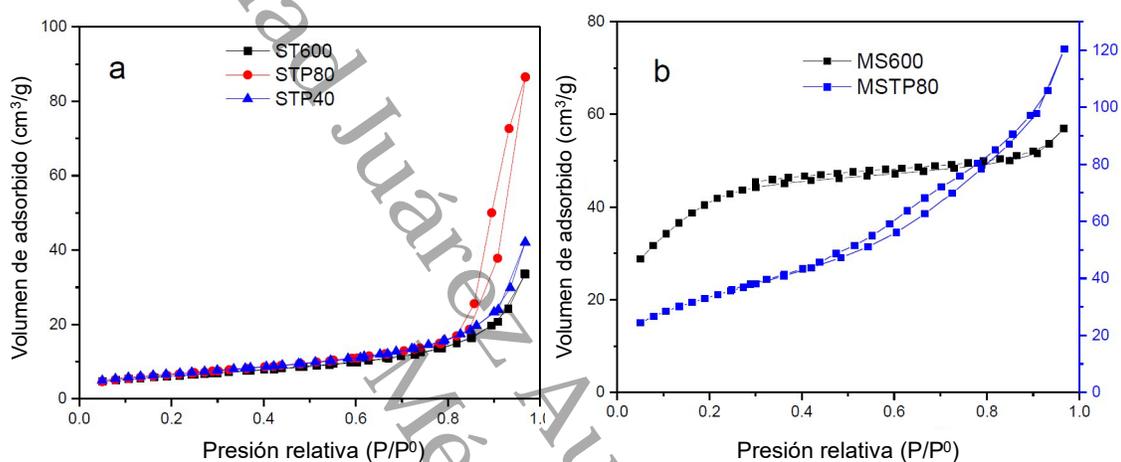


Figura 5.4. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 para a) material ST600, STP80 y STP40 no porosas y b) material MS600 y MSTP80 porosas.

La evaluación del área específica se realizó en dos muestras de diferente porosidad mediante el mismo análisis que para las muestras no porosas resultando en la falta de microporosidad para la muestra MS600, por otro lado, existe una pequeña contribución de microporosidad para la muestra MSTP80. Aunque, usualmente el TiO_2 es un material mesoporoso, en estas muestras, la presencia de microporos puede ser el resultado de poros formados por las partículas de PANI distribuidas sobre la superficie mesoporosa de TiO_2 .

Tabla 5.2. Propiedades texturales obtenidas a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂.

| Muestra | Área específica BET (m ² /g) | Área de microporo (m ² /g) | Área específica* m ² /g | Dimensión fractal | Tamaño promedio de poro |
|---------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|-------------------|-------------------------|
| MS600 | 152 | - | 152 | 2.9 | 3 |
| MST600 | 121 | 12 | 109 | 2.6 | 5 |
| ST600 | 21 | 2.8 | 18 | 2.5 | 39 |
| STP40 | 24 | 2.6 | 21 | 2.5 | 27 |
| STP80 | 23 | 0.3 | 23 | 2.3 | 19 |

*Obtenido restando el área de microporos del área específica de BET

A partir de estos resultados, es claro que para las dos proporciones diferentes de TiO₂:anilina, no existe un efecto significativo en el área específica, pero el análisis del tamaño de poro reveló diferencias significativas. Se analizó la distribución del tamaño de poro utilizando la teoría de densidad funcional no local (NLFDT) debido a la presencia de microporosidad, el ancho de poro fue graficado como función de dV (d) y las curvas correspondientes se muestran en la Figura 5.5. A pesar de la baja cantidad de gas adsorbido, se observa la existencia de un cambio significativo en el comportamiento de la curva para la muestra con la relación 80:1. Como se observa en la isoterma, el aumento del volumen adsorbido para la curva de adsorción para $0.9 > P/P_0 < 0.98$, indica el llenado incompleto de los mesoporos o la presencia de algunos macroporos. De la distribución del tamaño de poro para la muestra STP80, se puede observar que la formación de poros de entre 10 y 50 nm de ancho. Esto puede explicarse dado que el PANI tiende a formar partículas finas [30], las cuales pueden dispersarse bien sobre superficies con alto contenido de TiO₂.

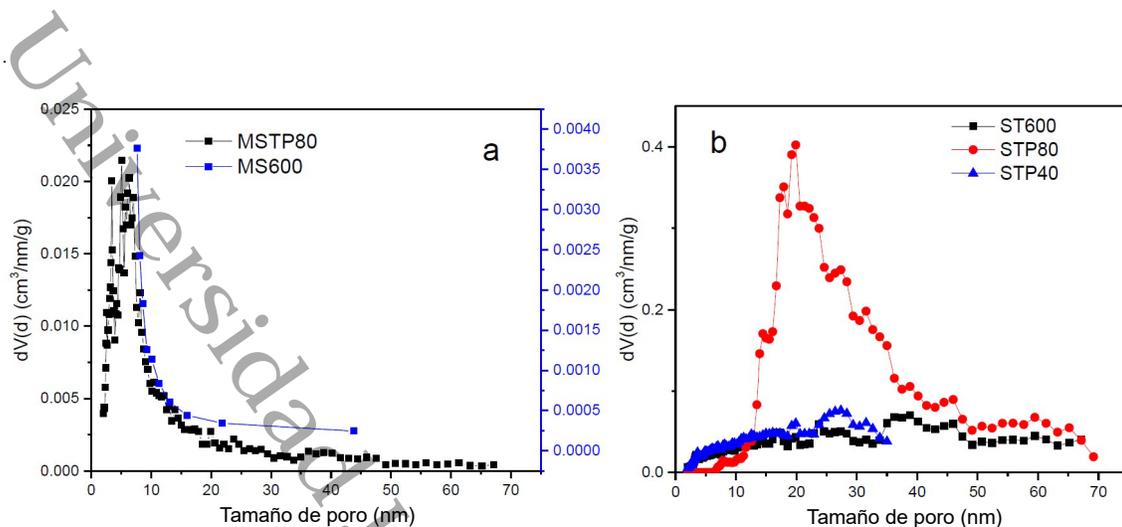


Figura 5.5 Gráficos de distribución de tamaño de poro para a) material poroso MS600 y MSTP80 calculadas a partir de datos de adsorción usando BJH y NLDFT y b) muestras no porosas utilizando NLDFT a partir de los datos de rama de desorción.

La Figura 5.5a muestra las ramas de adsorción como función del tamaño de poro para la muestra MS600 y MSTP80 utilizando el método BJH para la primera muestra y NLDFT para la segunda. De la figura se puede observar la diferencia entre el STP80 comparadas con las otras muestras, en donde el volumen adsorbido por los poros se incrementó en el rango del tamaño de poros principalmente entre 10 y 35 nm, con un promedio de 19 nm. Por otra parte, a pesar del volumen extremadamente adsorbido para la muestra STP40, los escasos poros oscilaron entre 20 y 35 nm, mientras que para la muestra de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, la curva de distribución del tamaño de poro mostró pequeñas cantidades de gas adsorbido en un amplio rango de tamaño desde 2 hasta 60 nm, como se observa en la Figura 5.5b. Para propósitos prácticos, se puede suponer que solo la muestra STP80 exhibió porosidad, como se puede inferir de las previsiones de ciclo de histéresis más amplias. Esta diferencia se puede atribuir a la relación TiO_2 :anilina utilizada, ya que en esencia, la superficie de la muestra es principalmente TiO_2 y puede promover la dispersión homogénea del polímero permitiendo que el gas acceda a los poros.

Adicionalmente, se estimó la dimensión fractal (D) utilizando Frenkel Halsey-Hill (FHH) a partir de datos de adsorción, debido a que este parámetro proporciona una estimación de la capacidad de un sólido para llenar su volumen. Para la sílice mesoporosa se observó que la superficie puede ser interpretada como rugosa en términos del valor de D, mientras que después del recubrir las esferas mesoporosas con TiO₂ y PANI, el valor de D permanece casi igual que para las muestras no mesoporosas. Para la muestra STP80, el número de dimensión fractal fue el más bajo, lo que puede interpretarse como que la superficie es más lisa que el resto de las muestras. En general, al comparar D, observamos que la muestra STP80 exhibió el valor más bajo, concluyendo que a mayor contenido de TiO₂, menor dimensión fractal. Sin embargo, la presencia de mesoporosidad influye en este parámetro ya que para la misma relación TiO₂:PANI se observó un aumento en la dimensión fractal de 2.3 a 2.6.

5.4 Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa

Las propiedades ópticas de los materiales $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ y $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{PANI}$ no porosas y porosas sintetizadas se midieron utilizando un espectrofotómetro UV-Vis reflectancia difusa en el rango de los 200 a 800 nm presentados en la Figura 5.6. En la Figura 5.6a, se puede observar los materiales no porosos, en la parte inferior de la gráfica se encuentra la muestra ST600, como era de esperarse para el material $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ exhiben la absorción típica del TiO_2 , los niveles de absorción máximos se dan en longitudes de onda por debajo de los 400 nm. La fuerte absorción en esta región corresponde a la transición $\text{O}_{2p} \rightarrow \text{Ti}_{3d}$ de la simetría tetraédrica de la anatasa TiO_2 [124]. Con la adición de PANI, no solo se presentan niveles de absorción por debajo de los 400 nm, sino en todo el espectro visible hasta los 800 nm. Además, comparando las muestras con diferentes relaciones molar de polianilina los niveles de absorción se fueron incrementando en toda la región visible.

Las bandas típicas de la polianilina base presenta dos zonas de absorción muy marcadas que normalmente se ubican entre los 800 a 500 nm y 450 a 250 nm aproximadamente, los cuales han sido atribuidos con las transiciones π -polaron y polaron- π de los anillos benzenoides (B) y quinoides (Q), respectivamente [25,26,125]. Se debe observar que todas las muestras impregnadas con polianilina exhibieron valores máximos alrededor de los 435 nm y 640 nm, estos picos son asociados con las transiciones π a π^* típicas de PANI dopada, lo que permite atribuir mejoras en la fotorespuesta del TiO_2 , esto es, los materiales impregnado con PANI podrían absorber fotones con diferentes longitudes, tanto en la región ultravioleta como en la región visible para producir una mayor cantidad de par electrón-hueco, lo que daría como resultado una mayor fotodegradación de los contaminantes [25,72].

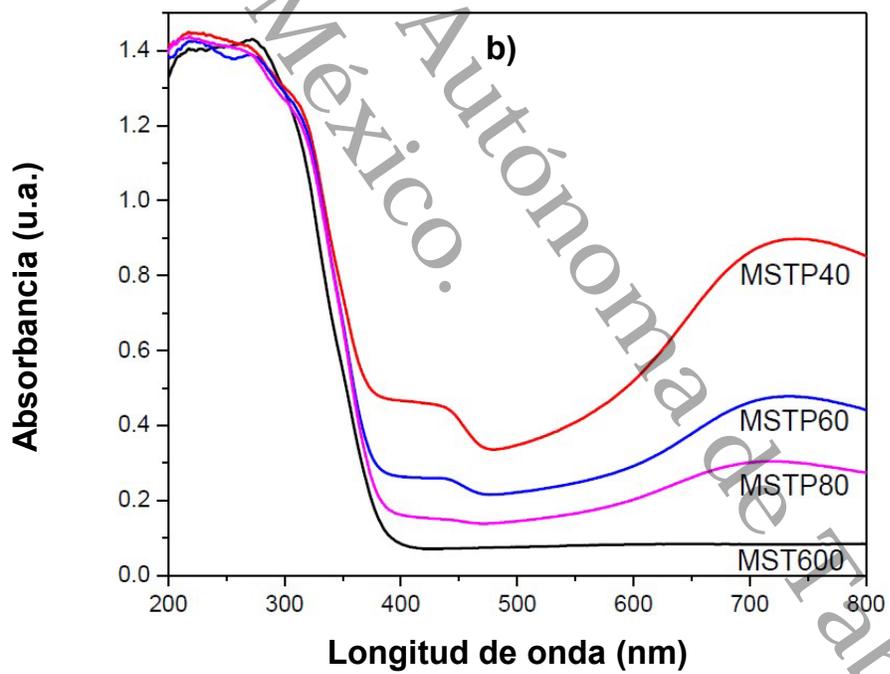
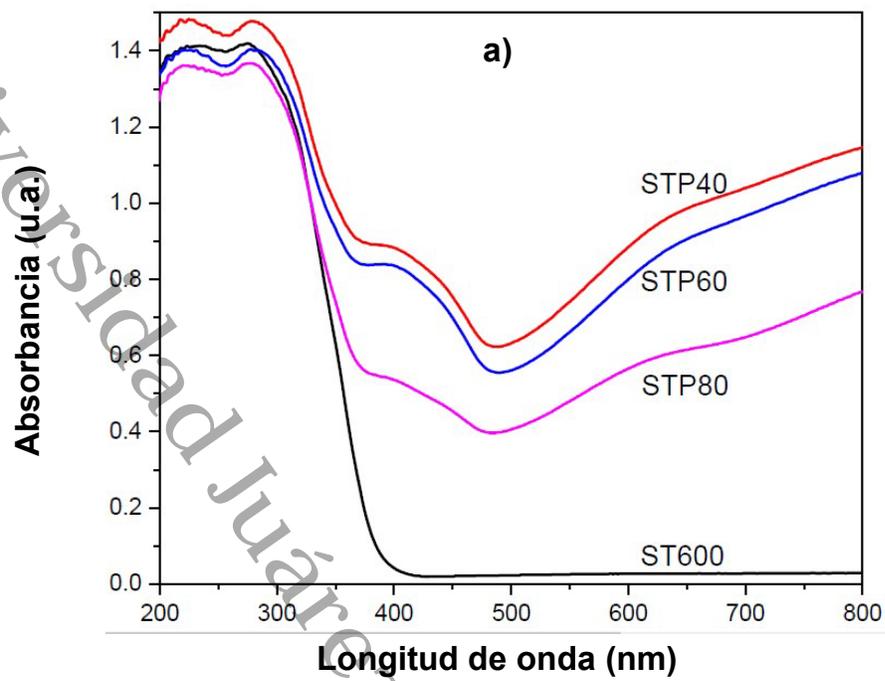


Figura 5.6. Espectros UV-vis de reflectancia difusa para materiales a) $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ y $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{PANI}$ no porosas b) $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ y $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{PANI}$ porosos.

En la Figura 5.6b, el material SiO₂/TiO₂ poroso MST600 exhibe el espectro típico del TiO₂ con las mismas transiciones que el material ST600. Para los materiales impregnados con PANI y núcleos porosos, la señal alrededor de 670 nm muestra la misma transición de π -polaron y aproximadamente a 380 nm la transición polarón- π descrita anteriormente. Los materiales mesoporosos tenían un área específica aumentada, esto permite una interacción más profunda del polímero con la superficie ocurriendo el mismo fenómeno de polimerización a mayores contenidos de PANI.

La banda prohibida de energía se calculó usando la ecuación $\alpha(h\nu) \approx B(h\nu - E_g)^n$ asumiendo las transiciones indirectas ($n = 2$) reportadas para el TiO₂; Para una interpretación adecuada, el coeficiente de extinción (α) se consideró proporcional a F(R) de la ecuación de Kubelka-Munk [107], los valores de E_g se calcularon a partir del gráfico $[F(R) \times h\nu]^{1/2}$ vs $(h\nu)$, Figura 5.7.

Los valores obtenidos de la banda prohibida de energía para el material no poroso y poroso ST600 y MST600 son muy similares de 3.29 y 3.28 eV respectivamente que corresponden a la capa del semiconductor TiO₂; el valor conocido para la anatasa es de 3.25 eV. Para los materiales con polianilina con núcleos no porosos (STP40, STP60 y STP80), los valores de la E_g disminuyeron aproximadamente a 3.05 a hasta 3.23 eV de mayor a menor relación de polianilina. Sin embargo, para los materiales PANI porosos, las diferencias no son significativas en comparación con el TiO₂ puro; el polímero en sí no es capaz de modificar significativamente las bandas de valencia y conducción como el proceso de dopaje común, por ejemplo, en la síntesis de sol-gel [126,127].

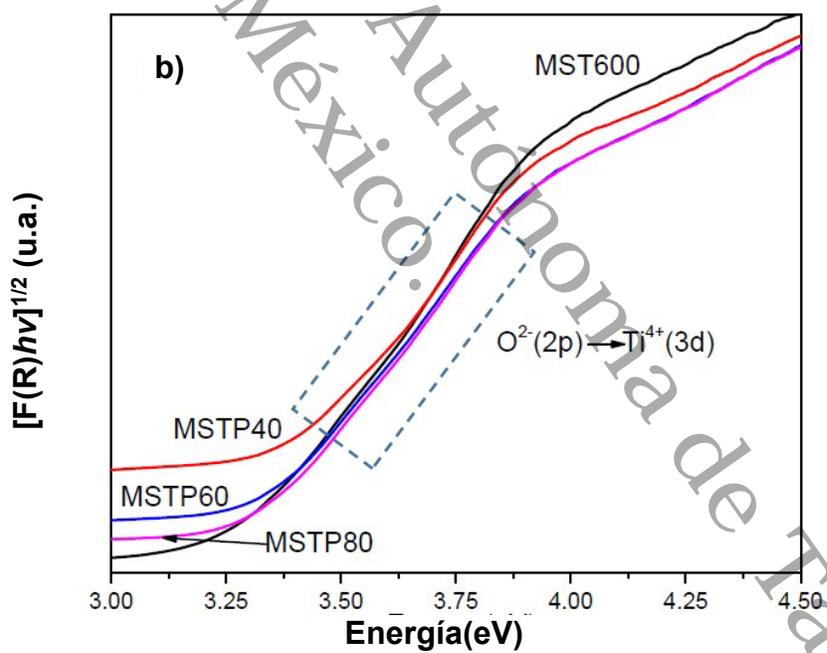
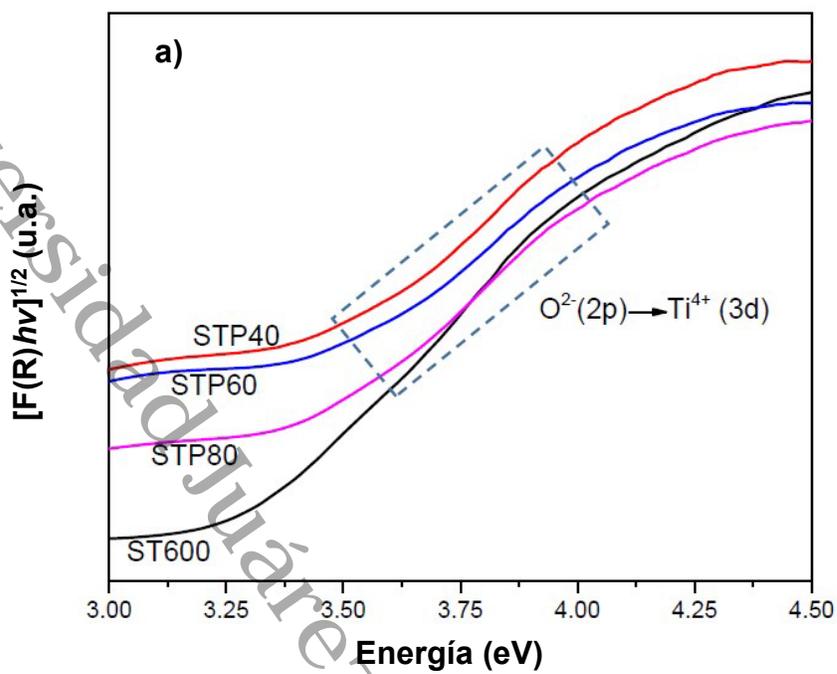


Figura 5.7. Espectros de Kubelka-Munk modificados de a) materiales no porosos y b) porosos.

5.5 Microscopía electrónica

La morfología y el tamaño de partícula de los materiales del núcleo y sus recubrimientos se determinaron con microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE SEM) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). La Figura 5.8 muestra la micrografía del material sintetizado de SiO_2 (S600), en la cual se observan claramente partículas con una morfología esférica, el diámetro de los núcleos obtenidos en promedio es alrededor de 450 nm para 103 partículas medidas, con una desviación estándar de diámetro de hasta 10 nm (histograma de la Figura 5.9) [104]. Todas las partículas observables conservan una morfología esférica sin agregación entre ellas y una alta monodispersidad, un acercamiento a la partícula deja notar una superficie sólida sin porosidad [92] (Figura 5.8b).

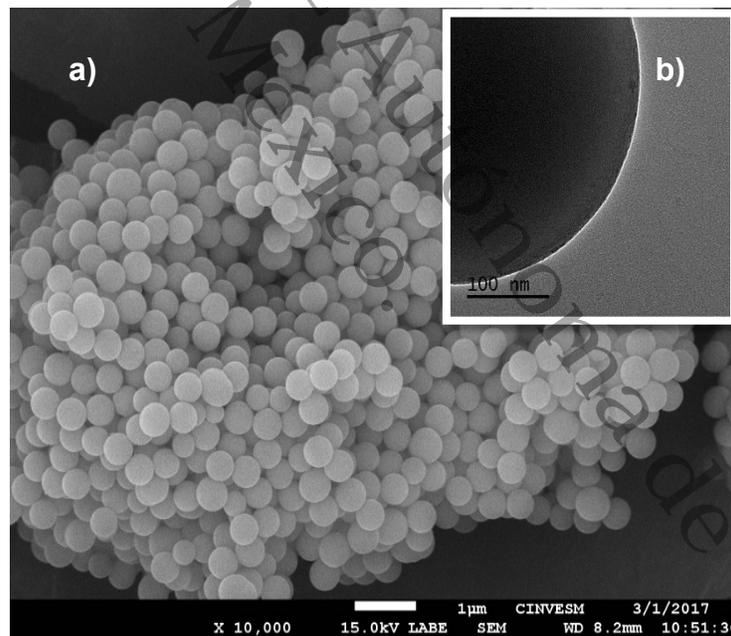


Figura 5.8. Micrografía FE SEM de las partículas de SiO_2 obtenidas por el método de Stöber (S600) b) micrografía de alta resolución.

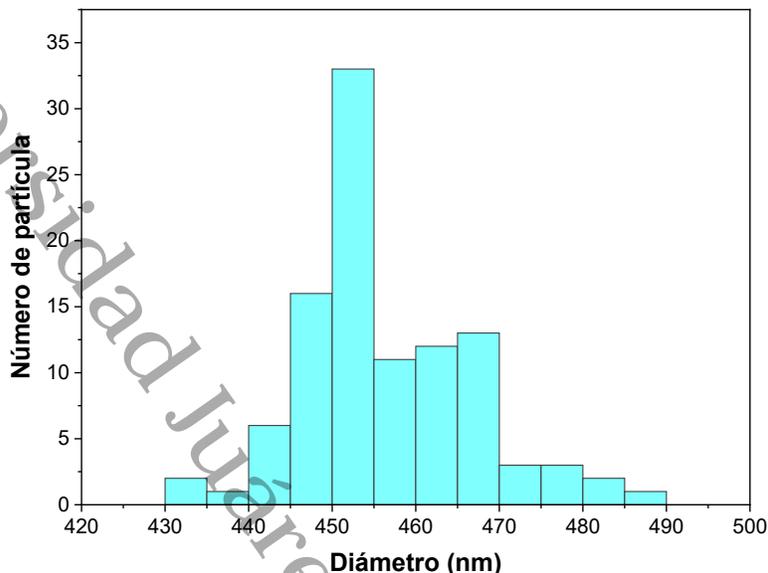


Figura 5.9. Histograma de distribución del tamaño de partículas de SiO₂ (S600) obtenido a partir de micrografías electrónicas de transmisión.

Este resultado concuerda con lo esperado y lo descrito por diferentes autores [92,104,128]. La muestra presenta una alta uniformidad de las partículas bajo las condiciones controladas dadas en la síntesis. Esta morfología es consecuencia de la presencia del hidróxido de amonio en la síntesis, la cual es indispensable para catalizar la formación esféricas de las partículas, ya que en condiciones fuertemente alcalinas, propiciadas por el hidróxido de amonio es posible obtener materiales amorfos que tienden a presentar estas formas, aunque su tamaño y monodispersidad están relacionadas con las velocidades relativas de hidrólisis y condensación, las cuales experimentalmente se pueden controlar a partir de la concentración del NH₄OH, precursor, disolvente, agua y temperatura de síntesis [38], este último junto con la concentración de amoniaco son cruciales para la reproducibilidad del tamaño de partícula [104].

Usando las esferas sintetizadas por el método de Stöber como núcleo, el TEOS como precursor de la sílice y el CTAB como tensioactivo y estructurante, se logró anclar una cubierta de SiO₂ permitiendo obtener una superficie porosa sobre las esferas, este arreglo core/shell (SiO₂/SiO₂) es exhibida por la diferencia de contraste entre el núcleo oscuro y la capa pálida observable en la micrografía de transmisión de la Figura 5.10, el recubrimiento poroso tiene un espesor estimado del orden de 50 nm.

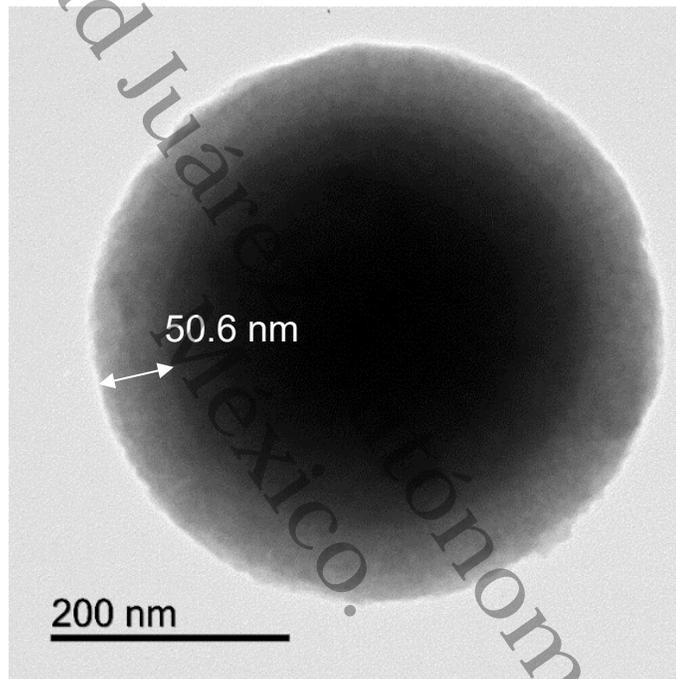


Figura 5.10. Micrografía TEM de una partícula de SiO₂/SiO₂ mesoporoso (MS600).

El diámetro de las esferas se incrementó a 490 nm en promedio, es de observar que en este paso no se encontraron núcleos sin recubrimiento o formación irregular, sin embargo, también, se observaron esferas de SiO₂ secundarias de menor tamaño con diámetro medio de 150 nm aproximadamente (Figura 5.11).

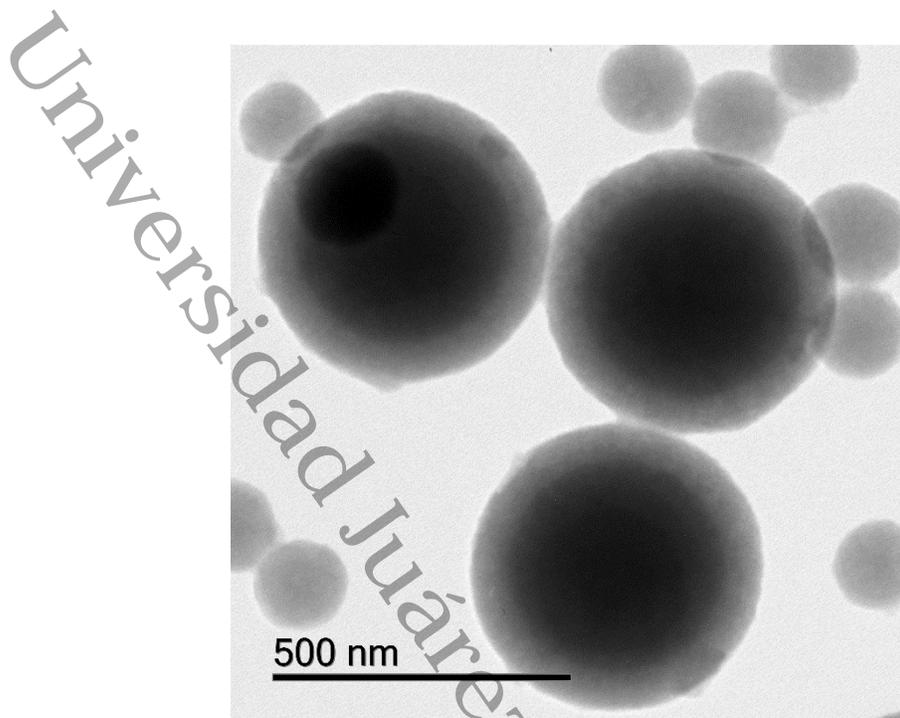


Figura 5.11. Micrografía TEM de las partículas de SiO₂ porosas (MS600).

Un esquema posible para la formación de la cubierta porosa de SiO₂ se muestra en la Figura 5.12. Las moléculas de CTAB, al ser un surfactante catiónico, al estar en un medio acuoso formado por etanol y H₂O, tienden a formar micelas cilíndricas y adherirse a las esferas de SiO₂ debido a las fuerzas de atracción electrostáticas [129]. Estas micelas de CTAB fueron revestidas de sílice mediante la hidrólisis del TEOS en presencia de NH₄OH, estas mismas especies de sílice permitieron la absorción de nuevos grupos de micela que en su conjunto eventualmente llevaron a la formación de la capa mesoestructurada de CTAB y SiO₂, la gran cantidad de poro se logró al retirar el CTAB por tratamiento térmico a 600°C por 4 horas.

Tanto las esferas obtenidas directamente por el método Stöber consideradas como no porosas (S600), debido a su baja porosidad [92] y las porosas (MS600) de SiO₂ son dispuestas como núcleos en la preparación de las partículas recubiertas con TiO₂ y polianilina.

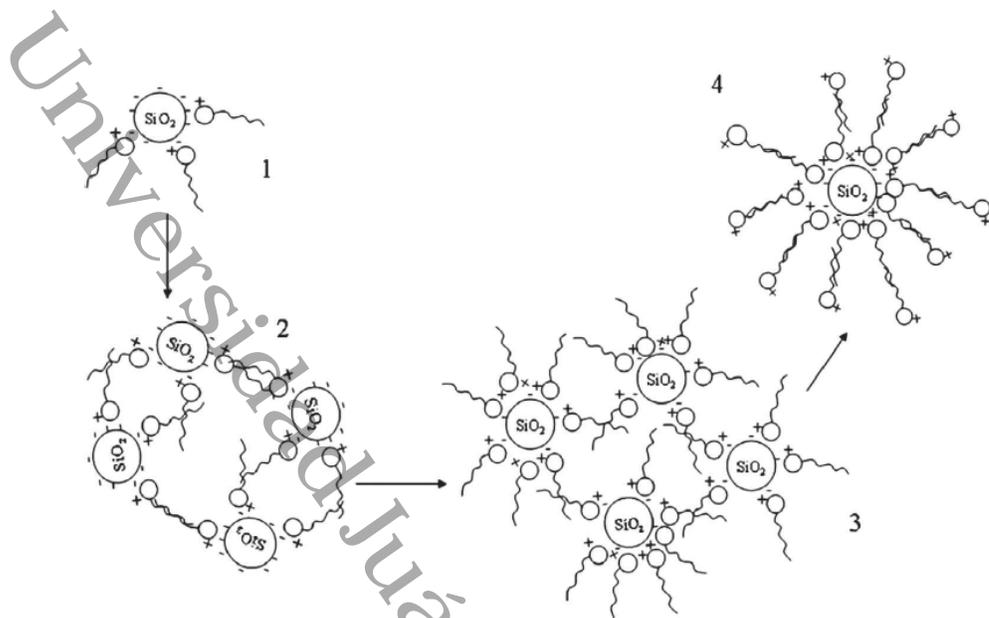


Figura 5.12. Posible esquema simplificado de CTAB en la interfaz SiO_2 /etanol/agua [129].

La metodología de síntesis empleada para el recubrimiento de las esferas de SiO_2 con TiO_2 se puede aplicar con éxito en ambos núcleos sin modificación alguna como se podrá ver en las siguientes micrográficas.

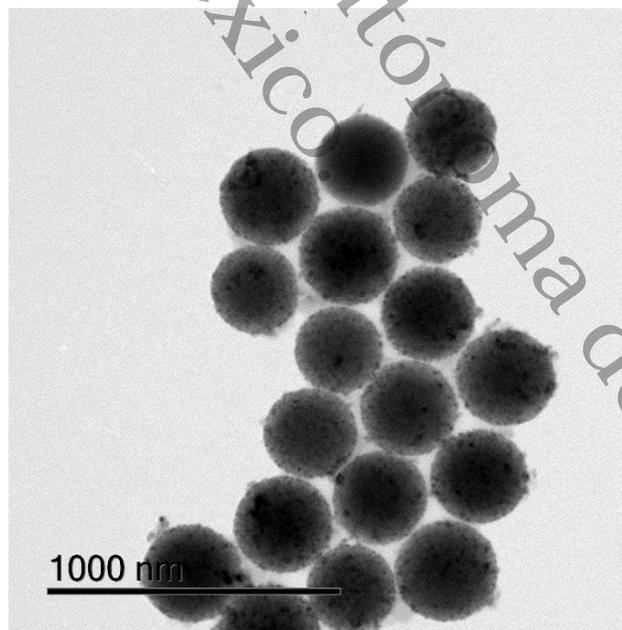


Figura 5.13. Micrografía TEM de partículas esféricas de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

cercanía de las esferas de SiO_2 . La Figura 5.15b se presenta la forma ampliada de las esferas de SiO_2 sin recubrimiento de TiO_2 .

Este resultado conlleva que el mecanismo de revestimiento del TiO_2 es debido a la combinación, tanto de la presencia del hidroxipropil celulosa, como de la nucleación continua del butóxido de titanio alrededor de las esferas de SiO_2 . Esto significa que, en una solución mixta de etanol, SiO_2 y TiO_2 , la densidad de carga superficial de las partículas es negativa [32,130], debido al nivel de $\text{pH} \approx 7$ en la solución, por lo que, al tener condiciones de carga similares, las partículas de SiO_2 y TiO_2 experimentan una fuerza de repulsión electrostática significativa.

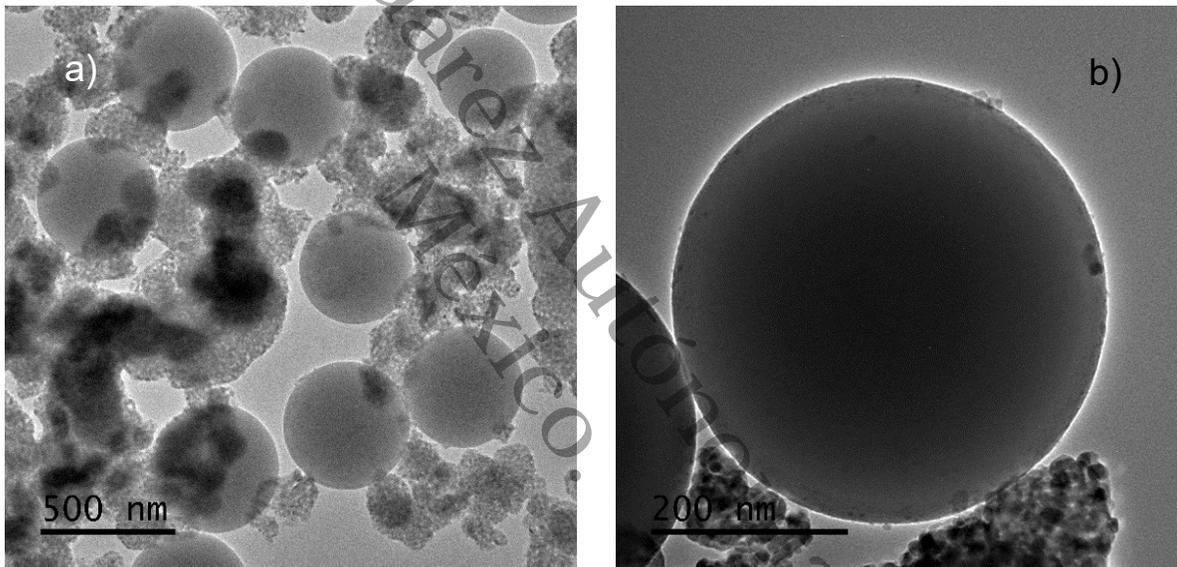


Figura 4.15. Núcleos de SiO_2 - TiO_2 , a) sin recubrimiento y aglomeración de TiO_2 b) ampliación de un núcleo de SiO_2 sin recubrimiento y partículas de TiO_2 aglomerados.

Por lo tanto, las partículas de TiO_2 no podrán depositarse en la superficie de las esferas de SiO_2 . Ahora bien, con el fin de neutralizar las cargas superficiales se incorpora una cantidad adecuada de hidroxipropil celulosa a la solución de SiO_2 y etanol, provocando una reacción de esterificación superficial en las esferas SiO_2 , así también, se da una asociación entre los núcleos de SiO_2 y las cadenas del HPC mediante la unión de puentes de hidrógeno que dan como mejora una

mayor deposición y anclaje de las partículas TiO_2 (Ver esquema figura 5.16) [131].

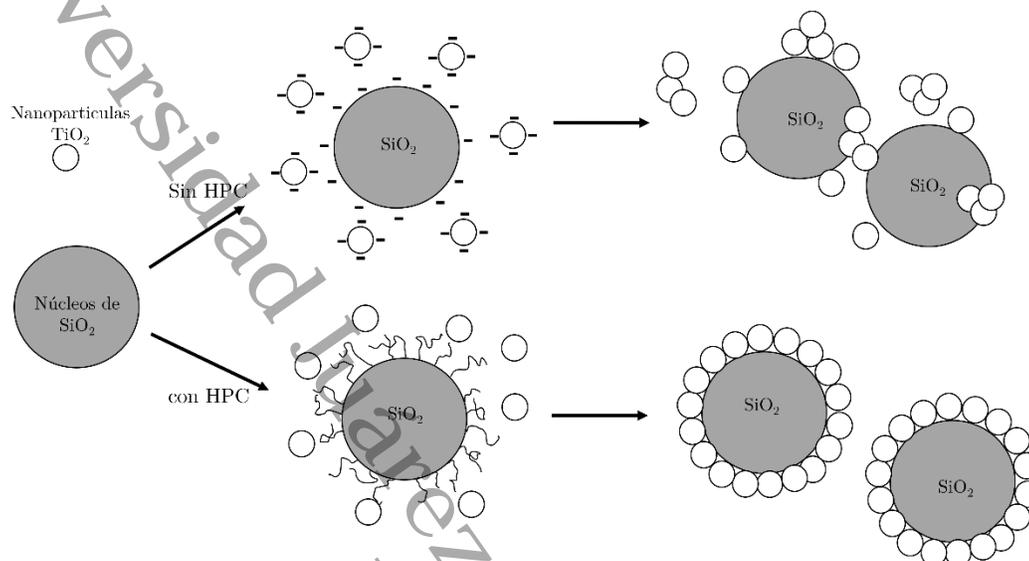


Figura 5.16. Esquema del mecanismo de recubrimiento del material core/shell $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

Las partículas core/shell no porosas y porosas impregnadas por sal de emeraldina obtenida por la oxidación química del monómero de anilina, para el caso de la relación 1:80 (anilina: TiO_2) se presentan en las micrografías de la Figura 5.17 (a y b).

Las micrografías electrónicas de transmisión del material core/shell ($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{PANI}$) en lo general, no se observan modificaciones o alteraciones morfológicas a las partículas de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ material ST600 y MST6600. Por otro lado, un acercamiento hacia las superficies de las esferas mostradas en la Figura 5.18. del material STP80 y MSTP80, se puede ver una superficie entrelineado correspondiente a la cristalinidad del TiO_2 . Pero en el borde y la superficie del TiO_2 , existe una región de capa de estructura no cristalina que se puede atribuir a la capa de PANI. El recubrimiento observado es uniforme en los dos materiales fotosensibilizados con un espesor de 5 nm para el material STP80 y de 3 nm para

MSTP80 exhibiendo con ello el éxito en la impregnación de los materiales con polianilina.

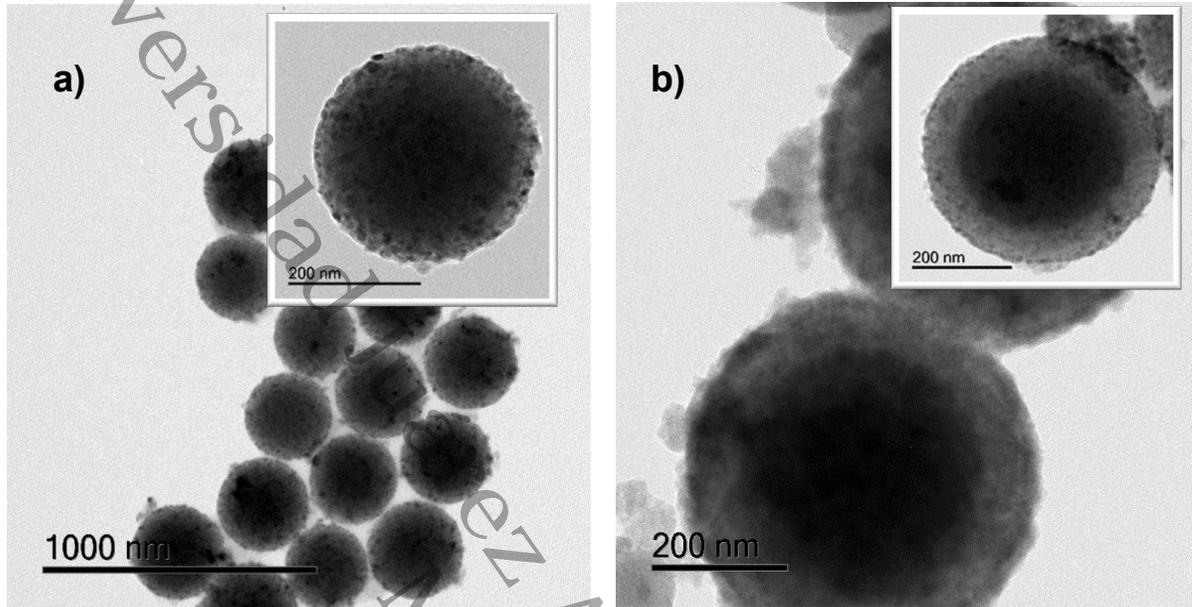


Figura 4.17. Micrografía TEM de partículas esféricas a) no porosas y b) porosas, con recubrimiento de TiO_2/PANI .

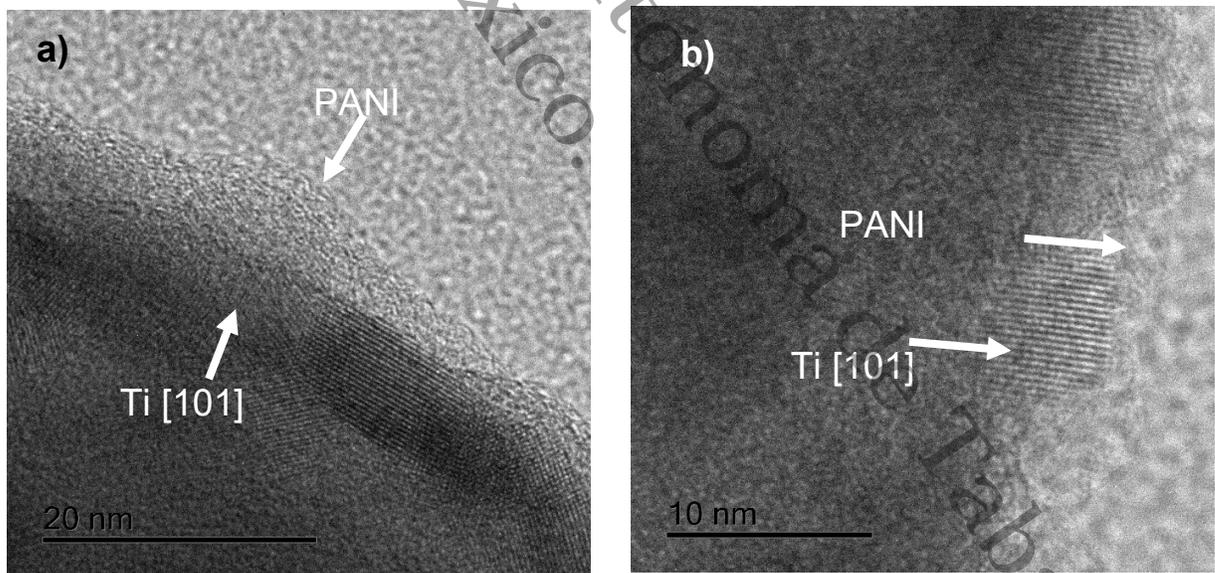


Figura 4.18. Micrografía TEM de partículas esféricas a) STP80 y b) MSTP80 mostrando con detalle el recubrimiento de polianilina.

5.6 Fotocatálisis

La fotocatalisis heterogénea es una técnica utilizada en la degradación de compuestos fenólicos y sus derivados en un medio acuoso. Se han realizado numerosos estudios sobre la actividad fotocatalítica del TiO_2 bajo radiación de luz ultravioleta, mientras que el SiO_2 es un material no fotoactivo (pero si químicamente inerte y térmicamente estable); el propósito de esta investigación ha sido la búsqueda de la sinergia con las propiedades tanto del SiO_2 y del TiO_2 , así como, de la polianilina conductora hacia la fotodegradación del fenol.

Para demostrar la fotoactividad mejorada, los experimentos se realizaron bajo irradiación de luz visible, utilizando un LED de 100W de potencia eléctrica cuya distribución espectral se ubica entre los 400 a 800 nm.

Las reacciones fueron monitoreadas por medio de espectrofotometría UV-Vis, a partir de las alícuotas extraídas del reactor en períodos determinados de tiempo para los distintos fotocatalizadores, el tiempo considerado de reacción/irradiación fue de 190 minutos. La adsorción del fenol en la superficie para cada material se llevó a cabo con oxigenación y sin irradiación por un lapso de 30 minutos.

Se comprobó a través de una reacción de fotólisis (solución con 10 ppm de fenol sin catalizador), que el fenol no muestra una disminución significativa con respecto a la concentración inicial, esta reacción se monitoreo por un intervalo de tiempo de 180 minutos.

La Figura 5.19, presenta los porcentajes de degradación del fenol como función del tiempo de reacción para los materiales. En el proceso de adsorción-desorción los materiales impregnados con polianilina no muestran una disminución significativa de la concentración inicial de fenol, el valor máximo obtenido fue alrededor del 3% para el material MSTP80, este valor es muy similar al obtenido para el proceso de fotólisis con una disminución del 4% en menos de 180 minutos

de reacción. Se observa una mayor adsorción en los materiales con núcleo poroso.

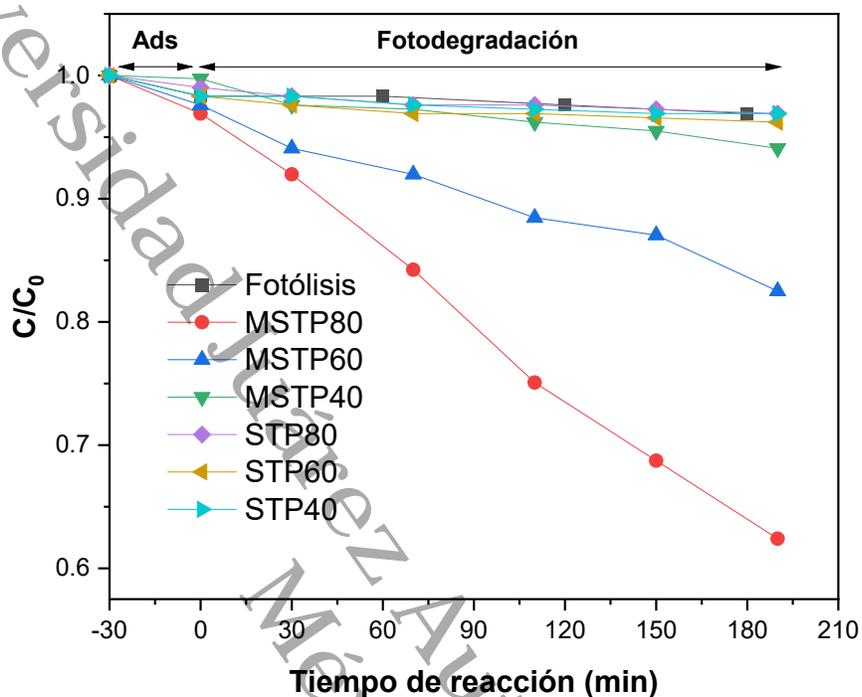


Figura 5.19. Curvas de degradación del fenol por core/shell impregnados con diferentes concentraciones de polianilina, con núcleos de SiO₂ porosos y no poroso.

Cuando la fuente de luz visible actúa sobre el material core/shell poroso impregnado con polianilina, se logra observar claramente la fotoactividad en la disminución del porcentaje de concentración de fenol. Los resultados muestran, que los materiales core/shell con núcleo poroso, la actividad fotocatalítica fue incrementándose al disminuir la cantidad de polianilina. La relación molar 1:80 correspondiente al fotocatalizador MSTP80 fue el más fotoactivo, alcanzando un porcentaje de eliminación del fenol del 40% aproximadamente, seguido del MSTP60 y MSTP40 con porcentajes de reducción de fenol del 13% y 5 % respectivamente. Los materiales basados en núcleos no poroso irradiados con la misma fuente de luz, exhiben un desempeño casi nulo, a pesar de contar con

niveles de absorción similares en la región visible al material poroso, debido a la modificación superficial de PANI, descrito en la caracterización UV-Vis de sólidos.

Varios autores han reportado que el efecto de fotodegradación es un fenómeno superficial [39,130,132], de esta forma los núcleos de SiO₂ que actúan como soporte, pueden mejorar el área superficial específica del material fotoactivo [133]. En nuestro caso el área específica del material más activo (MSTP80) fue de 110 m²/g aproximadamente, después de la deposición del TiO₂ y el recubrimiento de PANI, siendo mayor en comparación con el área específica del TiO₂ puro (P25, 50 m²/g) [126].

Los resultados indican que efectivamente el área específica expuesta a la irradiación permite incrementar la captura de fotones. En este sentido, la polianilina juega un papel importante al inyectar estos electrones en la banda de conducción de TiO₂ bajo la irradiación de luz visible, y el predominio del TiO₂ con un tamaño de cristalito menor a los 20 nm, identificado por DRX, desencadenan la formación de radicales [134,135]. Además, como se ha mencionado la polianilina es un donante de electrones eficaz y buen transportador de huecos tras la excitación con luz visible [136]. Por lo tanto, se logró una rápida separación de carga fotogenerada y una recombinación de carga relativamente lenta, lo que mejoró significativamente la actividad fotocatalítica del sistema core/shell poroso.

Hay un fenómeno adicional provocado por los núcleos al sistema TiO₂/PANI, y es propuesto por Lee, J.W y colaboradores [131], en la interfaz de SiO₂-TiO₂, ellos sugieren que los núcleos de SiO₂ pueden servir como receptor de electrones temporales. Durante la fotoexcitación, los electrones generados en la frontera de las capas de SiO₂ y TiO₂ se transfieren y se almacenan en el núcleo de sílice momentáneamente. El electrón se devuelve a la capa, cuando sea necesario, para mantener el equilibrio carga/electrón y mantener la integridad de la interfaz

core/shell, reduciendo con ello la recombinación de los pares e^-/h^+ , necesarios para la mejora del proceso fotocatalítico [131].

Tabla 5.3. Parámetros cinéticos estimados a través de la cinética de pseudo-primer orden y del modelo Langmuir- Hinshelwood.

| Fotocatalizador | $k \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$ | $t^{1/2} \text{ (min)}$ | % Degradación |
|-----------------|----------------------------------------------|-------------------------|---------------|
| MSTP80 | 2.3 | 301 | 38 |
| MSTP60 | 0.76 | 911 | 13 |
| MSTP40 | 0.24 | 2887 | 5 |
| STP80 | 0.102 | 6794 | 3 |
| STP60 | 0.08 | 8662 | 3 |
| STP40 | 0.01 | 69300 | 3 |

La fotodegradación de los contaminantes orgánicos sigue una cinética de pseudo-primer orden. Al graficar $-\ln(C_0/C)$ en función del tiempo de irradiación (Figura 5.20) se obtiene la ecuación de la recta, cuya pendiente es proporcional a la constante de velocidad. En la Tabla 5.3 se muestran los parámetros cinéticos estimados y los porcentajes degradados de fenol.

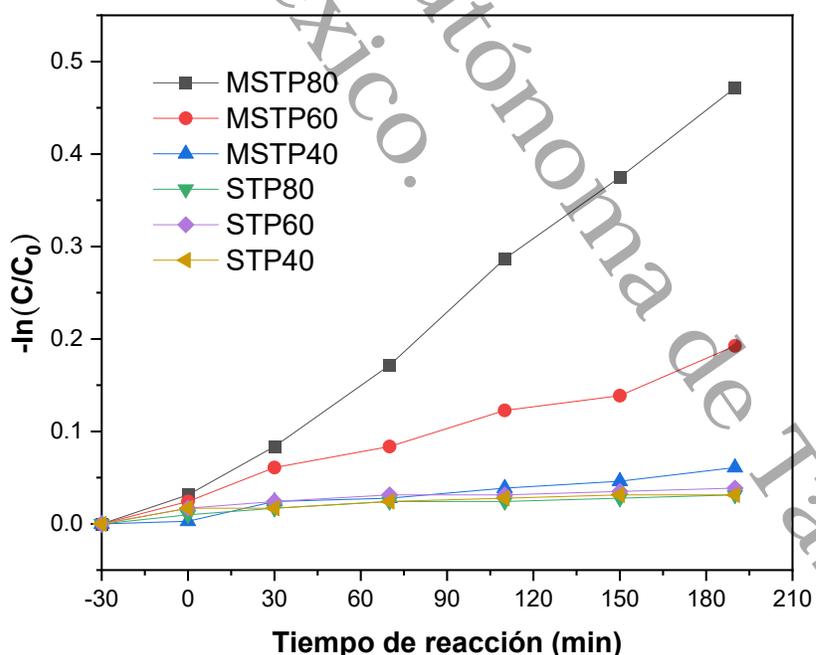


Figura 4.20. Cinética de pseudo primer orden para la fotodegradación de fenol.

El análisis cinético confirma que el sistema SiO₂/TiO₂ fotosensibilizado con relación 1:80 de PANI (MSTP80) es el que presenta el mayor valor para la constante k, y tiempo de vida media de 301 minutos, para degradar el fenol aproximadamente a la mitad de su concentración.

Kakarla Raghava y colaboradores [137], desarrollaron nanopartículas de TiO₂ sensibilizadas con polianilina. La actividad fotocatalítica de las muestras preparadas se evaluó por su capacidad para descomponer una solución de contaminantes orgánicos (RhB, MB y fenol) bajo luz ultravioleta a temperatura ambiente, no se describen las características de la fuente de luz, como longitud rango de emisión y potencia de irradiación. Fang Wang y Shi Xiong [138], sintetizaron polianilina sobre partículas de TiO₂ comercial, reportaron la degradación de azul de metileno a 10 ppm con irradiación de luz natural, asegurando obtener una degradación del 86% en 90 minutos de reacción. Yaocheng Deng y colaboradores [85], obtuvieron esferas mesoporosas de TiO₂ y polianilina, degradando rodamina B y azul de metileno hasta en un 90%, la fuente de luz corresponde a una lámpara de xenón de 300W, utilizaron un filtro de corte de 400 nm.

Los resultados de la fotoactividad presentada por el material MSTP80 son destacados, es importante mencionar que la fuente de luz usada para la reacción fotocatalítica, su espectro de emisión se ubica solo en la región visible, no existe para esta fuente de luz blanca alguna componente por debajo de los 400 nm, es así, que se puede atribuir la fotoactividad a los electrones y huecos promovidos (por la mayor generación de radicales hidroxilo) [139,140] por la activación de la polianilina conductora y la sinergia con el TiO₂ y SiO₂.

La mayoría de los trabajos citados las moléculas de prueba han sido colorantes, donde las pruebas fotocatalítica hacen uso de lámparas de alta potencia de tipo

incandescentes o xenón con potencias de 100-300 W con filtros de corte, o hacen uso fuentes de luz UV.

El mecanismo fotocatalítico TiO_2/PANI con irradiación de luz visible ha sido descrito por diferentes autores [25,136] y es propuesto de la siguiente manera (ver Figura 5.21), las moléculas de polianilina absorbe luz visible, excitándose y generando una vacante electrónica en el nivel HOMO del mismo, promoviendo de esta forma un electrón fotoexcitado en el nivel LUMO, este traslado del electrón excitado del nivel π a π^* y la coincidencia existente entre los niveles de energía de la banda de conducción del TiO_2 y el π^* permite tener un efecto sinérgico, basado en este efecto, los electrones en estado excitado de las moléculas de PANI pueden ser inyectadas a la banda de conducción del TiO_2 , migrando posteriormente a la superficie para reaccionar con agua y oxígeno produciendo radicales hidroxilo y superóxido responsables de la degradación del compuesto orgánico [138,141].

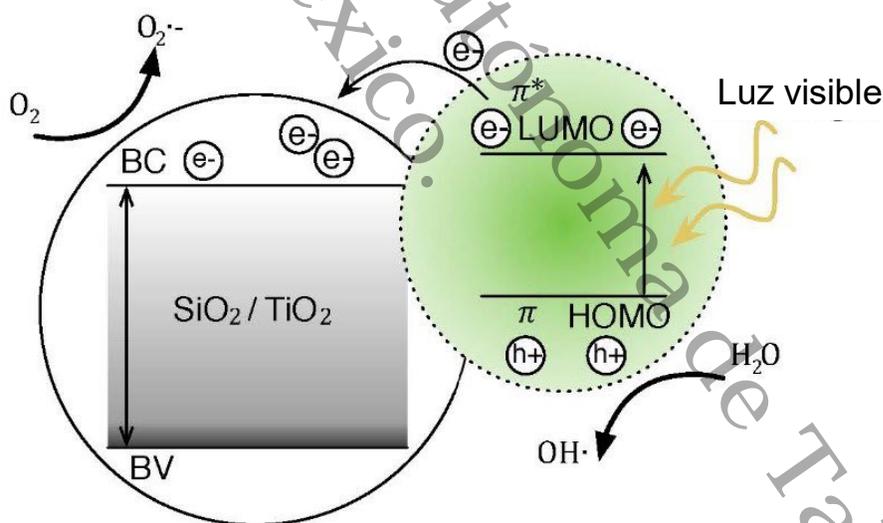


Figura 5.21. Representación esquemática de la transferencia del par e^-/h^+ en el sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ fotosensibilizado con PANI.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

6 CONCLUSIONES

Se obtuvo con éxito dos grupos de partículas core/shell (porosa y no porosa) de SiO₂/TiO₂ impregnadas con diferentes concentraciones de polianilina en su estado conductor, el sistema core/shell se obtuvo eficientemente por un sistema paso a paso usando el método sol-gel, la impregnación de polianilina se logró con la oxidación química in situ del monómero de anilina en un medio ácido. El proceso de oxidación en la síntesis de la polianilina permitió tener el estado de oxidación adecuado, alcanzando de esta forma el nivel de dopado (protonación) para obtener la sal de emeraldina o polianilina conductora. Este resultado se puede evidenciar por los espectros de absorción de UV-Vis, que los materiales con la polianilina conductora muestran en tres zonas representativas. La longitud de absorción en los 320 nm representa las transiciones π a π^* del anillo de benceno, la absorción cercana a los 440 y 700 nm corresponde a las especies polaron, especies que se requieren para la conductividad del polímero conjugado.

El método de síntesis empleado permitió la obtención de un material con morfología homogénea, permitiendo el control del tamaño y composición superficial de las esferas, esta forma en particular permite una mayor captación de la radiación al encontrarse en un sistema de reacción homogéneo, de esta forma se puede producir un aumento en los radicales hidroxilos en la superficie del sistema core/shell.

El material de mayor área específica confirmó que los procesos de adsorción son relevantes para aumentar la cantidad de especies reactivas (materiales porosos MSTP), esto se logró por la adecuada incorporación del CTAB como estructurante en la formación de los núcleos porosos, esta porosidad, adicionalmente fue corroborada por los análisis de microscopia de alta resolución donde se demostró un control sobre el espesor de las sucesivas capas.

La mejora en la fotoactividad obtenida por el sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{PANI}$ se logró con el material con menor concentración de PANI (MSTP80) logrando obtener el mayor porcentaje de fotodegradación después de 190 minutos empleando luz en el espectro visible. A esta baja concentración del polímero conductor se logra una transferencia exitosa de portadores de carga al sistema de semiconductores $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ sin aumentar el proceso de recombinación del par electrón-hueco.

Es bien conocido que del sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ solo el TiO_2 en su fase anatasa es un material fotoactivo bajo radiación de mayor energía (ultravioleta), en este estudio se demostró que puede ser ampliado su espectro de acción al combinarse eficientemente con un material poroso que aporte mayor área específica (SiO_2) y un polímero conductor en su superficie, logrando ser activado por luz emitida por diodos emisores de luz con irradiación únicamente en el espectro visible. Cabe resaltar que la molécula de prueba es un compuesto aromático estable, difícil de degradar, donde la mayor parte de los reportes emplean luz ultravioleta o luz solar simulada de mayor potencia (<300W) mientras que para nuestro caso se empleó un sistema de bajo costo de menor energía (100W), siendo fotoactivos incluso, todos los materiales porosos fotosensibilizados.

CAPÍTULO VII

RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

7 RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS

Para la comprensión completa del polímero conductor en el sistema core/shell se necesitan estudios adicionales, por ejemplo, espectroscopia de fotoluminiscencia para la comprensión de los procesos de fotoexcitación y relajación. También es necesaria la evaluación de los radicales hidroxilos por espectroscopia de fluorescencia para rastrear su formación a diferentes concentraciones de polímero.

Se puede continuar trabajando en las nanopartículas de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{PANI}$ mesoporosas evaluando su actividad fotocatalítica en compuestos diferentes del fenol, el tiempo de vida útil a través de ciclos de reacción y su posible reactivación fotocatalítica.

Se recomienda utilizar el sistema de nanopartículas core/shell, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mesoporoso haciendo modificaciones en el tipo de fotosensibilizador.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Salvador AG, Salvador LG. Evaluación de impacto ambiental. Pearson Educación; 2005.
- [2] Michałowicz J, Duda W. Phenols -- Sources and Toxicity. Polish J Environ Stud 2007;16:347–62.
- [3] Rauf MA, Ashraf SS. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. Chem Eng J 2009;151:10–8. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.026>.
- [4] Crittenden JC, Trussell RR, Hand DW, Howe KJ, Tchobanoglous G. MWH's Water Treatment: Principles and Design. John Wiley & Sons; 2012.
- [5] Gaya UI, Abdullah AH. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. J Photochem Photobiol C Photochem Rev 2008;9:1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>.
- [6] Zhang L, He D, Jiang P. MnO₂-doped anatase TiO₂—An excellent photocatalyst for degradation of organic contaminants in aqueous solution. vol. 10. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.03.015>.
- [7] Zangeneh H, Zinatizadeh AA, Feyzi M, Zinadini S, Bahnemann DW. Photomineralization of recalcitrant wastewaters by a novel magnetically recyclable boron doped-TiO₂-SiO₂ cobalt ferrite nanocomposite as a visible-driven heterogeneous photocatalyst. J Environ Chem Eng 2018;6:6370–81. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.001>.
- [8] Fujishima A, Zhang X, Tryk DA. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. Surf Sci Rep 2008; 63:515–82. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>.

- [9] Cendrowski K, Chen X, Zielinska B, Kalenczuk RJ, Rümmeli MH, Büchner B, et al. Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of core/shell mesoporous silica nanospheres supporting nanocrystalline titania. *J Nanoparticle Res* 2011;13:5899–908. <https://doi.org/10.1007/s11051-011-0307-1>.
- [10] Liang H, Jia Z, Zhang H, Wang X, Wang J. Photocatalysis oxidation activity regulation of Ag/TiO₂ composites evaluated by the selective oxidation of Rhodamine B. *Appl Surf Sci* 2017;422:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.211>.
- [11] Macedo ER, Oliveira PS, de Oliveira HP. Synthesis and characterization of branched polypyrrole/titanium dioxide photocatalysts. *J Photochem Photobiol A Chem* 2015;307:108–14. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.04.013>.
- [12] Feizpoor S, Habibi-Yangjeh A, Vadivel S. Novel TiO₂/Ag₂CrO₄ nanocomposites: Efficient visible-light-driven photocatalysts with n–n heterojunctions. *J Photochem Photobiol A Chem* 2017;341:57–68. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.03.028>.
- [13] Yaparathne S, Tripp CP, Amirbahman A. Photodegradation of taste and odor compounds in water in the presence of immobilized TiO₂-SiO₂ photocatalysts. *J Hazard Mater* 2018;346:208–17. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.029>.
- [14] Levinson R, Berdahl P, Akbari H. Solar spectral optical properties of pigments—Part I: model for deriving scattering and absorption coefficients from transmittance and reflectance measurements. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2005;89:319–49. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.11.012>.
- [15] Zhu Y, Xu S, Yi D. Photocatalytic degradation of methyl orange using

- polythiophene/titanium dioxide composites. *React Funct Polym* 2010;70:282–7. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.01.007>.
- [16] Murphy AB. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2007;91:1326–37. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.05.005>.
- [17] Li X, Wang D, Cheng G, Luo Q, An J, Wang Y. Preparation of polyaniline-modified TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light illumination. *Appl Catal B Environ* 2008;81:267–73. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.12.022>.
- [18] Mills A, Hill G, Bhopal S, Parkin IP, O'Neill SA. Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis. *J Photochem Photobiol A Chem* 2003;160:185–94. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00206-5](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00206-5).
- [19] Deivanayaki S, Ponnuswamy V, Ashokan S, Jayamurugan P, Mariappan R. Synthesis and characterization of TiO₂-doped Polyaniline nanocomposites by chemical oxidation method. *Mater Sci Semicond Process* 2013;16:554–9. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2012.07.004>.
- [20] Rahimi N, Pax RA, Gray EMA. Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications. *Prog Solid State Chem* 2016;44:86–105. <https://doi.org/10.1016/J.PROGSOLIDSTCHEM.2016.07.002>.
- [21] Wahyuni S, Kunarti ES, Swasono RT, Kartini I. Characterization and Photocatalytic Activity of TiO₂(rod)-SiO₂-Polyaniline Nanocomposite. *Indones J Chem* 2018;18:321–30. <https://doi.org/10.22146/ijc.22550>.
- [22] Abed MY, Youssif MA, Aziz HA, Shenashen MA. Synthesis and enhancing electrical properties of PANI and PPA composites. *Egypt J Pet*

- 2014;23:271–7. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2014.08.003>.
- [23] Mohamed MM, Al-Sharif MS. Visible light assisted reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol on Ag/TiO₂ photocatalysts synthesized by hybrid templates. *Appl Catal B Environ* 2013;142:432–41. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.058>.
- [24] Li Q, Zhang C, Li J. Photocatalysis and wave-absorbing properties of polyaniline/TiO₂ microbelts composite by in situ polymerization method. *Appl Surf Sci* 2010;257:944–8. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.098>.
- [25] Wang N, Li J, Lv W, Feng J, Yan W. Synthesis of polyaniline/TiO₂ composite with excellent adsorption performance on acid red G. *RSC Adv* 2015;5:21132–41. <https://doi.org/10.1039/C4RA16910G>.
- [26] Wang F, Min S, Han Y, Feng L. Visible-light-induced photocatalytic degradation of methylene blue with polyaniline-sensitized TiO₂ composite photocatalysts. *Superlattices Microstruct* 2010;48:170–80. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2010.06.009>.
- [27] Bennett H, Porter SJ. Novel electrochemical techniques for the study of conducting polymers. *Synth Met* 1989;28:103–12. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(89\)90506-7](https://doi.org/10.1016/0379-6779(89)90506-7).
- [28] Le TH, Kim Y, Yoon H. Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. *Polymers (Basel)* 2017;9. <https://doi.org/10.3390/polym9040150>.
- [29] Li S, Dong H, Cao Y. Synthesis and characterization of soluble polyaniline. *Synth Met* 1989;29:329–36. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(89\)90314-7](https://doi.org/10.1016/0379-6779(89)90314-7).

- [30] Budi S, Rahmadi F, Muhab S. The high capacitance and surface area of a polyaniline/polypyrrole composite. *J Chem Technol Metall* 2020;55:28–33.
- [31] Nakata K, Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev* 2012;13:169–89. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>.
- [32] Lee J-W, Kong S, Kim W-S, Kim J. Preparation and characterization of SiO₂/TiO₂ core-shell particles with controlled shell thickness. *Mater Chem Phys* 2007;106:39–44. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2007.05.019>.
- [33] Wu L, Zhou Y, Nie W, Song L, Chen P. Synthesis of highly monodispersed teardrop-shaped core-shell SiO₂/TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activities. *Appl Surf Sci* 2015;351:320–6. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.152>.
- [34] Ullah S, Ferreira-Neto EP, Pasa AA, Alcântara CCJ, Acuña JJS, Bilmes SA, et al. Enhanced photocatalytic properties of core@shell SiO₂@TiO₂ nanoparticles. *Appl Catal B Environ* 2015;179:333–43. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.036>.
- [35] Lee SW, Kim YU, Choi SS, Park TY, Joo YL, Lee SG. Preparation of SiO₂/TiO₂ composite fibers by sol-gel reaction and electrospinning. *Mater Lett* 2007;61:889–93. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2006.06.020>.
- [36] Chen X, Sun H, Zhang J, Guo Y, Kuo D-H. Cationic S-doped TiO₂/SiO₂ visible-light photocatalyst synthesized by co-hydrolysis method and its application for organic degradation. *J Mol Liq* 2019;273:50–7. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.021>.
- [37] Abou Rida M, Harb F. Synthesis and Characterization of Amorphous Silica

- Nanoparticles from Aqueous Silicates Using Cationic Surfactants. *J Mater Miner J Met Mater Min* 2014;24:37–42. <https://doi.org/10.14456/jmmm.2014.7>.
- [38] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J Colloid Interface Sci* 1968;26:62–9. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5).
- [39] Budiarti HA, Puspitasari RN, Hatta AM, Sekartedjo, Risanti DD. Synthesis and Characterization of $\text{TiO}_2@ \text{SiO}_2$ and $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ Core-Shell Structure Using Lapindo Mud Extract via Sol-Gel Method. *Procedia Eng* 2017;170:65–71. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.03.013>.
- [40] Tyman JHP (John HP. Synthetic and natural phenols 1996:700.
- [41] Masqué N, Pocurull E, Marcé RM, Borrull F. Determination of eleven priority EPA phenolics at ng L⁻¹ levels by on-line solid-phase extraction and liquid chromatography with UV and electrochemical detection. *Chromatographia* 1998;47:176–82. <https://doi.org/10.1007/BF02466578>.
- [42] Naddeo V, Rizzo L, Belgiorno V. *Water, Wastewater and Soil Treatment by Advanced Oxidation Processes*. LULU Press; 2011.
- [43] *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*. 1;2014; Dordrecht: Springer Verlag; 2014.
- [44] Fujishima A, Rao TN, Tryk DA. Titanium dioxide photocatalysis. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev* 2000;1:1–21. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2).
- [45] Tong H, Ouyang S, Bi Y, Umezawa N, Oshikiri M, Ye J. Nano-photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges. *Adv Mater* 2012;24:229–251. <https://doi.org/10.1002/adma.201102752>.

- [46] Fujishima A, Zhang X, Tryk DA. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. Surf Sci Rep 2008;63:515–82. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>.
- [47] Mills A, Lee S-K. A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications. J Photochem Photobiol A Chem 2002;152:233–47. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00243-5](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00243-5).
- [48] Malato S, Fernández-Ibáñez P, Maldonado MI, Blanco J, Gernjak W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. Catal Today 2009;147:1–59. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>.
- [49] Christian GD, Sarmiento Ortega S, González y Pozo V. Química analítica 2009.
- [50] Crean GM, Stuck R, Woollam JA, European Materials Research Society. Semiconductor materials analysis and fabrication process control: proceedings of Symposium D on Diagnostic Techniques for Semiconductor Materials Analysis and Fabrication Process Control of the 1992 E-MRS Spring Conference, Strasbourg, France, June 2-5, 1992 1993:338.
- [51] Graf C, Ohser-Wiedemann R, Kreisel G. Preparation and characterization of doped metal-supported TiO₂-layers. J Photochem Photobiol A Chem 2007;188:226–34. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.12.019>.
- [52] Wang Y, Wang Q, Zhan X, Wang F, Safdar M, He J. Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review. Nanoscale 2013;5:8326–39. <https://doi.org/10.1039/C3NR01577G>.
- [53] The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. J Phys Condens Matter 2012;24:195503.

- [54] Mills A, Le Hunte S. An overview of semiconductor photocatalysis. *J Photochem Photobiol A Chem* 1997;108:1–35. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00118-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00118-4).
- [55] Li Z, Hou B, Xu Y, Wu D, Sun Y, Hu W, et al. Comparative study of sol–gel–hydrothermal and sol–gel synthesis of titania–silica composite nanoparticles. *J Solid State Chem* 2005;178:1395–405. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.12.034>.
- [56] Zhang H, Liu G, Shi L, Liu H, Wang T, Ye J. Engineering coordination polymers for photocatalysis. *Nano Energy* 2016;22:149–68. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.01.029>.
- [57] Schindler KM, Kunst M. Charge-carrier dynamics in titania powders. *J Phys Chem* 2002;94:8222–6. <https://doi.org/10.1021/J100384A045>.
- [58] Maeda M, Watanabe T. Effects of crystallinity and grain size on photocatalytic activity of titania films. *Surf Coatings Technol* 2007;201:9309–12. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2007.04.094>.
- [59] Falahatdoost S, Ara MHM, Shaban Z, Ghazyani N. Optical investigation of shell thickness in light scattering SiO₂ particle with TiO₂ nanoshells and its application in dye sensitized solar cells. *Opt Mater (Amst)* 2015;47:51–5. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2015.06.053>.
- [60] Zhang Q, Zhang T, Ge J, Yin Y. Permeable silica shell through surface-protected etching. *Nano Lett* 2008;8:2867–71. <https://doi.org/10.1021/nl8016187>.
- [61] Li Q, Dong P. Preparation of nearly monodisperse multiply coated submicrospheres with a high refractive index. *J Colloid Interface Sci* 2003;261:325–9. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00060-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00060-2).

- [62] Chen Y, Chen H, Zhang S, Chen F, Zhang L, Zhang J, et al. Multifunctional mesoporous nanoellipsoids for biological bimodal imaging and magnetically targeted delivery of anticancer drugs. *Adv Funct Mater* 2011;21:270–8. <https://doi.org/10.1002/adfm.201001495>.
- [63] Sun J, Xu K, Shi C, Ma J, Li W, Shen X. Influence of core/shell TiO₂@SiO₂ nanoparticles on cement hydration. *Constr Build Mater* 2017;156:114–22. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.124>.
- [64] Zhang Q, Ge J, Goebel J, Hu Y, Lu Z, Yin Y. Rattle-type silica colloidal particles prepared by a surface-protected etching process. *Nano Res* 2009;2:583–91. <https://doi.org/10.1007/s12274-009-9060-5>.
- [65] Verma J, Nigam S, Sinha S, Bhattacharya A. Development of polyurethane based anti-scratch and anti-algal coating formulation with silica-titania core-shell nanoparticles. *Vacuum* 2018;153:24–34. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.03.034>.
- [66] Roose B, Pathak S, Steiner U. Doping of TiO₂ for sensitized solar cells. *Chem Soc Rev* 2015;44:8326–49. <https://doi.org/10.1039/c5cs00352k>.
- [67] Liang H, Li X. Visible-induced photocatalytic reactivity of polymer-sensitized titania nanotube films. *Appl Catal B Environ* 2009;86:8–17. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.07.015>.
- [68] Chen X, Li H, Wu H, Wu Y, Shang Y, Pan J, et al. Fabrication of TiO₂@PANI nanobelts with the enhanced absorption and photocatalytic performance under visible light. *Mater Lett* 2016;172:52–5. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.02.134>.
- [69] Chatterjee D, Dasgupta S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev*

- 2005;6:186–205. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2005.09.001>.
- [70] Lu Y, Wang D, Ma C, Yang H. The effect of activated carbon adsorption on the photocatalytic removal of formaldehyde. *Build Environ* 2010;45:615–21. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2009.07.019>.
- [71] Wang W, Fang J, Shao S, Lai M, Lu C. Compact and uniform TiO₂@g-C₃N₄ core-shell quantum heterojunction for photocatalytic degradation of tetracycline antibiotics. *Appl Catal B Environ* 2017;217:57–64. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.037>.
- [72] Razak S, Nawi MA, Haitham K. Fabrication, characterization and application of a reusable immobilized TiO₂–PANI photocatalyst plate for the removal of reactive red 4 dye. *Appl Surf Sci* 2014;319:90–8. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.049>.
- [73] Yamjala K, Nainar MS, Ramiseti NR. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry – A review. *Food Chem* 2016;192:813–24. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.085>.
- [74] Chen F, Zou W, Qu W, Zhang J. Photocatalytic performance of a visible light TiO₂ photocatalyst prepared by a surface chemical modification process. vol. 10. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.04.005>.
- [75] Mao H, Deng H, Li H, Shen Y, Lu Z, Xu H. Photosensitization of TiO₂ semiconductor with porphyrin. *J Photochem Photobiol A Chem* 1998;114:209–12. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00260-8](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00260-8).
- [76] Hirano K, Suzuki E, Ishikawa A, Moroi T, Shiroishi H, Kaneko M. Sensitization of TiO₂ particles by dyes to achieve H₂ evolution by visible light. *J Photochem Photobiol A Chem* 2000;136:157–61. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(00\)00342-7](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00342-7).

- [77] Scandola F, Balzani V. Energy-transfer processes of excited states of coordination compounds. *J Chem Educ* 1983;60:814. <https://doi.org/10.1021/ed060p814>.
- [78] Balzani V, Bolletta F, Ciano M, Maestri M. Electron transfer reactions involving light. *J Chem Educ* 1983;60:447. <https://doi.org/10.1021/ed060p447>.
- [79] Das DP, Biswal N, Martha S, Parida KM. Solar-light induced photodegradation of organic pollutants over CdS-pillared zirconium–titanium phosphate (ZTP). *J Mol Catal A Chem* 2011;349:36–41. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.08.012>.
- [80] Tyner T, Francis J. ACS Reagent Chemicals. American Chemical Society; 2017. <https://doi.org/10.1021/acsreagents>.
- [81] Biswas M, Sinha Ray S, Liu Y. Water dispersible conducting nanocomposites of poly(N-vinylcarbazole), polypyrrole and polyaniline with nanodimensional manganese (IV) oxide. *Synth Met* 1999;105:99–105. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00049-1](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00049-1).
- [82] Bejbouj H, Vignau L, Miane JL, Olinga T, Wantz G, Mouhsen A, et al. Influence of the nature of polyaniline-based hole-injecting layer on polymer light emitting diode performances. *Mater Sci Eng B Solid-State Mater Adv Technol* 2010;166:185–9. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.09.032>.
- [83] Wen P, Yang S, Ishikawa Y, Itoh H, Feng Q. Visible light sensitization effect of polyaminobenzoate adsorbed on TiO₂ nanocrystal surface. *Appl Surf Sci* 2011;257:2126–33. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.09.061>.
- [84] Deng F, Li Y, Luo X, Yang L, Tu X. Preparation of conductive polypyrrole/TiO₂ nanocomposite via surface molecular imprinting technique

- and its photocatalytic activity under simulated solar light irradiation. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2012;395:183–9. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.029>.
- [85] Deng Y, Tang L, Zeng G, Dong H, Yan M, Wang J, et al. Enhanced visible light photocatalytic performance of polyaniline modified mesoporous single crystal TiO₂ microsphere. *Appl Surf Sci* 2016;387:882–93. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.026>.
- [86] Zhang L, Liu P, Su Z. Preparation of PANI–TiO₂ nanocomposites and their solid-phase photocatalytic degradation. *Polym Degrad Stab* 2006;91:2213–9. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.01.002>.
- [87] Hench LL, West JK. The Sol-Gel Process. *Chem Rev* 1990;90:33–72. <https://doi.org/10.1021/cr00099a003>.
- [88] Danks AE, Hall SR, Schnepf Z. The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis. *Mater Horizons* 2016;3:91–112. <https://doi.org/10.1039/c5mh00260e>.
- [89] Guglielmi M, Kikelbick G, Martucci A. Sol-gel nanocomposites n.d.:227.
- [90] Kikelbick G. Introduction to sol-gel nanocomposites. *Sol-Gel Nanocomposites* 2014:1–19. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-1209-4_1.
- [91] Wang X, Lim TT. Effect of hexamethylenetetramine on the visible-light photocatalytic activity of C-N codoped TiO₂ for bisphenol A degradation: Evaluation of photocatalytic mechanism and solution toxicity. *Appl Catal A Gen* 2011;399:233–41. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.04.002>.
- [92] Mohamed El-Toni A, Khan A, Abbas Ibrahim M, Puzon Labis J, badr G, Al-Hoshan M, et al. Synthesis of double mesoporous core-shell silica spheres

- with tunable core porosity and their drug release and cancer cell apoptosis properties. *J Colloid Interface Sci* 2012;378:83–92. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.04.006>.
- [93] Wang X-D, Shen Z-X, Sang T, Cheng X-B, Li M-F, Chen L-Y, et al. Preparation of spherical silica particles by Stöber process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate. *J Colloid Interface Sci* 2010;341:23–9. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2009.09.018>.
- [94] Sun B, Chai J, Chai Z, Zhang X, Cui X, Lu J. A surfactant-free microemulsion consisting of water, ethanol, and dichloromethane and its template effect for silica synthesis. *J Colloid Interface Sci* 2018;526:9–17. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.04.072>.
- [95] Guo J, Liu X, Cheng Y, Li Y, Xu G, Cui P. Size-controllable synthesis of monodispersed colloidal silica nanoparticles via hydrolysis of elemental silicon. *J Colloid Interface Sci* 2008;326:138–42. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.07.020>.
- [96] Green D., Lin J., Lam Y-F, Hu MZ-C, Schaefer DW, Harris M. Size, volume fraction, and nucleation of Stöber silica nanoparticles. *J Colloid Interface Sci* 2003;266:346–58. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00610-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00610-6).
- [97] Yoon SB, Kim JY, Kim JH, Park YJ, Yoon KR, Park SK, et al. Synthesis of monodisperse spherical silica particles with solid core and mesoporous shell: Mesopore channels perpendicular to the surface. *J Mater Chem* 2007;17:1758–61. <https://doi.org/10.1039/b617471j>.
- [98] Vazquez NI, Gonzalez Z, Ferrari B, Castro Y. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles by sol–gel as nanocontainer for future drug delivery applications. *Boletín La Soc Española Cerámica y Vidr* 2017;56:139–45. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2017.03.002>.

- [99] Yang P, Quan Z, Lu L, Huang S, Lin J. Luminescence functionalization of mesoporous silica with different morphologies and applications as drug delivery systems. *Biomaterials* 2008;29:692–702. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.10.019>.
- [100] Li J, Zhu L, Wu Y, Harima Y, Zhang A, Tang H. Hybrid composites of conductive polyaniline and nanocrystalline titanium oxide prepared via self-assembling and graft polymerization. *Polymer (Guildf)* 2006;47:7361–7. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.08.059>.
- [101] Sathiyarayanan S, Syed Azim S, Venkatachari G. Preparation of polyaniline–TiO₂ composite and its comparative corrosion protection performance with polyaniline. *Synth Met* 2007;157:205–13. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2007.01.012>.
- [102] Jo W-K, Tayade RJ. New Generation Energy-Efficient Light Source for Photocatalysis: LEDs for Environmental Applications. *Ind Eng Chem Res* 2014;53:2073–84. <https://doi.org/10.1021/ie404176g>.
- [103] Cogdell JR, Ramírez FJR, Treviño CP. *Fundamentos de electrónica*. Pearson educacion; 2000.
- [104] Plumeré N, Ruff A, Speiser B, Feldmann V, Mayer HA. Stöber silica particles as basis for redox modifications: Particle shape, size, polydispersity, and porosity. *J Colloid Interface Sci* 2012;368:208–19. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.10.070>.
- [105] Chen X. Core/shell structured silica spheres with controllable thickness of mesoporous shell and its adsorption, drug storage and release properties. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2013;428:79–85. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.03.038>.

- [106] Zhao L, Yu J, Cheng B. Preparation and characterization of SiO₂/TiO₂ composite microspheres with microporous SiO₂ core/mesoporous TiO₂ shell. *J Solid State Chem* 2005;178:1818–24. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.03.024>.
- [107] López R, Gómez R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. *J Sol-Gel Sci Technol* 2012;61:1–7. <https://doi.org/10.1007/S10971-011-2582-9>.
- [108] Christian GD. *Química analítica*. McGraw-Hill Interamericana de España S.L.; 2009.
- [109] Martucci A. Characterization methods. *Sol-Gel Nanocomposites* 2014:83–108. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-1209-4_4.
- [110] Zhen C, Wu T, Kadi MW, Ismail I, Liu G, Cheng H-M. Design and construction of a film of mesoporous single-crystal rutile TiO₂ rod arrays for photoelectrochemical water oxidation. *Chinese J Catal* 2015;36:2171–7. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60981-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60981-0).
- [111] Stuart BH. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. *Infrared Spectrosc Fundam Appl* 2005:1–224. <https://doi.org/10.1002/0470011149>.
- [112] Yao N, Wang ZL. *Handbook of microscopy for nanotechnology* 2005:731.
- [113] Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, Venturelli B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catal Today* 1998;41:207–19. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00050-9).
- [114] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V., Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem* 2015;87:1051–69. <https://doi.org/10.1515/PAC->

- 2014-1117/PDF.
- [115] Asenjo NG, Santamaría R, Blanco C, Granda M, Álvarez P, Menéndez R. Correct use of the Langmuir–Hinshelwood equation for proving the absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. *Carbon N Y* 2013;55:62–9. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2012.12.010>.
- [116] Ullah S, Ferreira-Neto EP, Pasa AA, Alcântara CCJ, Acuña JJS, Bilmes SA, et al. Enhanced photocatalytic properties of core@shell SiO₂@TiO₂ nanoparticles. *Appl Catal B Environ* 2015;179:333–43. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.036>.
- [117] Ghosh Chaudhuri R, Paria S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chem Rev* 2012;112:2373–433. <https://doi.org/10.1021/cr100449n>.
- [118] Ye M, Zhang Q, Hu Y, Ge J, Lu Z, He L, et al. Magnetically Recoverable Core–Shell Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity. *Chem – A Eur J* 2010;16:6243–50. <https://doi.org/10.1002/chem.200903516>.
- [119] Bazuła PA, Arnal PM, Galeano C, Zibrowius B, Schmidt W, Schüth F. Highly microporous monodisperse silica spheres synthesized by the Stöber process. *Microporous Mesoporous Mater* 2014;200:317–25. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2014.07.051>.
- [120] Zhu J, Liu X, Wang X, Huo X, Yan R. Preparation of polyaniline–TiO₂ nanotube composite for the development of electrochemical biosensors. *Sensors Actuators B Chem* 2015;221:450–7. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.06.131>.
- [121] Mahesh KPO, Kuo D-H, Huang B-R, Ujihara M, Imae T. Chemically

- modified polyurethane-SiO₂/TiO₂ hybrid composite film and its reusability for photocatalytic degradation of Acid Black 1 (AB 1) under UV light. *Appl Catal A Gen* 2014;475:235–41. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.01.044>.
- [122] Gilja V, Novaković K, Travas-Sejdic J, Hrnjak-Murgić Z, Roković MK, Žić M. Stability and Synergistic Effect of Polyaniline/TiO₂ Photocatalysts in Degradation of Azo Dye in Wastewater. *Nanomater (Basel, Switzerland)* 2017;7. <https://doi.org/10.3390/nano7120412>.
- [123] Ma J, Dai J, Duan Y, Zhang J, Qiang L, Xue J. Fabrication of PANI-TiO₂/rGO hybrid composites for enhanced photocatalysis of pollutant removal and hydrogen production. *Renew Energy* 2020;156:1008–18. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2020.04.104>.
- [124] López R, Gómez R. Photocatalytic Degradation of 4-Nitrophenol on Well Characterized Sol–Gel Molybdenum Doped Titania Semiconductors. *Top Catal* 2011;54:504–11. <https://doi.org/10.1007/s11244-011-9614-0>.
- [125] Kim B-S, Lee K-T, Huh P-H, Lee D-H, Jo N-J, Lee J-O. In situ template polymerization of aniline on the surface of negatively charged TiO₂ nanoparticles. *Synth Met* 2009;159:1369–72. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.03.012>.
- [126] López R, Gómez R, Llanos ME. Photophysical and photocatalytic properties of nanosized copper-doped titania sol-gel catalysts. *Catal Today* 2010;148:103–8. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2009.04.001>.
- [127] Wen B, Waterhouse GIN, Jia MY, Jiang X hui, Zhang ZM, Yu L min. The feasibility of polyaniline-TiO₂ coatings for photocathodic antifouling: antibacterial effect. *Synth Met* 2019;257:116175. <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2019.116175>.

- [128] Kobayashi Y, Imai J, Nagao D, Konno M. Fabrication of Eu-coated silica particles by homogeneous precipitation method. vol. 326. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.05.017>.
- [129] Liu Y, Tourbin M, Lachaize S, Guiraud P. Silica nanoparticles separation from water: Aggregation by cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). *Chemosphere* 2013;92:681–7. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2013.03.048>.
- [130] Wilhelm P, Stephan D. Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO₂@TiO₂ nano-spheres. *J Photochem Photobiol A Chem* 2007;185:19–25. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.05.003>.
- [131] Lee JW, Othman MR, Eom Y, Lee TG, Kim WS, Kim J. The effects of sonification and TiO₂ deposition on the micro-characteristics of the thermally treated SiO₂/TiO₂ spherical core-shell particles for photocatalysis of methyl orange. *Microporous Mesoporous Mater* 2008;116:561–8. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2008.05.017>.
- [132] Henderson MA. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surf Sci Rep* 2011;66:185–297. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.01.001>.
- [133] Kitsou I, Panagopoulos P, Maggos T, Arkas M, Tsetsekou A. Development of SiO₂@TiO₂ core-shell nanospheres for catalytic applications. *Appl Surf Sci* 2018;441:223–31. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.008>.
- [134] Wafi A, Szabó-Bárdos E, Horváth O, Makó É, Jakab M, Zsirka B. Coumarin-based quantification of hydroxyl radicals and other reactive species generated on excited nitrogen-doped TiO₂. *J Photochem Photobiol A Chem* 2021;404:112913. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2020.112913>.

- [135] Burgos Castillo Rutely C, Fontmorin JM, Tang Walter Z, Xochitl DB, Mika S. Towards reliable quantification of hydroxyl radicals in the Fenton reaction using chemical probes. RSC Adv 2018;8:5321–30. <https://doi.org/10.1039/C7RA13209C>.
- [136] Sboui M, Nsib MF, Rayes A, Swaminathan M, Houas A. TiO₂-PANI/Cork composite: A new floating photocatalyst for the treatment of organic pollutants under sunlight irradiation. J Environ Sci 2017;60:3–13. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.11.024>.
- [137] Reddy KR, Karthik KV, Prasad SBB, Soni SK, Jeong HM, Raghu A V. Enhanced photocatalytic activity of nanostructured titanium dioxide/polyaniline hybrid photocatalysts. Polyhedron 2016;120:169–74. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.08.029>.
- [138] Wang F, Min SX. TiO₂/polyaniline composites: An efficient photocatalyst for the degradation of methylene blue under natural light. Chinese Chem Lett 2007;18:1273–7. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2007.08.010>.
- [139] Lv K, Guo X, Wu X, Li Q, Ho W, Li M, et al. Photocatalytic selective oxidation of phenol to produce dihydroxybenzenes in a TiO₂/UV system: Hydroxyl radical versus hole. Appl Catal B Environ 2016;199:405–11. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2016.06.049>.
- [140] Asencios YJO, Lourenço VS, Carvalho WA. Removal of phenol in seawater by heterogeneous photocatalysis using activated carbon materials modified with TiO₂. Catal Today 2022;388–389:247–58. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2020.06.064>.
- [141] Radoičić M, Šaponjić Z, Janković IA, Ćirić-Marjanović G, Ahrenkiel SP, Čomor MI. Improvements to the photocatalytic efficiency of polyaniline modified TiO₂ nanoparticles. Appl Catal B Environ 2013;136–137:133–9.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.007>.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

9 ANEXOS

9.1 Sistema de irradiación

Elementos del sistema del reactor fotocatalítico:

Fuente de alimentación: Es una fuente conmutada estándar con voltaje de salida de 38 V máximo y potencia de 120 W, el voltaje de alimentación para la fuente es de 120Vrms.

Driver para el LED de potencia mod. XL4016: El convertidor de voltaje DC-DC Step-Down 8 A XL4016 tiene como función entregar un voltaje de salida constante inferior al voltaje de entrada frente a variaciones del voltaje de entrada o de carga. Soporta corrientes de salida de hasta 8A, voltaje de entrada entre 8V a 40 V y voltaje de salida entre 1.25 V a 36 V. El voltaje de salida se selecciona mediante un potenciómetro multivuelta. El convertidor DC-DC XL4016 es un regulador de tipo conmutado reductor (Step-Down o Buck) con una alta eficiencia de conversión, excelente regulación de línea y bajo voltaje de rizado. El módulo reduce al mínimo el uso de componentes externos para simplificar el diseño de fuentes de alimentación.

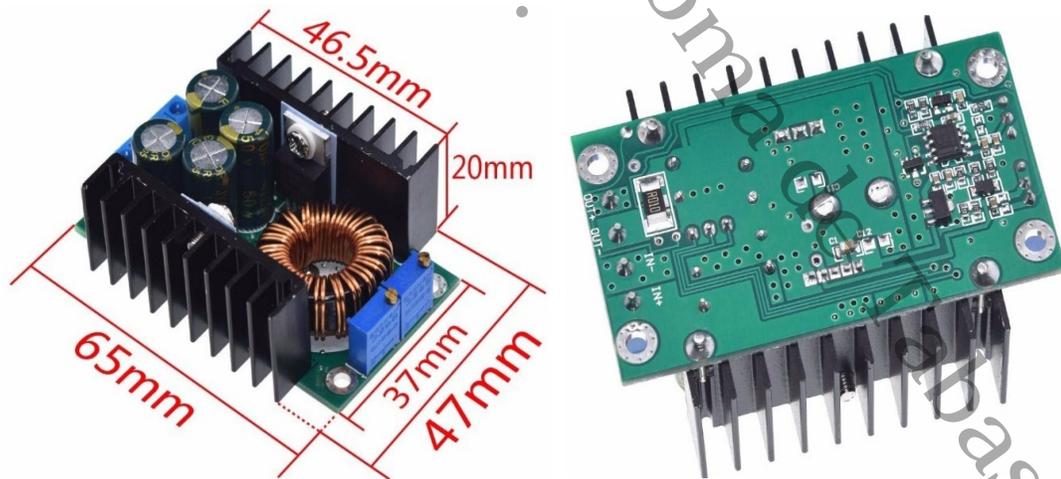


Figura A.1. DC-DC Step-Down XL4016.

Fuente de alimentación del ventilador de enfriamiento: Fuente conmutada estándar de 12 V @ 2 A.

Disipador de calor: Disipador de calor de 20 W para LEDs, 36x95mm de aluminio y un peso de 187.4 g.

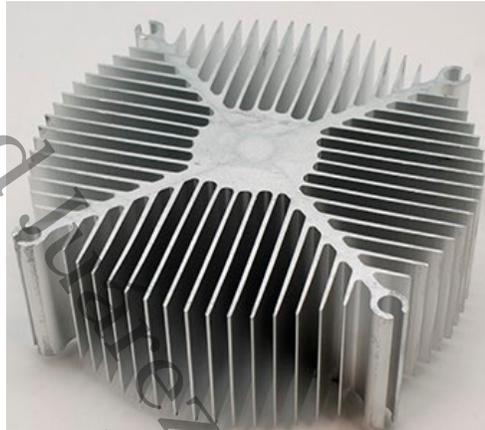


Figura A.2. Disipador de calor de 20W.

LED de potencia: Este LED de 100 W de alta potencia con encapsulado CoB, ofrece ventajas en comparación con los formatos estándar. Los LED CoB corresponden a un arreglo de varios chips LEDs adheridos directamente a un sustrato por el fabricante para formar un solo módulo, este formato permite montar una mayor cantidad de elementos abarcando menos espacio permitiendo obtener con ello mayores potencias que los LED SMD monolítico.

Su espectro de emisión es mostrado en la figura 4.5, su aspecto se muestra en la figura A.3, se mencionan algunas características generales dadas por el fabricante:

- Tensión directa: 30-36 V
- Corriente directa: 3000 mA
- Flujo luminoso: 90-120 lm/W

- Ángulo del haz: 120°
- Temperatura de trabajo: de -20 a 60°C
- Temperatura de Color: 6000-6500K (Blanco)

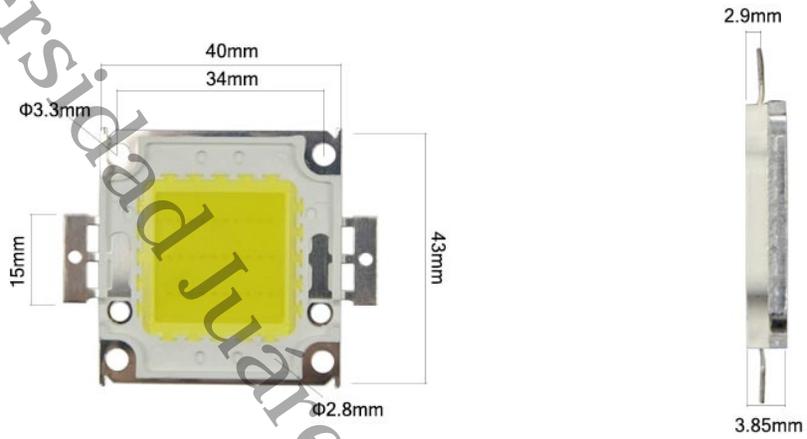


Figura A.3. LED de 100W blanco frío.

9.2 Publicación

Los resultados del trabajo de tesis, se publicó en la revista Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, disponible en línea a partir del 30 Noviembre 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113696>

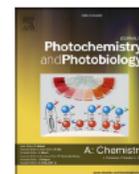
Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry 425 (2022) 113696



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jphotochem



Polyaniline-sensitized SiO₂/TiO₂ photocatalysts for the degradation of phenol using visible light

J.A. Acosta-Alejandro^a, R. López-González^{a,*}, D.M. Frías-Márquez^a, J.M. De La Rosa-Vázquez^b, M.C. Uribe-López^c, R. Gómez^d

^a Nanotechnology Laboratory, Academic Division of Engineering and Architecture, Juárez Autonomous University of Tabasco, Carr. Cunduacán Jalpa de Méndez Km 1, Col. La Esmeralda, CP 86690 Cunduacán, Tabasco, México

^b SEPI-ESIME Instituto Politécnico Nacional, México, D.F. 07738, México

^c Academic Division of Biological Sciences, Juárez Autonomous University of Tabasco Carr. Villahermosa-Cárdenas km. 0.5 S/N, CP, 86150 Villahermosa, Tabasco, México

^d Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Depto. de Química, Área de Catálisis, Grupo ECOCATAL, Av. San Rafael Adíxco No. 189, México 09340 CDMX, México

ARTICLE INFO

Keywords:

Core/shell
Conductive polymer
Photodegradation
Titanium dioxide
Silicon dioxide

ABSTRACT

In this research, the surface modification has been studied as alternative to improve the photocatalytic properties of the materials. The principal novelty of the core/shell synthesis was the in situ oxidation of the monomer aniline in polyaniline over the TiO₂ surface, it gives an increase in the electron transport to enhance the photocatalytic activity of the SiO₂/TiO₂ system. Thus, the step by step synthesis allow us to modify the superficial porosity of the SiO₂ cores for the further formation of the titanium dioxide shell, the resulting surface of the material was modified with different amounts of a conductive polymer polyaniline. The results indicate a successfully coverage by the titanium dioxide in the anatase phase (XRD), the extent of the coverage was confirmed by the FESEM and HRTEM images, it is clear the effect of the methodology on the porosity of the cores, with the highest porosity the more successfully covering, this also indicates an increased specific area creating more available sites for the reactive species formation for the photodegradation. The energy band gap of covered core/shell materials do not present significant modifications compared with pure anatase TiO₂ indicating that the photoactivity of the materials occurs by the electron conduction by the π -polaron transitions of polyaniline deposited on the surface of titanium dioxide. The photodegradation results indicate the possibility use of the materials for the of aromatic compounds decompositions under visible irradiation.