



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS

**DOCTORADO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
MATERIALES**

T E S I S

**MODIFICACIÓN SUPERFICIAL CON Ag DEL TiO_2
DOPADO CON LANTÁNIDOS EN FOTOCATÁLISIS
SOLAR**

PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
MATERIALES**

PRESENTA:

JUAN CARLOS AREVALO PÉREZ

DIRECTOR:

DR. JOSÉ GILBERTO TORRES TORRES

CUNDUACAN, TABASCO ABRIL 2019



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Básicas



DIRECCIÓN

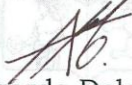
02 de abril de 2019

M. en C. Juan Carlos Arevalo Pérez
Pasante del Doctorado en Ciencias
con Orientación en Materiales
Presente.

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **"MODIFICACIÓN SUPERFICIAL CON Ag DEL TiO₂ DOPADO CON LANTÁNIDOS EN FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA SOLAR"**, en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL POR TESIS DE DOCTORADO para obtener el grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Materiales.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

Atentamente.


Dr. Gerardo Delgadillo Piñón
Director



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

C.c.p.- Archivo
Dr'GDP/Dr'JGPS/emt

Miembro CUMEX desde 2008
Consortio de
Universidades
Mexicanas
UNA ALIANZA DE CALIDAD POR LA EDUCACIÓN SUPERIOR

Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tab., México.
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx
www.ujat.mx

CARTA DE AUTORIZACIÓN

El que suscribe autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que se utilice tanto física como digitalmente el Trabajo Recepcional en la modalidad de Tesis de Doctorado denominado: **“Modificación superficial con Ag del TiO₂ dopado con lantánidos en fotocatalisis heterogénea solar”**, del cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco el Trabajo Recepcional antes mencionado, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa más 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 Cunduacán, Tabasco el día cinco de abril de 2019.

AUTORIZÓ



Juan Carlos Arevalo Pérez

CONTENIDO

RESUMEN	1
JUSTIFICACIÓN	2
OBJETIVOS	4
OBJETIVO GENERAL	4
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
CAPÍTULO 1	5
MARCO TEÓRICO	5
1.1 Primeros Indicios de la Fotocatálisis	6
1.2 Semiconductores en fotocatalisis	9
1.3 El Dióxido de Titanio	12
1.4 Comportamiento electrónico del TiO_2 en la fotocatalisis heterogénea	16
1.5 Incremento de la actividad fotocatalítica del TiO_2	19
1.6 Dopado en el TiO_2	20
1.7 Disminución de las limitantes en la fotocatalisis heterogénea con TiO_2	20
1.8 Aprovechamiento de la luz visible en la fotocatalisis heterogénea con TiO_2	21
1.9 Titania dopada con no metales activa bajo luz visible	22
1.10 Titania dopada con lantánidos activa bajo luz visible	25
1.11 Titania plasmónica activa bajo luz visible	27
1.12 Bibliografía	31
CAPÍTULO 2	39
ANTECEDENTES	39
2.1 Titania dopada con lantánidos	40
2.2 Titania modificada superficialmente con Ag	50
2.3 TiO_2 dopado con lantánidos y modificado superficialmente con Ag	56
2.4 Bibliografía	58
CAPÍTULO 3	64
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	64
3.1 Dióxido de Titanio empleado en la investigación	65
3.1.1 Síntesis de TiO_2 puro y dopado con lantánidos utilizando el método sol-gel convencional	66

3.1.2 Síntesis de TiO ₂ puro y dopado con lantánidos y Ag utilizando el método sol-gel modificado a temperatura ambiente	67
3.1.3 Impregnación del TiO ₂ -P25 con lantánidos y Ag.....	67
3.1.4 Dopado superficial de Ag por el método deposito-precipitación	68
3.1.5 Síntesis de películas delgadas de TiO ₂ dopado con lantánidos sobre vidrio	68
3.1.6 Síntesis de nanopartículas de Ag estables en medio acuoso.....	69
3.1.7 TiO ₂ dopado con lantánidos y codopado con Ag	70
3.1.8 Reactivos empleados en la síntesis de TiO ₂ puro y dopado con lantánidos	71
3.2 Técnicas de caracterización aplicadas en el estudio	71
3.2. 1 Fisisorción de Nitrógeno	71
3.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido.....	72
3.2.3 Microscopia de Fuerza Atómica.....	72
3.2.4 Perfilometría	72
3.2.5 Difracción de Rayos X	73
3.2.6 Espectroscopia Raman.....	74
3.2.7 Espectroscopia Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa	74
3.2.8 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X.....	76
3.3 Evaluación fotocatalítica bajo luz solar y luz UV	76
3.4 Moléculas modelos empleadas como contaminantes.....	79
3.4.1 Diurón	79
3.4.2 Metil paratión	80
3.4.3 Fenol.....	81
3.5 Medición de la actividad fotocatalítica.....	82
3.6 Bibliografía	84
CAPÍTULO 4	87
RESULTADOS, DISCUSIÓN Y ARGUMENTOS	87
4.1 Dióxido de Titanio dopado con lantánidos	88
4.1.1 Caracterizaciones	88
4.1.2 Evaluación fotocatalítica	98
4.1.3 Argumento	107

4.2 TiO ₂ -P25 impregnado con lantánidos. Uso del análisis multivariable (ANOVA) para comparar las fuentes de irradiación en la destrucción de diurón por fotocatalisis usando TiO ₂ -P25 impregnado con Sm ³⁺ , Eu ³⁺ and Gd ³⁺	108
4.2.1 Resumen	108
4.2.3 Introducción	108
4.2.4 Procedimiento de la Actividad Fotocatalítica	110
4.2.5 Caracterizaciones	112
4.2.7 Argumento	124
4.3 Películas delgadas de TiO ₂ y TiO ₂ dopado con Ce para fotocatalisis heterogénea solar	125
4.3.1 Resumen	125
4.3.2 Caracterizaciones	126
4.3.3 Evaluación fotocatalítica	134
4.3.4 Argumento	139
4.4 Interacción Ag-TiO ₂ en fotocatalisis heterogénea con luz solar	141
4.4.1 Caracterizaciones	141
4.4.2 Evaluación Fotocatalítica	147
4.4.3 Argumento	151
4.5 Efecto de la relación Ag-Ce como dopantes en el TiO ₂ aplicado en fotocatalisis heterogénea solar.	153
4.5.1 Caraterizaciones	153
4.5.2 Actividad Fotocatalítica	158
4.5.3 Argumento	160
4.6 Bibliografía	162
CAPÍTULO 5	171
CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS	171
5.1 Conclusiones Generales	172
5.2 Perspectivas.....	175
5.3 Bibliografía	177

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

para disfrutarla constantemente rodeado de mis seres queridos. Por la fortaleza y templanza para superar las adversidades de la vida y así poder disfrutar de los éxitos y buenas acciones.

A mi familia:

Ya que sin su apoyo constante en las buenas y en las malas han sabido alentarme y mantenerme por el buen camino. A Mi mamá siempre le agradeceré la mejor herencia que me pudo dar en vida: mi educación profesional y cívica, que desde casa transmitió una serie de valores éticos y morales que rigen mi existencia de manera positiva. A mi esposa e hijo, quienes me dieron una estabilidad emocional y fraternal para asumir con madurez las responsabilidades de un hogar sano y feliz. Y quienes toleraron días y noches sin mi atención para culminar esta obra. A mi hermana y mis sobrinos, quienes con la ayuda de dios siempre han rezado constantemente por mi y mi familia, para alejar toda energía negativa de mi alrededor.

A mis Amigos:

Personas esenciales en la vida, quienes son mi familia laboral, lejos de solo ser compañeros de profesión. Les agradezco su amistad, cordialidad y maravillosos recuerdos que en convivencia dejan marcada una huella muy importante en la vida para tener un perfecto equilibrio emocional. Ellos que muchas veces son cómplices de momentos sanos de diversión, así como de largas jornadas de trabajo que culminan en productos laborales de gran importancia.

A colaboradores:

Personajes que sin su presencia no se hubiera podido realizar algún tipo de análisis a los materiales estudiados en esta obra. Gracias por su actitud de colaborar y trabajar en equipo con un servidor.

A mi asesor:

Principal protagonista del andamiaje profesional en mi trayectoria, ya que desde licenciatura ha sabido transmitir sus conocimientos de una forma diferente pero justa y que con el pasar del tiempo se ha convertido en un modelo a seguir, y en consecuencia también a formar parte una elite a la que llamo amigo.

Al comité revisor:

Honorables personajes que sin su aportación con sus conocimientos específicos en esta área enriquecen, fortalecen y mejoran este documento para que trascienda en la investigación científica.

A todos ustedes muchas gracias por existir en mi vida.

“Como dice el libro, Dios hace su trabajo de manera misteriosa, algunas personas les gusta a otras no”: *Jonh Constantine.*

RESUMEN

En esta investigación se describe principalmente el efecto que generan los lantánidos como dopantes en la Titania beneficiando sus propiedades texturales, estructurales, morfológicas y electrónicas, que en consecuencia mejoran su comportamiento fotocatalítico bajo irradiación solar. Ya sea en condiciones de polvos o películas delgadas estos materiales tienen una alta eficacia en la fotodegradación y mineralización de contaminantes en medio acuoso tales como algunos plaguicidas (diurón y metil paratión). Se encontró que aplicando el método de preparación de materiales sol-gel, el Ce como dopante a 0.1 y 0.3% en peso manifiesta las mejores propiedades fotocatalíticas, mientras que el Gd a 0.3% hace lo mismo aplicando el método de impregnación en la Titania-P25. Debido a lo anterior, se eligió el dopado con Ce para sintetizar películas delgadas de TiO_2 sobre vidrios aplicando el proceso "spin coating". La cantidad máxima de capas que se logró sobre el sustrato fue de dos; tanto con una capa y dos capas, las muestras dopadas con mayor contenido de Ce mostraron la más alta eficiencia tanto para la degradación de diurón y metil paratión en medio acuoso. Estas películas delgadas con Titania dopada tienen la finalidad de mejorar el proceso de separación del catalizador con el medio de reacción y facilitar el uso de este tipo de materiales por periodos prolongados, además de propiciar continuos ciclos de reuso y extender el proceso fotocatalítico en el futuro a una escala planta piloto o nivel industrial.

Por otra parte, el dopado de Titania con Ag se estudió de igual forma comparando los mismos métodos de síntesis utilizados anteriormente. En ambos casos el dopaje a 0.3% de Ag fue el más activo, pero solo con el método de impregnación se disminuyó notablemente la E_g del semiconductor, lo cual condujo a este material a tener un mejor comportamiento tanto en la fotodegradación como en la mineralización del metil paratión. Ya determinadas las dosis óptimas de Ag y Ce como dopantes en la Titania, se analizó el comportamiento de la Ag en estado oxidado y reducido, y se estableció que el primero tiene un mejor desempeño, posteriormente se preparó un material que mostrara una interacción entre ellos. Desafortunadamente, la interacción Ag-Ce no fue favorable en la eficiencia

fotocatalítica, por lo que se preparó y evaluó un material sintetizado por otro método (deposición-precipitación) para insertar la plata; ya con esto, la interacción mejoró, pero no superó la eficiencia de los materiales dopados con Ag y Ce de manera separada. Se describe que esta interacción podría mejorar la actividad fotocatalítica si la distancia de separación entre los iones aumenta, ya que, al estar en mayor contacto, ambos iones actúan como centros de recombinación de los pares electrón-hueco que reducen la eficiencia del proceso. Aquí se proponen alternativas en métodos de síntesis para que esta interacción mejore y se estudien a futuro.

JUSTIFICACIÓN

El TiO_2 es un semiconductor ampliamente probado y estudiado en el proceso de fotocatálisis heterogénea, recientemente ha resaltado el interés por los investigadores, para emplearlo bajo luz visible o solar, y así aprovechar esta fuente de energía limpia, con la finalidad de eliminar contaminantes presentes en el medio acuoso y purificar el agua. Para este fin, las investigaciones se han enfocado principalmente en:

- 1) dopar con elementos no metálicos
- 2) dopar con lantánidos
- 3) depositando superficialmente metales plasmónicos
- 4) sensibilizando con colorantes
- 5) formando óxidos mixtos
- 6) reduciendo la superficie del titanio ($\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$).

A este material también se le han realizado modificaciones estructurales y se ha intentado depositar en otras matrices con el objetivo de mejorar la separación en el sistema heterogéneo, debido a que un polvo o sólido de tamaño reducido es muy difícil de retirar del medio acuoso, lo cual implica un gasto energético extra en el proceso. Además, con estos cambios la Titania puede mejorar los tiempos de reacción en la oxidación de contaminantes en medio acuoso y prologar su uso en varios ciclos de reuso.

En esta investigación, se analizó el efecto que tienen los iones trivalentes de lantánidos en la Titania, para desplazar sus bandas de absorción de luz hacia la región visible y así emplearlo bajo luz solar, además se eligió el mejor ion lantánido dopante para emplearlo en películas delgadas de TiO_2 soportadas en vidrios y estudiar el comportamiento de este sistema bajo irradiación solar y así tener materiales que se puedan separar fácilmente del medio de reacción.

Por otra parte, el mejor ion trivalente del sistema lantánido- TiO_2 en forma de polvos, se combinó con la deposición superficial de un metal noble como la plata, con la finalidad de generar un fotocatalizador plasmónico con la luz visible y aumentar la captura de electrones fotogenerados y disminuir el proceso de la recombinación de pares electrón-hueco. Se espera que la sinergia entre ambos tipos de dopantes incremente significativamente la fotoactividad del TiO_2 utilizando luz solar.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Analizar y evaluar fotocatalizadores de TiO_2 dopado con lantánidos y modificarlos superficialmente con Ag para fotocátalisis heterogénea solar

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar y caracterizar TiO_2 dopado con lantánidos por dos metodologías (sol-gel e impregnación), así como analizar la relación entre las propiedades morfológicas, estructurales y electrónicas de los materiales con la oxidación fotocatalítica usado luz solar.
- Determinar al mejor lantánido dopante en el TiO_2 para sintetizar, caracterizar y evaluar películas delgadas de Titania dopada en fotocátalisis solar, y así mejorar el proceso de separación del catalizador en el sistema de reacción.
- Analizar el comportamiento que tiene la interacción entre el mejor lantánido dopante en la Titania con nanopartículas de Ag en la actividad fotocatalítica solar.

CAPÍTULO 1
MARCO TEÓRICO

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

**“Modificación superficial con Ag del TiO₂ dopado con lantánidos en
fotocatálisis heterogénea solar”**

1.1 Primeros Indicios de la Fotocatálisis

De acuerdo con datos históricos, uno de los primeros trabajos que hicieron mención de la palabra fotocatalisis, fue la investigación realizada por Renz en 1920 (Suiza), en la cual, el Óxido de Titanio es parcialmente reducido con luz solar en presencia de glicerol, esto genera que el óxido en estudio cambie de color blanco o claro a tonalidades oscuras como gris, azul o negro. Este mismo comportamiento lo manifestaron otros semiconductores tales como el CeO_2 , el Nb_2O_5 y el Ta_2O_5 [1].

Después, en 1924 Baur y Perret fueron los primeros en reportar la deposición fotocatalítica de Ag sobre Óxido de Zinc para generar Ag metálica [2]. Tres años más tarde, Baur y Neuweiler propusieron la oxidación y reducción simultanea para explicar la producción de peróxido de hidrógeno sobre Óxido de Zinc [3].

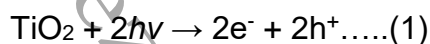
Para los años 50's, el desarrollo de la fotocatalisis cambió hacia el estudio del Óxido de Zinc, sobre todo para explicar la producción de peróxido de hidrógeno sobre este material bajo irradiación ultravioleta. Se explicaron los mecanismos generales de reacción y se hizo evidente que un compuesto orgánico es oxidado en el proceso mientras que el oxígeno atmosférico es reducido [4].

En 1958, se estudió la fotoadsorción de O_2 en el TiO_2 basado en el proceso de transferencia de electrones hacia el O_2 como resultado de la fotoexcitación, produciendo la reducción del O_2 adsorbido en la superficie [5]. Luego, en 1964, fueron analizados y evaluados Óxidos de Titanio con propiedades diferentes y estructuras cristalinas, en la oxidación de hidrocarburos y alcoholes para producir peróxido de hidrógeno. Esta investigación reveló que la estructura cristalina Anatasa del Óxido de Titanio es más activa que la fase Rutilo [6].

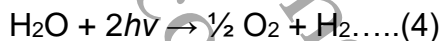
Posteriormente, Mclintock y Ritchie en 1965, estudiaron la oxidación fotocatalítica del etileno a propileno usando TiO_2 , esto fue relevante debido a que, fue una de las primeras investigaciones que mostraron la posible oxidación completa de compuestos orgánicos a CO_2 y H_2O . Además, este trabajo propuso el mecanismo para generar el ion Superóxido (O_2^-) a partir del O_2 [7].

Para finales de la década de los sesenta, Fujishima comenzó los estudios de la fotoelectroquímica en el TiO_2 y encontró que el oxígeno gas evoluciona a potenciales muy desplazados de la expectativa termodinámica, esto al inicio mostró mucho escepticismo, pero luego fue aceptado con el paso del tiempo. Esta idea fue difícil de entender, porque el proceso de fotoexcitación convierte la energía del fotón en energía química con pocas pérdidas y el hueco fotogenerado es altamente reactivo, el cual puede reaccionar directamente con el agua o algún otro compuesto orgánico o inorgánico [8].

Finalmente, Fujishima en 1972 publicó el santo grial de la fotocatalisis, en el cual reportó un proceso simultáneo en el que genera hidrógeno gas y se involucra a la fotoelectroquímica con la posible conversión usando energía solar fotocatalíticamente de acuerdo con las siguientes reacciones [9]:



Dejando la siguiente reacción global:



Debido al gran potencial del proceso, Frank y Bard [10-11] fueron los primeros en proponer el proceso de iluminación para el TiO_2 con la finalidad de eliminar contaminantes en medio acuoso por fotocatalisis. Sugiriendo que el cianuro y el sulfito podrían ser oxidados a cianato y sulfato, respectivamente. Encontraron que esto se podría llevar a cabo con otros semiconductores iluminados tales como ZnO , CdS , Fe_2O_3 y WO_3 . Así mismo, esta aplicación se expandió a una larga lista de especies orgánicas e inorgánicas contaminantes y especularon que este proceso podría ser usado para eliminar contaminantes y para la síntesis de compuestos orgánicos fotoasistida.

Por otra parte, el grupo de Bard sugirió que las partículas de semiconductores iluminadas podrían ser consideradas como una celda fotoelectroquímica, en la cual se llevan a cabo reacciones de oxidación fotoasistida y reducción en oscuridad.

También propusieron a la fotocatalisis como un proceso adecuado para eliminar metales tóxicos en aguas residuales [12].

Por décadas, la fotocatalisis continuó expandiéndose como una tecnología para la oxidación selectiva y no selectiva de compuestos orgánicos para el tratamiento de aguas residuales, y hasta en cierto punto también para la purificación del aire. Esto ha desencadenado, una cantidad sorprendente de revisiones y listados de referencias de trabajos sobre la purificación de agua y aire aplicando la fotocatalisis [13]. En un principio, esta tecnología requería del uso de una fuente de luz ultravioleta (UV). A principios de los años 90's, se hizo evidente la necesidad de purificar pasivamente el agua con este método sin fuentes especiales de luz, debido a que la cantidad presente de luz natural podría ser suficiente para oxidar compuestos orgánicos, pero al realizarlo con grandes cantidades el proceso se limitaría.

Por lo tanto, se prestó mayor atención a las aplicaciones en las cuales se podría utilizar menor cantidad de fotones correspondientes a la luz UV, para llevar a cabo reacciones en la superficie del TiO_2 , con la finalidad de eliminar películas delgadas de compuestos orgánicos contaminantes sobre superficies sólidas y para exterminar bacterias sobre superficies [14]. Entonces, el enfoque de la fotocatalisis pasó de la purificación de aguas residuales a superficies autolimpiables, superficies sólidas autoesterilizantes, las cuales, con una ligera modificación, podrían ser usados para purificar el aire. Para este tipo de aplicaciones fue necesario desarrollar maneras para cubrir diferentes tipos de materiales con películas de TiO_2 . Tales aplicaciones, incluyeron el cubrimiento de vidrio autolimpiable para lámparas en túneles de autopistas [15].

El gran número de aplicaciones también ha generado un interés científico renovado en la fotocatalisis y de hecho en las reacciones fotoasistidas sobre óxidos semiconductores en general. Una manera de sustentar lo antes mencionado, se puede observar al analizar el número de citas que tiene el artículo publicado en Nature por Akira Fujishima en 1972, en el cual se describe la fotólisis del agua con electrodos de TiO_2 y platino. El número de citas anuales ha aumentado de manera

constante durante los últimos diez años aproximadamente, y esto se relaciona con el número de publicaciones relacionadas con la fotocatalisis.

1.2 Semiconductores en fotocatalisis

La estructura de bandas de un semiconductor existe como una serie de paquetes estrechos de niveles energéticos asociados con átomos que presentan enlaces covalentes los cuales constituyen a la banda de valencia (BV). Otra serie de paquetes energéticos similares a los anteriores, pero con energía más alta y espacialmente difusos constituyen a la denominada banda de conducción (BC). El tamaño de la banda de energía prohibida (E_g), espacio localizado entre la banda de valencia y la banda de conducción, es la responsable de la conductividad eléctrica de un semiconductor y de su sensibilidad a la longitud de onda irradiante mientras el semiconductor no está dopado [16].

La capacidad de un semiconductor para someterse a una transferencia electrónica fotoinducida para absorber especies en su superficie está dominada por la posición de la E_g y de los potenciales redox de la molécula absorbida. El nivel del potencial de una especie aceptora requiere termodinámicamente estar por debajo del potencial de la banda de conducción del semiconductor (más positivo). Mientras tanto, el nivel del potencial de un donador debe estar por encima de la banda de valencia del semiconductor para donar un electrón a un hueco.

Las posiciones del ancho de banda de acuerdo con la E_g de diferentes semiconductores se muestran en la Figura 1. La escala de energía interna está a la derecha para compararla con el Electrodo de Hidrógeno Normal. Las posiciones se derivan de los potenciales de banda plana en contacto con una disolución electrolítica a pH 1. El pH de la solución electrolítica influye en las posiciones del borde de la banda de varios semiconductores en comparación con los potenciales redox para moléculas absorbidas [17].

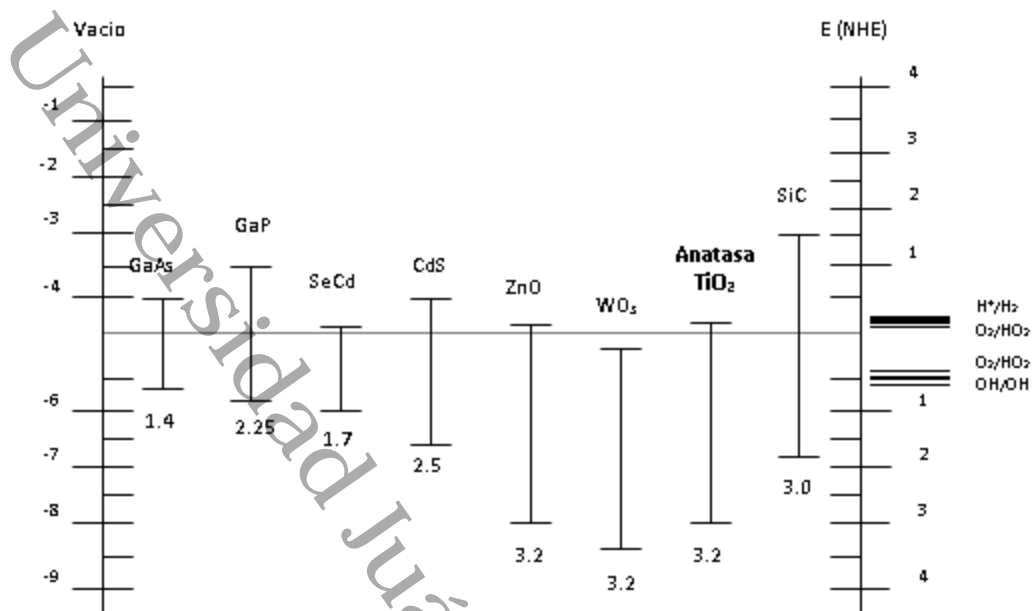


Figura 1. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y valencia para algunos semiconductores [17].

Cuando los fotones incidentes sobre un sólido semiconductor tienen una energía mayor o igual a la banda de energía prohibida, los fotones podrían ser absorbidos por el material. Esto conduce a una fotoexcitación descrita como una promoción de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción dejando atrás un hueco (h_{BV}^+) en otras palabras una vacancia de electrones. Si la fotoexcitación se realiza en la molécula adsorbida y se inyecta al semiconductor se dice que tenemos una reacción fotosensibilizada, pero si el electrón se transfiere al sólido se produce una reacción fotocatalizada. El electrón de la banda de valencia produce el proceso la separación de carga debido a la promoción del mismo a la banda de conducción, generando un hueco en la banda de valencia [17], lo cual se representa en la Figura 2.

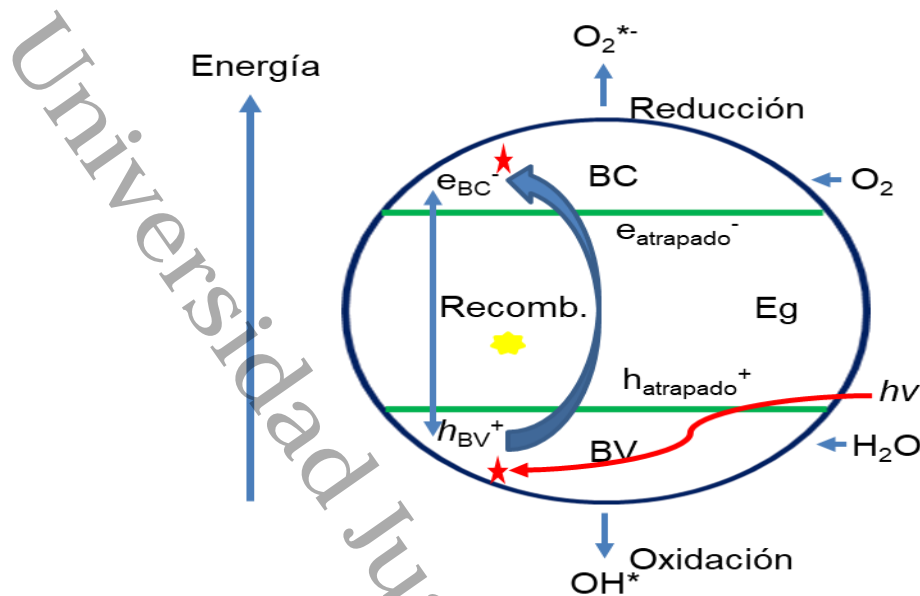
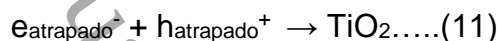
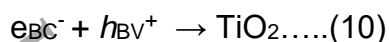
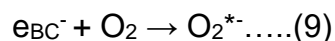
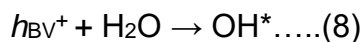


Figura 2.- -Representación de una partícula sólida semiconductor fotoexcitada.

La fotogeneración de acarreadores de carga (h_{BV}^+ y e_{BC}^-) pueden seguir muchos caminos, los cuales incluyen la recombinación (Recomb.) entre ellos hasta disipar energía en forma de calor, quedando atrapados en un estado metaestable o tomando parte de reacciones redox en la superficie del catalizador. Para que el proceso se lleve a cabo es necesario atrapar uno (cualquiera que sea) o los dos acarreadores de carga.

La eficiencia en los procesos fotocatalíticos es medido a través del rendimiento cuántico, el cual se define como el número de eventos que ocurren por fotón absorbido, la capacidad para medir la cantidad de luz absorbida es difícil en los sistemas heterogéneos, debido a la dispersión de la luz en la superficie del semiconductor. Usualmente, se asume que toda la luz es absorbida y la eficiencia es citada como un rendimiento cuántico aparente, muchos productos son formados en las reacciones fotocatalíticas, por lo tanto, la eficiencia es muchas veces medida como el rendimiento de un particular producto. En un proceso real, la recombinación ocurre superficialmente con un desbalance de electrones y huecos, por lo que, se emplean trampas para capturar los acarreadores de carga, para hacer más eficiente la transferencia de carga. La captura de huecos o electrones fotogenerados ha sido muy estudiada por diversos investigadores, lo cual se puede resumir en las

siguientes reacciones tomando en cuenta una partícula de TiO_2 , después de la absorción de fotones:



Estas reacciones suceden en la superficie del fotocatalizador en trampas ubicadas de bajo del borde de la banda de conducción [18]. La reactividad elevada de los acarreadores de carga fotogenerados es directamente involucrada en reacciones de oxidación y reducción respectivamente, o indirectamente a través de intermediarios tales como los radicales OH^* o O_2^{*-} , los cuales son especies similares altamente oxidantes y reductoras con un alto potencial redox estándar.

1.3 El Dióxido de Titanio

El TiO_2 , dióxido de titanio o titania tiene tres formas polimórficas naturales conocidas, la primera es el rutilo descubierta en 1803, la segunda es la anatasa identificada en 1801 y la brokita encontrada en 1825. Las fases metaestables anatasa y brokita pueden convertirse irreversiblemente a rutilo al alcanzar elevadas temperaturas entre 700-800°C [19]. En la Figura 3, se muestran las estructuras cristalógicas de la anatasa y el rutilo. Ambas estructuras cristalinas pueden definirse como cadenas de octaedros de TiO_6 , siendo la diferencia entre ellas, la distorsión de cada octaedro y el patrón de unión de las cadenas: en la estructura del rutilo cada octaedro está en contacto con diez octaedros vecinos (dos compartiendo pares de oxígenos de las aristas y ocho compartiendo átomos de oxígeno de los vértices), mientras que la estructura de la anatasa cada octaedro se

encuentra en contacto con ocho vecinos (cuatro compartiendo una arista y cuatro compartiendo el vértice). Como consecuencia de estas diferencias en las estructuras de red, el rutilo y la anatasa tienen densidades de masa y estructuras de banda electrónicamente diferentes [17].

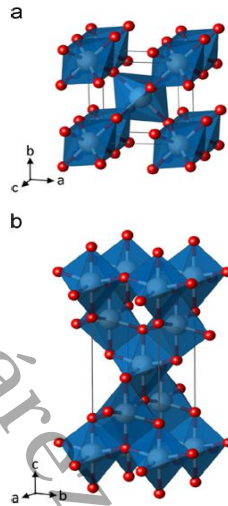


Figura 3. Estructuras cristalinas del TiO_2 . (a) Rutilo y (b) Anatasa [20].

Tanto la anatasa y como el rutilo tienen, muchas propiedades físicas similares, pero tienen ligeras diferencias. Por ejemplo, en el ancho de banda (E_g) el cual se encuentra entre 3.02 y 3.23 eV respectivamente, ambos pueden reflejar la luz visible, solo que la anatasa puede reflejar una onda electromagnética más amplia que abarca la región del ultravioleta lejano (UVA) y la luz visible. No obstante, el rutilo solo puede absorber energía en forma de luz correspondiente a región UVA. Por lo tanto, la Titania solo puede aprovechar aproximadamente 5% de la intensidad del espectro solar [20].

Con respecto a las estructuras cristalinas, el tamaño depende de la estabilidad de las fases presentes, el rutilo es más estable para partículas por arriba de los 35 nm, mientras que la anatasa lo es por debajo de los 11 nm, para la brokita se ha encontrado que es más estable de 11 a 35 nm [21]. Estas fases tienen diferentes actividades en las reacciones fotocatalíticas, pero la mayoría de las investigaciones se centran en las fases anatasa y rutilo, considerando también la mezcla de éstas en la titania.

El rutilo tiene tres caras principales, dos de ellas tienen una baja energía y son consideradas de importancia para materiales en forma de polvos. Estas son la (110) y la (100), siendo la primera, la más termoestable y, por lo tanto, la más estudiada. Tiene filas de oxígenos enlazados conectados con dos átomos de Ti. Cada átomo de titanio está coordinado con seis átomos de oxígeno, en contraste, hay filas de átomos de pentacoordinados que corren paralelos a las filas de los oxígenos enlazados y alternados con éstos. Los átomos expuestos de Ti tienen una baja densidad electrónica (sitios ácidos Lewis). La segunda cara tiene una superficie con filas alternas de oxígenos puente y átomos de Ti pentacoordinados, pero para éstos, existe una geometría diferente relacionada una con otra.

La anatasa tiene dos superficies con baja energía, la (101) y (001), lo cual le confiere una alta actividad fotocatalítica. La superficie (101) es la más prevaeciente en los nanocristales de anatasa. Es ondulada, también con filas alternadas de átomos de Ti pentacoordinados y oxígenos enlazantes, los cuales están en los bordes de las estrías u ondas. La superficie (001) es más plana pero puede someterse a reconstrucción [22].

Los estudios realizados por Difracción de Rayos X (DRX) presentan las siguientes señales características para la fase anatasa: 25.3°, 37.8°, 48.5°, 54°, 55.3°, 62.5° y 68.9° en la escala 2θ, mientras que para la fase cristalina rutilo se presentan las señales características en 27.2°, 36°, 39.1°, 41.1°, 44°, 54.2°, 56.8°, 62.8°, 64°, 65.5°, 69° y 69.8° en la misma escala, de acuerdo con la biblioteca del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), (anatasa 88-1286 y rutilo 88-1175) [21].

Se ha reportado que las fases anatasa y rutilo en forma de polvos se comportan como semiconductores tipo n, y que la conductividad disminuye al aumentar la presión parcial del oxígeno a una temperatura por arriba de los 600°C [23]. El efecto del O₂ es explicado con base en un equilibrio que involucra una relajación térmica del O₂ de la red cristalina. Hoy en día se sabe que esto lleva a la formación de sitios Ti³⁺, los cuales son los responsables de la conductividad electrónica.

Por otra parte, las nanopartículas de TiO_2 con grado de pigmento masivo se manufacturan utilizando cloruros y sulfatos que provienen de minerales ricos en Titanio. A partir de la ilmenita (mineral con Ti), este mineral es secado y molido finamente, para disolverlo en agua o ácidos débiles para generar una solución de sulfato de titanilo, dicha solución es evaporada, hidrolizada, separada y tratada químicamente con compuestos químicos (inhibidores o promotores) para producir tanto anatasa como rutilo. Para el proceso con cloruros, el mineral de rutilo (ilmenita) con 90% de pureza, se mezcla con carbono, el cual reacciona con cloruros a 900°C formando tetracloruro de titanio en forma de vapor, el cual es condensado y destilado para producir TiCl_4 puro en estado líquido. Luego, este compuesto líquido se hace reaccionar con el oxígeno a temperaturas altas para formar dióxido de titanio; la elevada temperatura del proceso garantiza sólo la presencia de la fase cristalina rutilo [20].

Mientras tanto, las nanopartículas puras de TiO_2 sintetizadas como catalizadores se pueden obtener por métodos líquidos o gaseosos en reacción en laboratorios de investigación. Bajo estas condiciones, es posible controlar las condiciones experimentales las estructuras cristalográficas, tamaño y forma de las nanopartículas de Titania. Las formas de las nanopartículas de TiO_2 incluyen nanotubos, nanobarras, nanocables, nanocintas, ópalo inversos, nanohojas y esferas, las cuales han incrementado satisfactoriamente la actividad fotocatalítica de la titania [24].

Los métodos de síntesis en estado gaseoso para obtener el TiO_2 incluyen al sputtering, a la evaporación y a la formación de plasma, se utilizan comúnmente para fabricar películas delgadas sobre sustratos. Los sólidos obtenidos por estos métodos describen una deposición química de vapor, a partir de una reacción química o descomposición de algún precursor.

Entre los métodos líquidos se pueden encontrar el hidrotérmal, sol-gel y por precipitación. El primero emplea reacciones químicas en medio acuoso o en medio orgánico, tales como el tolueno bajo presión de vapor a bajas temperaturas (menor a 250°C). Generalmente, pero no siempre requiere de un subsecuente tratamiento

térmico para obtener una fase cristalina deseada. Los métodos solvotérmicos son útiles para controlar el tamaño de grano, la morfología, la fase cristalina y la química superficial de la Titania regulando la composición de las soluciones en proceso, temperatura, presión, tipos de solventes, aditivos y tiempo de añejamiento. Por ejemplo, los nanotubos y nanocables de Titania se han obtenido por este método [25, 26].

El método sol-gel se emplea principalmente para obtener Titania en polvo, películas y en membranas. Involucra la formación del dióxido de titanio por la hidrólisis y condensación de un alcóxido de titanio como precursor, los más usados son el etóxido, el isopropóxido y el butóxido de titanio [27].

Los métodos por precipitación involucran la precipitación de hidróxidos en soluciones básicas (NaOH, NH₄OH o Urea). El precursor de titanio regularmente es TiCl₃ o TiCl₄, es calentado a altas temperaturas para formar nanopartículas de TiO₂. Sin embargo, el tamaño y distribución de las partículas no son controladas. Hay otros métodos diferentes, pero más costosos, entre estos destacan la anodización de soluciones electrolíticas con ácido fluorhídrico (HF) y el spray pirólisis a través de los cuales también se obtienen diferentes tipos de nanoestructuras con actividad fotocatalítica [28, 29].

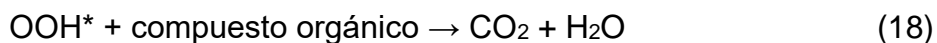
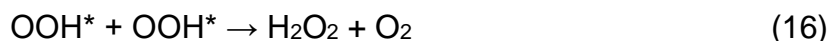
1.4 Comportamiento electrónico del TiO₂ en la fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis es muy utilizada para describir un proceso en el cual la aceleración de una reacción ocurre cuando un material, usualmente un semiconductor, interactúa con luz de suficiente energía para producir especies reactivas oxidantes (abreviado en inglés como ROS), los cuales pueden llevar a cabo la transformación fotocatalítica de un contaminante en medio acuoso. Durante la reacción de este proceso, ocurren dos eventos simultáneos para la exitosa producción de las especies reactivas oxidantes. El primer efecto involucra la oxidación del H₂O adsorbida disociativamente por los huecos fotogenerados. El segundo involucra a la reducción de un aceptor de electrones, típicamente oxígeno disuelto, por los electrones fotoexcitados. Estas reacciones llevan a la producción de radicales aniónicos tales como el hidroxilo (OH^{*}) y superóxido (O₂^{-*}) [30].

Es claro, que la fotocatalisis implica la generaci3n fotoinducida de especies cataliticas activas y no solo como la acci3n de la luz con un catalizador en una reacci3n. Por lo que se pueden encontrar “fotoreacciones catalizadas” y “fotoreacciones sensibilizadas”, lo cual fue descrito anteriormente. En la mayoría de los casos, la fotocatalisis heterogénea lo refiere a fotocatalisis de semiconductores o fotoreacciones sensibilizadas a semiconductores [30].

Como se mencion3 anteriormente, en la fotocatalisis heterogénea la luz con energía mayor o igual a la energía de banda prohibida (E_g) de un semiconductor, se excita un electr3n de la banda de valencia a la banda de conducci3n, generando un hueco positivo en la banda de valencia, que migra superficialmente para formar especies reactivas altamente oxidantes para eliminar compuestos orgánicos contaminantes. Específicamente, para la fase cristalina anatasa del TiO_2 , se tiene un E_g de 3.2 eV, por lo tanto, se requiere de luz correspondiente a la regi3n UV con una longitud de onda (λ) menor a 378 nm.

En la Titania, tanto los huecos (h^+) como los electrones (e^-) pueden ser atrapados como sitios de defectos de Ti^{3+} y de O^- en la red o pueden recombinarse disipando energía [31]. Alternadamente, las especies fotogeneradas pueden migrar a la superficie del catalizador e iniciar reacciones redox con adsorbatos. Los huecos positivos pueden oxidar iones Hidróxilos (OH^-) o agua en la superficie para producir radicales OH^* , los cuales son especies muy oxidantes y subsecuentemente pueden oxidar especies orgánicas con mineralizaci3n, formando sales minerales, CO_2 y H_2O . Esto, puede sintetizarse en las siguientes ecuaciones químicas consecutivas:



Los electrones en la banda de conducción pueden ser atrapados rápidamente por el oxígeno molecular adsorbido en la partícula de la Titania, el cual es reducido a la forma del anión radical superóxido (O_2^{*-}) (ecuación 14), que reacciona más adelante con el H^+ para generar el radical hidropéroxido (OOH^*) (ecuación 15) y además de aumentar el rendimiento del peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Estas especies reactivas de oxígeno podrían también contribuir a las rutas oxidativas tales como se presentan en la degradación de contaminantes en medio acuoso [32].

La recombinación de las especies fotogeneradas, es la mayor limitación de los semiconductores aplicados en la fotocatalisis, ya que reduce la eficiencia cuántica general. Cuando la recombinación ocurre, el electrón fotoexcitado regresa a la banda de valencia sin reaccionar con *especies absorbidas* de forma no radiativa, disipando la energía como luz o calor [28].

La recombinación puede ocurrir tanto en la superficie como en la matriz del semiconductor y es en general facilitado por las impurezas, defectos o todos los factores en los cuales introducen imperfecciones en la matriz o en la superficie. Se ha reportado que los electrones excitados atrapados como especies Ti^{3+} se lleva a cabo en un tiempo de 30 ps y que cerca del 90% o más de los electrones fotogenerados se recombinan a los 10 ns [33].

El dopado con iones, el acoplamiento heterounido y el tamaño a nivel nanométrico de las partículas del TiO_2 , han sido reportados como parámetros para separar eficientemente los pares electrón-hueco fotogenerados, disminuyendo la recombinación y por lo tanto aumentando la actividad fotocatalítica. Tal ejemplo, lo presenta el TiO_2 -P25 fabricado por Evonik (Degussa), el cual contiene una combinación de fases cristalinas anatasa (80%) y rutilo (20%). El potencial de la banda de conducción del rutilo es más positivo que el de la anatasa, lo cual significa que la fase de rutilo puede actuar como un receptor de electrones para electrones fotogenerados de la banda de conducción de la fase anatasa. Muchos investigadores atribuyen la actividad elevada de este material al íntimo contacto

entre las dos fases, incrementando la separación de electrones y huecos disminuyendo su recombinación [33].

1.5 Incremento de la actividad fotocatalítica del TiO₂

Existen muchas estrategias que han sido adoptadas para aumentar el desempeño de la Titania en la fotocatálisis heterogénea. Estas pueden resumirse tanto en modificaciones morfológicas o modificaciones químicas (dopado), por la incorporación de componentes adicionales en la estructura de este semiconductor. Aunque los fotocatalizadores de TiO₂ activos en luz visible requieren modificaciones químicas, sus eficiencias generales se han mejorado significativamente mediante el control de la morfología semiconductor.

La morfología de la Titania más comúnmente usada es la de nanopartículas dispersas en las que el diámetro es controlado para obtener beneficios del pequeño tamaño de cristal, lo que en consecuencia proporciona un área superficial alta y una reducción de la recombinación en la matriz del TiO₂, sin sus desventajas tales como la recombinación superficial y la baja cristalinidad. Las nanoestructuras en una dimensión del TiO₂ (1D), tales como nanotubos, nanohojas, nanobaras, nanocables, nanocinturones y nanoagujas, poseen excelentes propiedades y ventajas como su morfología adaptada, porosidad controlada, transferencia de carga vectorial y una baja recombinación en los límites de grano [33]. Pero desafortunadamente, los métodos para obtener este tipo de materiales requieren el uso de sistemas de síntesis costosos e implican el uso de tecnología que generan un gasto energético elevado, por lo que llevar esto a escala industrial es inconveniente para aplicaciones reales. Es por ello, que es más viable modificar químicamente TiO₂ en forma de polvo (0D) para incrementar su actividad en el visible, con altas aspiraciones de ser aplicado a nivel industrial para la eliminación de contaminantes en medio acuoso.

1.6 Dopado en el TiO₂

El dopado involucra la inclusión o sustitución de un átomo ajeno a la red TiO₂, de tal manera que introduzca un nuevo estado electrónico y nuevas transiciones ópticas no vistas en la Titania pura. Existe mucha ambigüedad en la literatura con respecto a los detalles del dopaje a nivel atómico, en particular en dónde se encuentran los límites de solubilidad para un estado dopante (por ejemplo, sustitutivo o intersticial) y qué cambios ocurren en las propiedades ópticas cuando se cruzan los límites. El grado de influencia local de un dopante juega un papel fundamental en las propiedades ópticas y en la utilidad de los electrones y huecos fotogenerados.

Pocos trabajos han podido ser capaces de especificar la localización de un dopante y su impacto en la red de la Titania con un grado elevado de certeza, cuáles son las distribuciones espaciales de los dopantes y cómo éstos alteran las estructuras físicas y electrónicas de TiO₂. La mayoría de los estudios se enfocan en como los métodos de síntesis para la Titania afectan el comportamiento fotoquímico de alguna reacción, también existe una considerable incertidumbre en muchos estudios sobre si el dopante reside en la red o en la superficie del TiO₂. Algunos reportes mencionan que se han utilizado técnicas de fotoemisión para examinar los adsorbatos (compuestos orgánicos o metales nobles) afectan los estados de la banda de valencia en la superficie de un cristal de Titania [34]. Por lo anterior, se tiene una mayor relevancia estudiar el dopaje del TiO₂ a nivel másico para comprender mejor el efecto y comportamiento superficial y electrónico de los dopantes para incrementar la actividad.

1.7 Disminución de las limitantes en la fotocatalisis heterogénea con TiO₂

Actualmente, se siguen dos claves en las investigaciones para reducir los efectos negativos que afectan a las aplicaciones fotocatalíticas: 1) Las relacionadas con las modificaciones extrínsecas de las propiedades electrónicas del TiO₂ [34], siendo las más prominentes el dopado con no metales acoplado con nanopartículas de metales nobles (fotocatalizadores plasmónicos) y la heteroestructuración con

semiconductores de banda prohibida más estrecha o nanomateriales a base de carbón. 2) Las relacionadas con modificaciones autoestructurales de los nanomateriales de Titania, que principalmente involucran la adaptación de las características estructurales y morfológicas tales como la composición de la fase, cristalinidad, textura, forma, tamaño, efectos interfaciales sinérgicos entre las fases polimórficas de TiO_2 , así como ingeniería de superficie y facetas [35].

1.8 Aprovechamiento de la luz visible en la fotocatalisis heterogénea con TiO_2

El codopado con heteroátomos no metálicos (N, C, S, P y F) [36], el autodopado inducido por hidrogenación (TiO_{2-x} negro) [37], el dopado con iones de lantánidos [38] y la modificación superficial por nanoclusters de óxido de metal de transición a escala molecular [39], han sido recientemente las estrategias más empleadas para aprovechar el desarrollo de fotocatalizadores activados en luz visible.

En particular, la modificación de la Titania por defectos en la red o en la superficie conduce a una E_g menos reducida que podría comprometer la reactividad del material y la eficiencia de los procesos asociados por la disminución de la fuerza de conducción termodinámica entre el electrón y el hueco fotogenerado [35].

La aplicación de los acarreadores de carga (e^- y h^+) permite la determinación de ROS durante la degradación fotocatalítica y muestra que la reducción de O_2 por electrones fotogenerados en lugar de OH^* producidos por las reacciones de oxidación de los huecos fotogenerados es el factor clave en los fotocatalizadores activados en luz visible [40]. Indicando que la potencia redox de los huecos en varios catalizadores activados por fotones de luz visible es relativamente alta perjudicando su capacidad de oxidación. En este caso, el TiO_2 no modificado debería eventualmente superar a los materiales modificados en aplicaciones fotocatalíticas con luz solar [41], indicando la necesidad de desarrollar más materiales basados en Titania activos en luz visible, mediante la combinación de luz visible aprovechado con la modificación estructural adecuada para aumentar la captura de electrones y extender simultáneamente el tiempo de vida de los acarreadores de carga

fotogenerados para las aplicaciones de remediación ambiental y la conversión de energía solar en energía química [42].

Aunque las características morfológicas de la Titania y la mayoría de las modificaciones autoestructurales no están directamente relacionadas con favorecer la respuesta hacia la luz visible, la ingeniería juiciosa de los semiconductores nanoestructurados controlados por la forma, tamaño, crecimiento de fases y la dispersión del material debería incrementar su actividad fotocatalítica mediante la promoción de la separación de cargas y aprovechamiento de los planos cristalográficos más reactivos [43]. Entre las modificaciones estructurales y morfológicas de los nanomateriales mesoporosos de Titania, llama mucho la atención una estructura favorable que incremente la eficiencia fotocatalítica generando una mayor área superficial, un pequeño tamaño de cristal y una interconectividad de partículas.

Las modificaciones superficiales y electrónicas producidas por la presencia de dopantes al TiO_2 de manera superficial o en la red, inducen que este material incremente su actividad fotocatalítica, empleando fotones con energías correspondientes a la región del visible, para aprovechar el uso de la luz solar como fuente renovable en aplicaciones fotocatalíticas para la eliminación de contaminantes en medio acuoso.

1.9 Titania dopada con no metales activa bajo luz visible

Entre los elementos no metálicos más utilizados para dopar el TiO_2 , con la finalidad de mejorar la respuesta espectral en la región visible, se encuentran el nitrógeno (N), carbono (C), fluor (F) y el azufre (S). Específicamente el N, ha tenido una mayor importancia por la facilidad que existe para introducir este elemento a la estructura de la Titania, esto debido al tamaño atómico equivalente que tiene el N con el O del TiO_2 , también a la baja energía de ionización y a la alta estabilidad. Sato en 1986, fue el primero en describir que la adición de hidróxido de amonio (NH_4OH) en la síntesis de la Titania por el método Sol-Gel, generaba después de la estabilización térmica un polvo fino con respuesta espectral en la región visible [44]. Asahi et al, evaluaron por primera vez la fotoactividad del TiO_2 dopado con N bajo

luz visible [45]. A partir de este reporte, se incrementaron las investigaciones en este ámbito, para describir las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de estos materiales, asimismo, para entender los mecanismos que incrementan la actividad fotocatalítica bajo luz solar [46]. Entre las moléculas sonda que se han empleado para esta finalidad destacan el fenol, azul de metileno, naranja de metilo y rodamina B.

Para mejorar la incorporación del N en la Titania tanto en el bulk como en la superficie, se han adoptado métodos de preparación en seco (físicos) y en forma líquida (químicos). Los métodos físicos como el sputtering y la implantación iónica son técnicas en las que los iones de N energéticos interactúan directamente con el TiO_2 . También existen métodos tales como reacciones en fase gas, deposición atómica de capas y deposición por pulsos laser, los cuales ha mostrado ser exitosos en la preparación de Titania dopada con N.

Sin embargo, la técnica más versátil para preparar el sistema nano particulado N- TiO_2 , es el método Sol-Gel. Éste requiere de equipos e instrumentos sencillos, con lo cual se puede controlar la síntesis de materiales nanoestructurados, la porosidad y la morfología. Bajo las condiciones de este método, se pueden hacer el TiO_2 y el N dopante, por medio de la hidrólisis de un alcóxido de titanio en presencia de un compuesto precursor con N. Entre los precursores de N más empleados en el método Sol-Gel, destacan aminas alifáticas, nitratos, sales de amonio, amoniaco y urea. La síntesis involucra muchos pasos, no obstante, la principal característica es que el precursor de hidrólisis se encuentra a temperatura ambiente. Al final, el precipitado es secado para eliminar solventes, luego pulverizado y calcinado a temperaturas que varían de los 200 a 600 °C [47].

Una forma de incrementar el contenido de nitrógeno en la red de la Titania, se lleva a cabo combinando los precursores del titanio con ligantes constituidos por nitrógeno, tales como la bipyridina y los complejos de amina [48]. Otra alternativa es añadiendo urea durante la condensación de un alcóxido en condiciones ácidas, lo cual produce un dopaje superficial intersticial y el desplazamiento del espectro de absorción de la Titania hacia el rango del visible, variando la E_g de 3.2 a 2.3 eV [48].

También se ha logrado obtener nanoestructuras de N-TiO₂ activas en la región visible, utilizando el método Sol-Gel combinado con agentes moldes o plantilla, empleando surfactantes como cloruro de dodecilamonio (DDAC), este compuesto actúa como un molde para generar una amplia porosidad y diseñar una estructura diferente con propiedades únicas en la Titania [49]. Modificando los parámetros del método Sol-Gel, generando fotocatalizadores con mezclas de fases cristalinas, capaces de transferir electrones fotogenerados de la banda de conducción de la anatasa a la del rutilo, favoreciendo la separación de electrones y huecos e incrementando la fotoactividad en la región visible, estas mejoras se han visto reflejadas al comparar estos materiales con el fotocatalizador comercial Evonik P25, siendo el sistema N-TiO₂ nueve veces más activo que el catalizador comercial con una absorción de luz por arriba de los 450 nm [50].

En la mayoría de los sistemas de N-TiO₂ se describe al nitrógeno como un elemento sustitucional en los sitios de la red del oxígeno o en el sitio intersticial de la red. Los dos sitios pueden ser discriminados por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), debido a las diferentes energías del enlace N1s mostrando un pico en 396 y en 400 eV respectivamente. El pico por XPS, asignado para los sistemas de Titania dopada con N activo en el visible es muy debatido por los investigadores. Muchos reportan que el pico correspondiente al enlace N1s alrededor de 397 eV representa a un nitrógeno sustitucional, mientras que los picos para energías de enlace por arriba de los 400 nm son asignados al NO (401 eV) y NO₂ (406 eV), indicando nitrógeno intersticial [101]. Existen muchos conflictos en la literatura en lo que concierne a los sitios de N sustitucional o intersticial, lo cual genera la mayor fotoactividad en la Titania. Independientemente del origen la absorción de luz visible ya sea por energías de estados discretos de nitrógeno intersticial o sustitucional, la baja eficiencia es atribuida a la fotoexcitación limitada de los electrones, a la movilidad baja de los huecos fotogenerados y al aumento simultáneo en la velocidad del proceso de recombinación debido a la creación de vacancias de oxígeno por el dopaje [47].

De acuerdo con lo antes mencionado, se puede notar la importancia que tiene el proceso Sol-Gel en la preparación de la Titania dopada con N para modificar su

respuesta espectral hacia la región visible, con tan solo añadir un precursor de N, el TiO_2 puede mejorar su actividad fotocatalítica en el visible, por lo cual en esta investigación se modificó el pH del agua con NH_4OH , para tener condiciones básicas, y emplearla en la hidrólisis del butóxido de titanio durante la síntesis por el método Sol-Gel, para generar Titania con actividad bajo la luz solar.

Por otra parte, dopantes como el F no modifican la E_g del TiO_2 , sin embargo, incrementa la acidez superficial de la Titania y causa la formación de los iones Ti^{3+} , debido a la compensación de cargas entre el F^- y el Ti^{4+} . Por lo tanto, la separación de cargas es promovida y la eficiencia de los procesos fotoinducidos es aumentado. La presencia de este ion en la Titania también retarda la transformación de fases, de anatasa a rutilo debido al aumento de la temperatura hasta los $900\text{ }^\circ\text{C}$ [51, 52].

El C, P y S como dopantes en la Titania también han mostrado mejorar la fotoactividad en el visible [53] y han disminuido el ancho de banda del TiO_2 . Los cambios en los parámetros de red y la presencia de trampas dentro de la banda de conducción y de la banda de valencia provenientes de perturbaciones electrónicas reducen la E_g de la Titania e incrementan el tiempo de vida de los acarreadores de carga fotogenerados [54]. Con el S como dopante en la Titania, la cosa se complica debido al gran radio iónico de este elemento. La inserción de cationes de azufre (S^{6+}) es químicamente más favorable que los aniones (S^{2-}) para el dopado. Tanto cationes (S) como aniones (N) se ha dopado simultáneamente en el TiO_2 , a partir de una sola fuente como el sulfato de amonio empleando el método Sol-Gel [55].

1.10 Titania dopada con lantánidos activa bajo luz visible

Los iones de lantánidos han mostrado un gran potencial como dopantes en el TiO_2 , no solo por modificar la respuesta espectral hacia el visible, sino que también por incrementar la temperatura de la transformación de la fase anatasa a rutilo. Tienen la capacidad de formar complejos con varias bases de Lewis como alcoholes, aldehídos, ácidos carboxílicos, aminas, tioles entre otras. Además, manifiestan propiedades luminiscentes. Los iones trivalentes de lantánidos con niveles de energías incrustados en forma de escaleras, en una apropiada matriz como dopante puede emitir luz UV o visible, a través de absorciones secuenciales

de múltiples fotones del infrarrojo cercano [56], [57]. Este proceso, puede resultar en la transformación de luz del espectro infrarrojo cercano y visible a longitudes de ondas del UV, lo cual podría ser utilizado para excitar el ancho de banda de la Titania [58].

Las propiedades luminiscentes de los iones lantánidos provienen de las transiciones electrónicas de los electrones pertenecientes a los orbitales $4f$, los cuales, están parcialmente llenos. Estos orbitales están estéricamente blindados de un microambiente circundante, por los orbitales llenos $5s$ y $5p$, lo cual significa que están casi sin perturbaciones de estas transiciones. Así, estas transiciones aparecen como muchas bandas estrechas específicas de emisión para cada ion lantánido. Este fenómeno proporciona a los lantánidos propiedades químicas únicas en aplicaciones fotocatalíticas [59].

A finales de la década de los 90's , empezaron a utilizarse elementos de la serie de los lantánidos como dopantes en el TiO_2 , específicamente el lantano, para la oxidación fotocatalítica de la acetona [60]. Se han reportado muchos métodos para preparar la Titania (ya sea en nanoestructuras así como también en películas delgadas) dopada con lantánidos, entre los cuales se pueden mencionar solvotérmicos, por microemulsión, por impregnación, por electrospinning, por magnetron sputtering, por oxidación con microarco y por sol-gel [38]. Este último ha sido el más empleado debido a su fácil proceso y su bajo costo.

En estudios previos se ha encontrado que la inserción de iones lantánidos como el lantano en la Titania, no logra sustituir la posición del Ti, debido al gran tamaño del ion de lantano con respecto al Ti [61]. Típicamente, los iones de lantánidos en la superficie del TiO_2 se adsorben en forma de óxidos, solo la superficie de titanio puede sustituirse por iones de lantánidos en la red de óxidos de lantánidos adsorbidos, formando el enlace Ti-O-L [62]. Sin embargo, la sustitución de un ion trivalente de lantánido, por un ion tetravalente de titanio, crea un desbalance, favoreciendo centros con cargas positivas, los cuales podrían adsorber aniones tales como iones OH, para compensar el balance de cargas [63]. Por lo tanto, los huecos fotogenerados pueden ser consumidos inmediatamente después

de que los acarreadores de carga son transferidos a la superficie, con lo que se incrementa la eficiencia en la separación de cargas.

Se conocen ampliamente las bondades fotocatalíticas de la fase anatasa y rutilo en la Titania, la adición de lantánidos en materiales con estas fases cristalinas muestra un crecimiento en el tamaño de cristal, debido a la presencia de los enlaces Ti-O-L, en la interface entre el TiO_2 y el óxido de lantánido formado [64]. En la interacción con la anatasa, la presencia de estos enlaces mencionados inhibe la transformación térmica a la temperatura crítica de cambio, manifestándose mezclas de fases cristalinas a temperaturas por arriba de los 700 °C en la Titania.

Los óxidos de lantánidos modificados con Titania muestran un crecimiento en la intensidad de luz absorbida comparado con el TiO_2 puro. De acuerdo con Yan et al [65], los fotones incidentes pueden ser dispersados y perderse por reflexión en una superficie lisa, mientras que en una superficie rugosa, formada por la presencia de óxidos de lantánidos en el TiO_2 , permite que un gran número de fotones dispersados penetren en el interior de la partícula para activar la separación de cargas.

En semiconductores inorgánicos como el TiO_2 , la absorción de luz es principalmente atribuida a la transición de la banda de valencia a la banda de conducción, lo que se le conoce comúnmente como transiciones de bandas. Sin embargo, se cree que, en presencia de óxidos de lantánidos, el incremento de la intensidad de absorción de luz es debido a la transición de los electrones pertenecientes a la capa 4f de los lantánidos, conocida como transición $f \rightarrow f$. La energía correspondiente puede ser transferida a la Titania para separar las cargas [66].

1.11 Titania plasmónica activa bajo luz visible

La inserción de impurezas másicas por dopaje en la Titania proporciona estados de trampa para los electrones atrapado, esto prolonga el tiempo útil de los pares electrón-hueco y extiende la absorción de luz hacia la región del visible. Los

metales nobles en forma másica o de bulk son fotoactivos en pequeñas cantidades o en tamaños nanométricos cuando se depositan en el TiO_2 , y proveen la capacidad de almacenar electrones que conducen a una mejor separación de los acarreadores de carga, además proporcionan distintas propiedades ópticas y catalíticas, lo cual no sucede cuando son usados másicamente [67].

Particularmente, la reducción de O_2 por los electrones de la banda de conducción, evitan el proceso de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados en la Titania, también la formación del radical O_2^- puede ser el paso más lento en la secuencia de reacción que por consecuencia conduce a la oxidación de los sustratos. A nivel nanométrico, un metal noble depositado superficialmente en la Titania puede incrementar la actividad fotocatalítica debido a la mayor velocidad de transferencia de los electrones interfaciales del semiconductor hacia el metal noble y viceversa comparado con los estados superficiales de trampa inducidos por la modificación del bulk [68]. También la presencia de estos metales nobles puede modificar la superficie de la Titania, cambiando el equilibrio original de la concentración de los acarreadores de carga quitando electrones de la estructura del TiO_2 , los cuales pueden acelerar la reducción del O_2 .

En cualquier proceso que relacione el sistema metal noble/ TiO_2 , el metal noble tiene el papel de mediador de capturar y transferir electrones fotogenerados de la Titania hacia un aceptor de electrones. Esto reduce la posibilidad de que se lleve a cabo una recombinación de pares electrón-hueco, generando una eficiente separación e incremento en las velocidades de reacción fotocatalíticas [69]. En términos generales la metalización de la Titania disminuye la probabilidad de recombinación de los acarreadores de carga, aumentando una fracción de huecos fotogenerados experimentando una reacción de transferencia de carga interfacial, lo que permite una rápida degradación de intermediarios orgánicos.

Estos metales no alteran la estructura y la microestructura de la Titania, aunque si se pueden generar cambios en el área específica y en el volumen de poros, lo cuales en su mayoría no repercuten considerablemente en la fotoactividad de este semiconductor.

Las propiedades de absorción de la Titania metalizada dependen de las propiedades ópticas del metal, de la matriz y de la fracción de volumen del metal en la mezcla. Estos metales presentan típicamente una banda de absorción en la región visible debido al efecto de la Resonancia de Plasmones Superficiales (RPS) [70]. Esto es característica distintiva de algunas nanopartículas metálicas depositadas en semiconductores, y su efecto proviene como resultados de modos colectivos de oscilación de los electrones libres de la banda de conducción inducidos por su interacción con campos electromagnéticos [71].

En la interfaz TiO_2 /metal una significativa redistribución de cargas ocurre debido a la superposición de las funciones de onda de los dos lados, dependiendo de la función trabajo del metal y de la Titania. La formación de una zona de agotamiento produce la flexión de la banda de valencia y la banda de conducción del semiconductor. Por ejemplo, en un semiconductor tipo n, las bandas con cambias hacia abajo y los semiconductores tipo p las bandas se doblan hacia arriba en relación con el nivel de Fermi [71]. La transferencia de electrones fotoexcitados del borde de la banda de conducción hacia el metal depositado se facilita cuando la posición de los bordes de banda de ambos coincide entre sí, pero considerando un escenario contrario, es prevenido en cierta medida por la formación de una barrera Schottky [72].

La interacción de los electrones de la banda de conducción con los campos electromagnéticos de longitudes de ondas específicas en nanoestructuras de metales nobles provoca oscilaciones de nubes de electrones coherentes que conducen al aumento de la densidad de energía en la superficie. Así, los metales nobles depositados en un semiconductor como la Titania, puede aumentar su campo de energía local, bajo excitación de luz visible a través del efecto de RPS y luego estos electrones participan en las reacciones redox fotocatalíticas o en procesos de conversión de energía [73].

La banda de absorción del plasmón del metal depositado en la Titania puede ser generalmente observado a longitudes de onda más altas que el TiO_2 puro. Las interacciones interfacial e interpartícula dictan el cambio y la amplitud de la banda

del plasmón del metal depositado superficialmente [73]. La elección adecuada de un metal noble para depositar en la superficie de la Titania depende directamente de su función trabajo, forma, tamaño, lo cual influye en las propiedades ópticas del semiconductor [74].

La alta dispersión del metal noble nanoparticulado en la superficie de la Titania tendría un bajo grado de agregación debido a la estabilización provisto por las cargas superficiales y además previene los efectos de dispersión y permite la absorción de fotones en la interfaz metal noble/TiO₂.

Las transformaciones químicas de moléculas adsorbidas en el sistema metal noble/TiO₂ podría ser perjudicial para la estabilidad de este sistema. Ya que, las transformaciones deberían alterar la valencia de las especies metálicas durante las reacciones fotocatalíticas [75]. Dado que las condiciones experimentales como medio de reacción, especies redox en la interfaz y la intensidad de la excitación influyen directamente en tales transformaciones químicas. Es necesario, considerar estos problemas al diseñar un fotocatalizador que estará en irradiación en experimentos largos.

Recientemente, la incorporación de nanoestructuras metálicas plasmónicas provenientes de metales nobles, resultan ser un enfoque muy atractivo para incrementar la absorción de luz visible debido a la excitación directa de las bandas de RPS de las nanopartículas [76, 77]. Estas estructuras plasmónicas están siendo empleadas para aumentar la eficiencia de la luz en los dispositivos fotovoltaicos [78].

Varios mecanismos han sido propuestos para incrementar la mejora fotocatalítica de las nanopartículas con RPS en la Titania. Lo que incluye, el incremento de la absorción de luz por la superficie plasmónica, aumentando la eficiencia de la separación de cargas y los cambios en los niveles energéticos de Fermi en todo el sistema, derivado de los efectos de almacenamiento de electrones.

La formación de vacancias de oxígeno en la Titania junto con la deposición de nanopartículas de metales nobles, se ha encontrado que esto incrementa significativamente la actividad fotocatalítica [79]. El sitio con vacancias de oxígeno

facilita la absorción de luz visible y la formación de pares electrón-hueco, mientras que las nanopartículas metálicas pueden actuar como aceptores de electrones y promover la separación de carga interfacial, aumentando el tiempo de vida de los acarreadores de carga [42].

1.12 Bibliografía

- [1] C. Renz, "Lichtreaktionen der Oxyde des Titans , Cers," vol. 106, pp. 104–106, 1920.
- [2] A. P. Emir Baur, "Über die Einwirkung von Licht," *Helv. Chim. Acta*, vol. 7, pp. 910–915, 1924.
- [3] C. N. Emil Baur, "Über photolytische Bildung von Hydroperoxyd," *Helv. Chim. Acta*, vol. 10, pp. 901–907, 1927.
- [4] P. Holmquist, "Function of Organic Material in the Photochemical Formation of Hydrogen Peroxide at Zinc Oxide Surface," vol. 76, pp. 624–625, 1953.
- [5] M. J. Kennedy D., Ritchie M., "The photosorption of oxygen and nitric oxide on titanium dioxide," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 54, pp. 119–129, 1958.
- [6] K. K. Z. S. Kato, F. Mashio, "No Title," *J. Chem. Soc. Japan., Indust. Chem. Sect.*, vol. 67, pp. 1136–1140, 1964.
- [7] I. S. McLintock and M. Ritchie, "Reactions on titanium dioxide; photo-adsorption and oxidation of ethylene and propylene," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 61, pp. 1007–1016, 1965.
- [8] A. Fujishima and K. Honda, "Photoelectrochemical Reactions at SrTiO₃ Single Crystal Electrode," *J. Chem. Soc. Japan.*, vol. 76, pp. 355–358, 1976.
- [9] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, vol. 238, pp. 37–38, 1972.
- [10] S. N. Frank and A. J. Bard, "Semiconductor electrodes. 12. Photoassisted oxidations and photoelectrosynthesis at polycrystalline titanium dioxide electrodes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, pp. 4667–4675, 1977.
- [11] S. N. Frank and A. J. Bard, "Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders," *J. Phys. Chem.*, vol. 81, pp. 1484–1488, 1977.

- [12] H. Reiche, W. W. Dunn, and A. J. Bard, "Heterogeneous photocatalytic and photosynthetic deposition of copper on Titanium dioxide and tungsten(VI) oxide powders," *J. Phys. Chem.*, vol. 83, pp. 2248–2251, 1979.
- [13] T. N. Obee and R. T. Brown, "TiO₂ Photocatalysis for Indoor Air Applications: Effects of Humidity and Trace Contaminant Levels on the Oxidation Rates of Formaldehyde, Toluene, and 1,3-Butadiene," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, pp. 1223–1231, 1995.
- [14] H. Matsubara, M. Takada, S. Koyama, K. Hashimoto, and A. Fujishima, "Photoactive TiO₂ Containing Paper: Preparation and Its Photocatalytic Activity under Weak UV Light Illumination," *Chem. Lett.*, vol. 24, pp. 767–768, 1995.
- [15] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, "Titanium Dioxide," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 1, pp. 1–21, 2000.
- [16] A. Sutton, *Electronic Structure of Materials*. New York: Oxford Science Publications, 1993.
- [17] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," *Chem. Rev.*, vol. 95, pp. 735–758, 1995.
- [18] S. H. Szczepankiewicz, J. A. Moss, and M. R. Hoffmann, "Slow surface charge trapping kinetics on irradiated TiO₂," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, pp. 2922–2927, 2002.
- [19] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, pp. 855–874, 2011.
- [20] Y. Lan, Y. Lu, and Z. Ren, "Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications," *Nano Energy*, vol. 2, pp. 1031–1045, 2013.
- [21] H. Zhang and J. F. Banfield, "Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, pp. 3481–3487, 2000.
- [22] A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, "Surface Science Reports TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena," vol. 63, pp. 515–582, 2008.

- [23] M. D. Earle, "The electrical conductivity of titanium dioxide," *Phys. Rev.*, vol. 61, pp. 56–62, 1942.
- [24] A. Chemseddine and T. Moritz, "Nanostructuring Titania: Control over Nanocrystal Structure, Size, Shape, and Organization," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 1999, pp. 235–245, 1999.
- [25] G. Mogilevsky, Q. Chen, A. Kleinhammes, and Y. Wu, "The structure of multilayered titania nanotubes based on delaminated anatase," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 460, pp. 517–520, 2008.
- [26] B. Poudel *et al.*, "Formation of crystallized titania nanotubes and their transformation into nanowires," *Nanotechnology*, vol. 16, pp. 1935–1940, 2005.
- [27] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 32, pp. 33–177, 2004.
- [28] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications," *Chem. Rev.*, vol. 107, pp. 2891–2959, 2007.
- [29] D. Gong *et al.*, "Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation," *J. Mater. Res.*, vol. 16, pp. 3331–3334, 2001.
- [30] A. Mills and S. Le Hunte, "An overview of semiconductor photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 108, pp. 1–35, 1997.
- [31] T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima, "Mechanistic insight into the TiO₂ photocatalytic reactions: Design of new photocatalysts," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 5259–5275, 2007.
- [32] E. R. Carraway, A. J. Hoffman, and M. R. Hoffmann, "Photocatalytic Oxidation of Organic-Acids on Quantum-Sized Semiconductor Colloids," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 28, pp. 786–793, 1994.
- [33] M. A. Henderson, "A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 66, pp. 185–297, 2011.
- [34] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, pp. 53–229, 2003.
- [35] V. Likodimos, "Photonic crystal-assisted visible light activated

- TiO₂ photocatalysis,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 230, pp. 269–303, 2018.
- [36] M. V. Dozzi and E. Selli, “Doping TiO₂ with p-block elements: Effects on photocatalytic activity,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 14, pp. 13–28, 2013.
- [37] X. Chen, L. Liu, and F. Huang, “Black titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, pp. 1861–1885, 2015.
- [38] Y. Yu, G. Chen, Y. Zhou, and Z. Han, “Recent advances in rare-earth elements modification of inorganic semiconductor-based photocatalysts for efficient solar energy conversion: A review,” *J. Rare Earths*, vol. 33, pp. 453–462, 2015.
- [39] X. Meng *et al.*, “Nanometals for Solar-to-Chemical Energy Conversion: From Semiconductor-Based Photocatalysis to Plasmon-Mediated Photocatalysis and Photo-Thermocatalysis,” *Adv. Mater.*, pp. 6781–6803, 2016.
- [40] M. Pelaez *et al.*, “Use of selected scavengers for the determination of NF-TiO₂ reactive oxygen species during the degradation of microcystin-LR under visible light irradiation,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 425, pp. 183–189, 2016.
- [41] L. M. Pastrana-Martínez *et al.*, “TiO₂, surface modified TiO₂ and graphene oxide-TiO₂ photocatalysts for degradation of water pollutants under near-UV/Vis and visible light,” *Chem. Eng. J.*, vol. 224, pp. 17–23, 2013.
- [42] S. Banerjee, S. C. Pillai, P. Falaras, K. E. O’shea, J. A. Byrne, and D. D. Dionysiou, “New insights into the mechanism of visible light photocatalysis,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, pp. 2543–2554, 2014.
- [43] X. Wang, Z. Li, J. Shi, and Y. Yu, “One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: Nanowires, nanorods, and nanobelts,” *Chem. Rev.*, vol. 114, pp. 9346–9384, 2014.
- [44] S. Sato, “Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 123, pp. 126–128, 1986.
- [45] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, “Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides,” *Science*, vol. 293, pp. 269–271, 2001.
- [46] N. Serpone, “Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts?,” *J. Phys.*

- Chem. B*, vol. 110, pp. 24287–24293, 2006.
- [47] M. Pelaez *et al.*, “A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 125, pp. 331–349, 2012.
- [48] C. Beyer, R. Bellod, A. Fuerte, and M. Fernández-García, “Nitrogen-containing TiO₂ photocatalysts. Part 1. Synthesis and solid characterization,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 65, pp. 301–308, 2006.
- [49] H. Choi, M. G. Antoniou, M. Pelaez, A. A. De La Cruz, J. A. Shoemaker, and D. D. Dionysiou, “Mesoporous nitrogen-doped TiO₂ for the photocatalytic destruction of the cyanobacterial toxin microcystin-LR under visible light irradiation,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, pp. 7530–7535, 2007.
- [50] V. Etacheri, M. K. Seery, S. J. Hinder, and S. C. Pillai, “Highly Visible Light Active TiO_{2-x}N_x Heterojunction Photocatalysts,” *Chem. Mater.*, vol. 22, pp. 3843–3853, 2010.
- [51] A. M. Czoska *et al.*, “The nature of defects in fluorine-doped TiO₂,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 8951–8956, 2008.
- [52] S. C. Padmanabhan and S. C. Pillai, “A simple sol-gel processing for the development of high temperature stable photoactive anatase titania,” *Chem. Mater.*, vol. 19, pp. 4474–4481, 2007.
- [53] K. Nishizawa, E. Watanabe, and M. Maeda, “A New Preparation Method of Visible Light Responsive Titanium Dioxide Photocatalytic Films by Ultraviolet Irradiation,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 658, pp. 487–490, 2010.
- [54] D. B. Hamal and K. J. Klabunde, “Synthesis, characterization, and visible light activity of new nanoparticle photocatalysts based on silver, carbon, and sulfur-doped TiO₂,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 311, pp. 514–522, 2007.
- [55] S. A. Tio, P. Periyat, S. C. Pillai, D. E. McCormack, J. Colreavy, and S. J. Hinder, “Improved High-Temperature Stability and Sun-Light-Driven Photocatalytic Activity of,” pp. 7644–7652, 2008.
- [56] W. Zhang *et al.*, “Applied Catalysis B: Environmental Visible-to-ultraviolet Upconversion: Energy transfer, material matrix, and synthesis strategies,” *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 206, pp. 89–103, 2017.

- [57] L. Yu, X. Yang, J. He, Y. He, and D. Wang, "One-step hydrothermal method to prepare nitrogen and lanthanum co-doped TiO₂ nanocrystals with exposed {0 0 1} facets and study on their photocatalytic activities in visible light," vol. 637, pp. 308–314, 2015.
- [58] J. Wang *et al.*, "Investigation on degradation of dyestuff wastewater using visible light in the presence of a novel nano TiO₂ catalyst doped with upconversion luminescence agent," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 180, pp. 189–195, 2006.
- [59] W. Zhan, Y. Guo, X. Gong, Y. Guo, Y. Wang, and G. Lu, "Current status and perspectives of rare earth catalytic materials and catalysis," *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 35, pp. 1238–1250, 2014.
- [60] J. Lin and J. C. Yu, "An investigation on photocatalytic activities of mixed TiO₂-rare earth oxides for the oxidation of acetone in air," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 116, pp. 63–67, 1998.
- [61] J. Zhu, J. Xie, M. Chen, D. Jiang, and D. Wu, "Low temperature synthesis of anatase rare earth doped titania-silica photocatalyst and its photocatalytic activity under solar-light," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 355, pp. 178–182, 2010.
- [62] L. Lin *et al.*, "Hierarchical Gd-La codoped TiO₂ microspheres as robust photocatalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 2634–2640, 2013.
- [63] Z. M. El-Bahy, A. A. Ismail, and R. M. Mohamed, "Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue)," *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, pp. 138–143, 2009.
- [64] K. V. Baiju *et al.*, "Mesoporous gadolinium doped titania photocatalyst through an aqueous sol-gel method," *J. Alloys Compd.*, vol. 505, pp. 194–200, 2010.
- [65] Q. Z. Yan, X. T. Su, Z. Y. Huang, and C. C. Ge, "Sol-gel auto-igniting synthesis and structural property of cerium-doped titanium dioxide nanosized powders," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, pp. 915–921, 2006.
- [66] C. H. Liang, F. B. Li, C. S. Liu, J. L. Lü, and X. G. Wang, "The enhancement of adsorption and photocatalytic activity of rare earth ions doped TiO₂ for the degradation of Orange I," *Dye. Pigment.*, vol. 76, no. 2, pp. 477–484, 2008.

- [67] L. G. Devi and R. Kavitha, "A review on plasmonic metal-TiO₂ composite for generation, trapping, storing and dynamic vectorial transfer of photogenerated electrons across the Schottky junction in a Photocatalytic," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 360, pp. 601–622, 2015.
- [68] H. Gerischer and A. Heller, "The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles," *J. Phys. Chem.*, vol. 95, pp. 5261–5267, 1991.
- [69] P. V. Kamat, "Meeting the clean energy demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion," *Phys. Chem.*, vol. 392, pp. 2834–2860, 2007.
- [70] S. K. Ghosh and T. Pal, "Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications," *Chem. Rev.*, vol. 107, pp. 4797–4862, 2007.
- [71] Z. Zhang and J. T. Yates, "Band Bending in Semiconductor Chemical and Physical Consequences at Surfaces and Interfaces.pdf," *Chem. Rev.*, vol. 112, pp. 5520–5551, 2012.
- [72] M. L. Brongersma, N. J. Halas, and P. Nordlander, "Plasmon-induced hot carrier science and technology," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 10, pp. 25–34, 2015.
- [73] S. Link and M. A. El-Sayed, "Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, p. 4212, 1999.
- [74] F. Tam, P. G. Goodrich, R. B. Johnson, and J. N. Halas, "Plasmonic Enhancement of Molecular Fluorescence," *Nano Lett.*, vol. 7, p. 496, 2007.
- [75] P. Pichat, "Partial or complete heterogeneous photocatalytic oxidation of organic compounds in liquid organic or aqueous phases," *Catal. Today*, vol. 19, pp. 313–333, 1994.
- [76] S. Linic, P. Christopher, and D. B. Ingram, "Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy," *Nat. Mater.*, vol. 10, pp. 911–921, 2011.
- [77] K. Awazu *et al.*, "A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, pp. 1676–1680,

2008.

- [78] Y. H. Jang, Y. J. Jang, S. T. Kochuveedu, M. Byun, Z. Lin, and D. H. Kim, "Plasmonic dye-sensitized solar cells incorporated with Au-TiO₂ nanostructures with tailored configurations," *Nanoscale*, vol. 6, pp. 1823–1832, 2014.
- [79] X. Pan and Y. J. Xu, "Defect-mediated growth of noble-metal (Ag, Pt, and Pd) nanoparticles on TiO₂ with oxygen vacancies for photocatalytic redox reactions under visible light," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp. 17996–18005, 2013.

México.

Autónoma de Tabasco.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

“Modificación superficial con Ag del TiO₂ dopado con lantánidos en fotocatalisis heterogénea solar”

2.1 Titania dopada con lantánidos

Anteriormente, se describió que los iones de lantánidos tienen la ventaja de modificar la absorción de luz en el TiO_2 para ser activa en la región visible. Específicamente se han realizado muchos estudios describiendo el efecto del Sm^{3+} en la Titania. Liang *et al* en 2008, reportaron el TiO_2 dopado con este ion más el Nd^{3+} y Pr^{3+} , los estudios por espectroscopia UV-Vis. con reflectancia difusa describen que solo el Sm^{3+} , ya sea en la región visible o en la región UV, la absorción óptica se incrementó a pesar de que no se manifestó un pico de absorción evidente solo hubo desplazamiento de la banda reportada. En cuanto a la actividad fotocatalítica, el dopado con Sm mostró una mayor eficacia que la Titania pura e incluso que el Nd y Pr dopados, tanto bajo irradiación UV como visible, en la degradación del colorante Naranja I. La dosis óptima reportada fue de 1.5% en peso del Sm dopante con respecto a la Titania empleando luz UV y de 1.0% en peso cuando se utilizó luz visible. Con respecto a la mineralización, se presentaron resultados similares con la degradación [1].

P. Du *et al* en 2008, muestran el dopado por impregnación en el TiO_2 -P25 (DEGUSSA) con La, Ce, Y, Pr y Sm a 600 y 800°C. Ellos destacan que el retardo de la transformación de fases anatasa a rutilo por efecto de la temperatura, debido al dopaje con los iones antes mencionados, presentan el siguiente orden de descendiente $\text{Pr}>\text{La}>\text{Ce}>\text{Y}>\text{Sm}$. También describen que la cantidad de grupos OH anclados a la fase anatasa a causa del dopaje, disminuye en este orden: $\text{La}>\text{Pr}>\text{Ce}>\text{Sm}$, lo cual coincide con la cantidad de anatasa que disminuye por el dopaje y es corroborado por difracción de rayos X. En cuanto a la evaluación fotocatalítica, esta se ve afectada por la naturaleza de los distintos iones, por la cantidad de estos y por la temperatura de estabilización de los materiales. A 600°C de estabilización el P25 sin dopar fue más activo que todos los materiales dopados, siendo en el Y el más activo entre los materiales dopados. Sin embargo, a 800 °C, es evidente la caída en la actividad del P25 y todos los sólidos dopados fueron más activos que él. Con lo cual se presentó el siguiente orden creciente de actividad $\text{La}>\text{Pr}>\text{Y}>\text{Ce}>\text{Sm}$ [2].

Xu *et al* en 2002 sintetizaron TiO_2 dopado con La, Ce, Er, Pr, Gd, Nd, y Sm utilizando el método sol-gel. En todas las muestras dopadas se reportan un desplazamiento en la banda de absorción hacia la región visible. También describe que las muestras dopadas con lantánidos tienen una mayor eficiencia que la Titania pura. Entre los dopantes el Gd mostró la mayor actividad fotocatalítica [3]. No obstante, empleando el mismo método de preparación Abdel-Mottaleb *et al* en 2007, doparon el TiO_2 con Tb, Eu y Sm, y revelaron que el dopado Sm muestra el mayor corrimiento hacia el visible en las bandas de absorción por espectrofotometría UV-Vis. con reflectancia difusa [4].

Empleando otros métodos de preparación de catalizadores como el hidrotermal, Sheng *et al* en 2017, han reportado el dopado con Sm al 2% en peso en la Titania y en el sistema $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, con morfologías de nanobarras y microflore; del cual el primero no manifiesta un cambio notorio en las bandas de absorción correspondientes a la Titania, manifestando valores en la E_g similares entre varias muestras sintetizadas a diferentes pH, las leves variaciones depende directamente de la morfología y de las vacancias de oxígeno formadas. Con respecto a la fotoactividad bajo luz visible, los materiales dopados con morfología de microflore presentaron una mayor actividad (96.8%). La comparación con un material comercial reveló que el sistema TiO_2 dopado al 2% con Sm a pH 12 es 14.7 veces más activos que el $\text{TiO}_2\text{-P25}$. De acuerdo con estos resultados, los autores mencionan que el crecimiento de la actividad para esta muestra se debe a la alta área específica que produjo la estructura de microflore, lo cual permite tener más sitios catalíticos activos; también por a la cristalinidad alta que tiene esta estructura y la resistencia a la migración electrónica que reduce la recombinación de pares electrón-hueco [5].

Vía síntesis por coprecipitación Zhang *et al* en 2010, analizaron el dopaje con Sm en Titania codopada con N, variando la cantidad de Sm de 0.5 a 2.5% mol. Revelaron que la presencia del Sm inhibe la transformación de anatasa a rutilo en el TiO_2 y retarda el crecimiento de cristales hasta temperaturas de 900 °C. Además, mencionan que la muestra dopada a 1.5% mol de Sm en el N- TiO_2 tratada térmicamente a 400 °C, presentó el mejor comportamiento fotocatalítico en la

degradación del ácido salicílico; esto fue atribuido al tamaño de cristal, al área específica alta, a la buena capacidad de adsorción, a la eficiente inhibición del proceso de recombinación y al efecto sinérgico entre el Sm dopado y N codopado [6].

Al igual que lo reportado por Zhang (2010), Saharan *et al* en 2019, investigaron el efecto del Sm (relación molar 1, 1.5 y 2.0) como dopante en la Titania codopada con N con una relación molar 0.5, 0.75, 1.0 y 1.5, pero sintetizado por el método sol-gel de manera convencional y asistido por ultrasonido. Para las pruebas fotocatalíticas los autores mencionan haber utilizado la degradación del acetaminofen bajo luz UV combinada con cavitación hidrodinámica y acústica. Esto reveló que a una relación molar de 1.5 con Sm en la Titania y 1.0 con respecto al N codopado, se manifestó el mejor rendimiento (63%) con respecto a las demás muestras, pero al combinar la degradación con la cavitación hidrodinámica y acústica, estos rendimientos mejoran considerablemente (87% y 91%, respectivamente), después de 180 minutos de reacción [7].

Por otra parte, nuestro grupo de investigación se ha enfocado en el desarrollo de materiales fotocatalíticos dopados con diferentes lantánidos, empleando el versátil método sol-gel, específicamente con el Sm se ha reportado que la dosis óptima para dopar a la Titania con este elemento debe ser 0.3% en peso, estabilizado térmicamente a 500 °C, considerando la fotodegradación solar de Diurón. La presencia de este dopante induce cambios significativos en las propiedades fotocatalíticas, en la E_g , en la morfología y en el tamaño de cristal, además inhibe la transformación de fases cristalinas de anatasa a rutilo a temperaturas de 800 °C [8].

En 2005, Li *et al* describieron el incremento de la actividad fotocatalítica de la Titania dopando con Ce a 0.2, 0.7, 1.2, y 2.0% en peso. Resaltaron que la constante del equilibrio de adsorción y la cantidad de adsorción saturada se incrementó, debido a la presencia del dopante y esto aumentaba con respecto a la cantidad de Ce. Mencionaron que a estas concentraciones del dopante fue posible determinar por XPS la presencia de iones de Ti^{3+} , Ce^{3+} y Ce^{4+} en los materiales. El desequilibrio

ocasionado por la presencia del Ce^{3+} producía un efecto significativo en la absorción óptica en la región visible, porque los electrones podrían ser excitados de la banda de valencia de la Titania o del estado basal de los óxidos de cerio a los niveles $4f$ del Ce. Para la eficiencia en la separación de los pares electrón-hueco, los autores reportan un incremento de acuerdo con la dosis de Ce, pero al superar el 1.2 % en peso, observaron lo contrario. También propusieron que la formación de dos subniveles de energías (un nivel defectuoso y el otro nivel de los electrones $4f$ del Ce) son la clave para eliminar la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados y por lo tanto, se incrementa la actividad fotocatalítica, la dosis de Ce óptima bajo luz UV fue de 1.2%, mientras que bajo luz visible fue a 0.7% [9].

Xie *et al* en 2005, revelan que le dopado por arriba del 0.4%, con este mismo elemento, se incrementa significativamente la actividad fotocatalítica de la Titania [10]. Además, se ha encontrado que los diferentes estados de oxidación estables de este elemento (Ce^{3+} y Ce^{4+}), aumentan la separación de los acarreadores de carga, reduciendo la velocidad de recombinación de los electrones y huecos; ampliando la E_g de la Titania [11].

Chen *et al* en 2006, describieron al Ce como un dopante idóneo en el TiO_2 , aplicado en la fotodegradación de contaminantes orgánicos en medio acuoso, mencionan que la cantidad idónea de Ce como dopante, puede ser capaz de modificar la respuesta espectral de la Titania hacia la región visible, debido a la sustitución de un ion de Ti^{4+} ya sea por Ce^{3+} ó Ce^{4+} en la interfaz entre los dos óxidos; esta sustitución es la causa por la cual se incrementa la actividad fotocatalítica [12].

Por otra parte, Yan *et al* en 2006, reportaron el dopado con Ce en la Titania a concentraciones superiores al 5% mol preparado por el método sol-gel; generado una solución sólida a 550 °C con fase anatasa, la cual estabiliza el Ce^{3+} a Ce^{4+} . La formación de CeO_2 segregado en la superficie del TiO_2 inhibió la transformación de fases anatasa a rutilo debido al aumento de temperatura de calcinación y evito el crecimiento del tamaño cristalino. Bajo estas condiciones es modificada la

capacidad de absorción de la Titania hacia regiones correspondientes a la luz visible [13].

La presencia de Ce como dopante superficial en el TiO_2 -P25, estabilizado térmicamente a 900 y 1000 °C, produce cambios significativos en el P25 para absorber luz en longitudes de ondas correspondientes al visible, disminuyendo el ancho de la E_g , aunque se manifiesten estos comportamientos, la actividad fotocatalítica bajo luz visible no se ve favorecida con la modificación superficial del Ce en el P25, esto debido a las altas temperaturas de tratamiento y una posible sinterización del material [14].

No obstante, también existen reportes en los que se describe la aplicación del Ce como dopante en la Titania para la purificación del agua empleando luz solar como fuente de irradiación. Belver *et al*, sintetizaron por el método sol-gel heteroestructuras con una órganoarcilla comercial llamada Cloisite y el TiO_2 , a diferentes relaciones ($\text{Cloisite}/\text{TiO}_2 = 1/1, 1/2 \text{ y } 1/4$), lo cual fue dopado con Ce de 0 a 20% en peso para la relación 1/1, y de 0 a 3% en peso para las otras dos relaciones. Las muestras preparadas revelan la formación de la fase anatasa con tamaños de cristal bajos y esto disminuye al aumentar el contenido de Ce. La presencia del Ce modifica las bandas de absorción de los materiales hacia regiones correspondientes a la luz visible. El ensamble de la Titania dopada con Ce sobre una arcilla exfoliada produjo que los materiales incrementaran su área específica. La actividad fotocatalítica reportada revela la eficiencia depende directamente del contenido de Ce en los materiales. La cantidad óptima de este dopante fue para una concentración de 0.25% en peso, con una relación 1/1 de Cloisite/ TiO_2 , bajo estas condiciones la eficiencia en la degradación y mineralización de Rodamida B y Fenol respectivamente, se vio incrementada al realizar las pruebas de actividad con un simulador solar. El dopaje con Ce para cantidades superiores a las óptimas inhibe la eficiencia fotocatalítica, debido a que los niveles de Ce cada vez mayores en la E_g de la Titania actúan como centros de recombinación de los pares electrón-hueco [15].

A partir de 2015, se ha vuelto tendencia combinar las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 con arcillas naturales o arcillas sintéticas (como lo descrito arriba) y doparlo con Ce para incrementar la respuesta espectral en la región visible. Chen *et al* en 2018, sintetizan materiales híbridos, empleando el método sol-gel, de TiO_2 con Diatomita dopado con Ce para formar gránulos y polvos fotoactivos. Como portador, la arcilla natural propicia la dispersión de las nanopartículas de Titania, lo que evita su aglomeración, esto permite que se tenga en el material una mayor capacidad para adsorber moléculas contaminantes. Con esto la actividad fotocatalítica bajo luz visible y la actividad antibacteriana de los materiales obtenidos se vio favorecida cuando se emplearon los materiales en forma de gránulos, esto debido a un efecto sinérgico entre la Diatomita y el Ce en la Titania. A bajas concentraciones de Ce como dopante se obtienen los mejores rendimientos entre los materiales estudiados [16].

No solo con arcillas se ha logrado combinar el TiO_2 y doparlo con Ce con la finalidad de obtener materiales fotoactivos bajo luz visible. Ahmadi *et al* en 2018, obtuvieron nanocompuestos de Titania con óxido de grafeno reducido dopado (10% en peso) con Ce a 0.5% en peso, aplicando el método sol-gel. Demostraron que la presencia del Ce en la Titania disminuye considerablemente la E_g , pero la incorporación del óxido de grafeno reducido baja aún más el valor de este parámetro en el TiO_2 . El óxido de grafeno reducido aumenta la conductividad eléctrica significativamente de los materiales preparados. Un efecto sinérgico se presentan entre el óxido de grafeno reducido y el Cerio sobre la Titania, modificando sus propiedades ópticas, eléctricas y fotoelectrónicas [17].

Recientemente en 2017, Chung *et al* analizaron el dopado de la Titania con diferentes cantidades de Ce (de 0 a 1.0 % mol), pero en películas delgadas sobre sustratos de vidrio (portaobjetos) con la finalidad de evaluar el rendimiento fotocatalítico de este sistema. Fabricaron las muestras por el proceso Spin Coating depositando sobre el sustrato un total de 7 capas de películas delgadas de TiO_2 -dopado con Ce. Todas las muestras presentaron únicamente la fase cristalina anatasa, esto debido a la temperatura de calcinación de las muestras que fue 450 °C. A concentraciones inferiores a 0.25% en mol de Ce, la solubilidad sólida de la

anatasa con el Ce generó defectos puntuales que mejoraron la nucleación y la recristalización produciendo tamaños de granos uniformes. Por el contrario, a concentraciones superiores a 0.5% en mol de Ce, el exceso, la precipitación en los límites de grano condujeron a la formación de nanoestructuras bimodales con tamaños crecientes tanto de la matriz de granos como de aglomerados debido al obstáculo progresivo de la difusión del Ti. El mayor rendimiento fotocatalítico se reporta a 0.25% mol de Ce, lo cual fue asociado con un conjunto menos denso de granos de matriz fina, mientras que rendimiento de las muestras con concentraciones superiores del dopante fue dominado por la formación de líquidos, mayores densidades de empaque y al bloqueo de sitios activos. La coexistencia de Ce^{3+} - Ce^{4+} y Ti^{3+} - Ti^{4+} en la muestra más activa puede incrementar la concentración de vacancias de oxígeno, disminuir la E_g y minimizar la velocidad de recombinación de pares electrón-hueco [18].

El grupo de investigación también ha incursionado en el dopado de la Titania con Ce, en 2010 se reportó la síntesis y caracterización del TiO_2 dopado con La, Ce, Nd y Pr en la degradación de fenol bajo luz UV-Vis. Los resultados obtenidos describieron que el dopaje mejora las propiedades texturales de la Titania como el área específica, el volumen y el diámetro de poros. Debido al uso de NH_4OH en la síntesis de los materiales, la presencia del N en la Titania causó una reducción de la E_g . Al incorporar las tierras raras al TiO_2 la E_g no varía significativamente y al incrementar la cantidad de dopantes el E_g aumenta debido a la baja cantidad de N presente en el óxido. Sin embargo, un efecto de promoción, en la inhibición de la transformación de fases anatasa a rutilo por efecto de la temperatura, se observó con el dopado con Ce; atribuido al fenómeno de nucleación debido a la obtención de un material polimorfo. Además, este dopante a 0.1, 0.3 y 0.5% en peso demostró tener el mejor comportamiento fotocatalítico comparado con la Titania pura, el TiO_2 -P25 y los otros materiales dopados [19].

Con respecto al dopado de la Titania con Gd, Xu *et al* en 2002, empleando el método sol-gel demostraron que este lantánido a 0.5% en peso, tiene un mejor comportamiento fotocatalítico en la descomposición de nitritos bajo luz UV-Vis, comparado con el La, Ce, Er, Pr, Nd, Sm y el TiO_2 -P25. El dopaje con lantánidos

mejora la respuesta espectral de la Titania hacia regiones visibles. Así mismo en la Titania, la capacidad de adsorción se ve favorecida por la presencia de los dopantes, también la reducción de la E_g y la velocidad de transferencia electrónica interfacial. La cantidad óptima de dopante se atribuye al cambio en la cantidad de OH superficiales que resultan de la interacción entre la Titania y el lantánido [3].

La versatilidad del método sol-gel permite incorporar diferentes lantánidos superficialmente en el TiO_2 , El-Bahy en 2009, dopó este semiconductor con La, Nd, Sm, Eu, Gd y Yb al 1% en peso respectivamente. Encontró que la incorporación de Gd es el lantánido que más puede reducir la E_g de la Titania, así como también el tamaño de partícula. No obstante, este elemento incrementó el área específica y el volumen de poros del semiconductor. Dadas las modificaciones generadas por el Gd, su comportamiento fotocatalítico fue el más efectivo en la degradación del colorante Direct Blue 53 bajo luz visible. También reportaron que la cantidad óptima de catalizador empleado en las reacciones fue de 0.4 g/L [20].

En 2010, Mohamed y Mkhallid estudiaron el efecto de los lantánidos como dopantes en las propiedades texturales y electrónicas del sistema TiO_2-SiO_2 utilizando el método sol-gel. A 3% atómico doparon La, Nd, Sm y Gd en el sistema antes descrito y estabilizado a 550 °C. Describen que los dopantes disminuyeron el tamaño de partícula del sistema propuesto, lo cual aumenta la morfología de las partículas y retarda el crecimiento de los granos en el tratamiento térmico. El dopante Gd manifestó en el sistema el menor valor de la E_g y del tamaño de cristal. En contraste, este lantánido aumentó el área específica y el volumen de poros en el material. En las pruebas fotocatalíticas, los autores reportan que este elemento obtuvo el mejor rendimiento comparado con los otros en la fotodegradación del EDTA y debido a los efectos que generó en el sistema Titania-Silica, a esto se le atribuye la mejor fotoactividad [21].

Modificando el proceso sol-gel con surfactantes Baiju *et al* en 2010, prepararon TiO_2 dopado con Gd a 1, 2, 5, 10% mol y estabilizado térmicamente a 500, 600, 700, 800, 850, 900 y 1000 °C. El gadolinio en la Titania generó materiales con mesoporos tipo cilíndricos con un grado alto de tamaño y uniformidad, lo cual

incrementa significativamente el área específica de la Titania, aunque haya sido tratada a 800 °C. La transformación de fases de anatasa a rutilo ocurre aun en presencia del Gd cuando el tamaño de cristal de la anatasa alcanza un tamaño crítico entre 12 y 20 nm. Sin embargo, a 900 °C se mantiene la fase anatasa en una proporción baja debido al Gd. Las pruebas de actividad fotocatalítica describen que el porcentaje ideal de Gd en la Titania es 5 % mol estabilizado a 800 °C en la degradación del colorante azul de metileno [22].

El comportamiento del Gd como codopante también ha sido estudiado en la Titania. Empleando un método de síntesis diferente al proceso sol-gel, He *et al* en 2013, prepararon microesferas de Titania dopadas con La (2% en peso) y codopadas Gd (0.4% en peso) en el orden de los 2 a 3 μm , preparado por proceso hidrotérmal con agentes plantilla o moldes. La presencia de los dopantes en las microesferas incrementó considerablemente la fotoactividad, lo cual fue evaluado en la degradación de naranja de metilo. Este efecto fue generado por la sustitución de iones La^{3+} y Gd^{3+} por el ion Ti^{4+} en las redes del La_2O_3 y Gd_2O_3 para crear abundantes vacancias de oxígeno y defectos superficiales. Estas vacancias pueden fácilmente unir electrones para formar un nivel de energía excitado por debajo de la banda de conducción, incrementando la eficiencia fotocatalítica. No obstante, los defectos superficiales proveen sitios activos para adsorber a la molécula modelo, la cual acorta la distancia de transferencia de las cargas fotogeneradas. Las microesferas dopadas y tratadas a 350 °C mostraron el mejor comportamiento fotocatalítico [23].

Al igual que el Ce, el Gd ha sido analizado como dopante en películas delgadas de TiO_2 . Ma *et al* en 2016, prepararon películas delgadas de Titania dopadas de 0.3, 0.4 y 0.6% en relación $\text{Gd}/(\text{Gd}+\text{Ti})$, las cuales fueron sintetizadas por la técnica magnetron sputtering a 1000°C. Solo la muestra a 0.3 % manifestó mezclas de fases (anatasa-rutilo) y las otras muestras dopadas solo presentaron la fase rutilo. Conforme aumentó el contenido de Gd la rugosidad superficial también lo hizo. El dopado con Gd favorece en la transformación de fases, lo cual es atribuido por la creación de vacancias de oxígeno, de acuerdo con los análisis por DRX y XPS. Se hace evidente una relación inversamente proporcional entre el contenido

de Gd y los valores de la E_g indirecta. La cantidad apropiada de Gd en las películas delgadas fue de 0.3% para propiciar un incremento en la fotoactividad de la muestra, lo cual es atribuido por el aumento en la separación de cargas fotoinducidas debido a creación de vacancias de oxígeno y los defectos superficiales generados por el dopaje con Gd [24].

El efecto positivo que tiene el Gd como dopante en la Titania, para favorecer su fotoactividad con luz visible, se debe principalmente a la formación de especies de oxígeno muy reactivas, Stefan *et al* en 2017, prepararon nanopartículas de TiO_2 dopadas con Gd a 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 y 1.0% en mol estabilizadas a $550^\circ C$, utilizando el método sol-gel. El dopaje con este elemento inhibe el tamaño de cristal y la agregación de partículas cuando su contenido aumenta. Las muestras dopadas presentan la principalmente la fase cristalina anatasa, pero concentraciones altas de Gd se manifiesta la fase cristalina brokita. Un corrimiento hacia longitudes de onda correspondientes a la región UV se hace evidente cuando se aumente el contenido de Gd, aunque los valores de la E_g de las muestras aumentan muy poco con el incremento de Gd, solo las muestras con un contenido menor a 0.5% mol tuvieron una mejor actividad que el TiO_2 puro. El mejor rendimiento fotocatalítico se lleva a cabo con la muestra dopada a 0.3% mol del dopante [25].

El Gd también se ha empleado como codopante en la incorporación de la Titania dopada con N para la producción de H_2 . Byon *et al* en 2017, sintetizaron N/TiO_2 al cual codoparon con Gd a 1, 2, 3, 4 y 5% en peso con el método sol-gel. Debido a la temperatura de tratamiento, las muestras presentan la fase cristalina anatasa, el Gd modifico la respuesta espectral del N/TiO_2 hacia longitudes de onda correspondientes al visible y por consecuencia disminuyó la E_g . El dopaje conduce a la formación de niveles defectuosos en la estructura de la Titania, lo cual al ser analizado por fotoluminiscencia se revela que estos sitios defectuosos son muy importantes en el mejoramiento del transporte y separación de los acarreadores de carga fotogenerados. El rendimiento fotocatalítico de los materiales fue analizado en la producción de H_2 bajo luz solar empleando agua y la mezcla agua-metanol. A 2% en peso de Gd se presentó la mejor fotoactividad para las dos diferentes fuentes de H_2 , la eficiencia de este material fue 26 mayor que la del TiO_2 -P25 con la cual

fue comparado. El incremento de la actividad es atribuida al efecto sinérgico entre el N y Gd en la Titania, que no solo mejoró la respuesta espectral del semiconductor sino que también redujo la velocidad de recombinación de pares electrón-hueco [26].

Desde luego, el grupo de investigación también ha realizado estudios relacionados con el dopaje de la Titania con Gd. En 2018, se reportó que el Gd a 0.3% en peso como dopante en el TiO₂-P25 manifestaba el mejor comportamiento fotocatalítico en la degradación y mineralización de Durón bajo luz solar, empleando un diseño experimental aleatorio. El tratamiento térmico a 500 °C que se le realizó a las muestras dopadas propició agregados y deformaciones superficiales, además propició la formación de vacancias de oxígeno debido a la eliminación de impurezas presentes en el P25, aunado a la presencia del dopante la fotoactividad se incrementó cuando se utilizó luz solar como fuente de irradiación [27].

2.2 Titania modificada superficialmente con Ag

El sistema Ag/TiO₂ ha sido preparado en forma de polvos empleando el método sol-gel, este último se ha obtenido estabilizándolo a 500 °C en la fotodegradación de naranja de metilo bajo luz UV. Este sistema, exhibe una supresión en el crecimiento de granos de la fase anatasa cuando la cantidad de iones de Ag⁺ excede los 0.02 M y por debajo de esta concentración se manifiesta la fase broquita. Un aumento de 0.02 a 0.03 M hace evidente la aparición de la fase rutilo. La temperatura de transformación de fase anatasa a rutilo disminuye por la presencia de Ag metálica debido a los siguientes factores: 1) El tamaño de grano de los cristales de anatasa se reduce por la presencia de Ag. 2) La energía límite de grano total se incrementa. 3) La deposición térmica de Ag produce calor exotérmico intensivo, lo cual es suficiente para causar la transformación de fase. La presencia de Ag en películas delgadas produce una barrera Schottky, lo que facilita la captura de electrones. Un incremento significativo en la actividad fotocatalítica se muestra cuando la concentración de Ag⁺ se encuentra entre 0.03 a 0.05 M debido a: la existencia de las relaciones entre fases anatasa/broquita, anatasa/rutilo y rutilo/broquita; la interfaz entre las dos fases sirve como sitios de separación rápidas

para los acarreadores de carga fotogenerados debido a la diferencia en los niveles de energía de sus bordes de banda (BC y BV). Al acoplamiento entre Ag/anatasa y Ag/rutilo, permite la migración de las fases anatasa o rutilo a la Ag metálica depositada, este proceso de transferencia electrónica retarda significativamente la recombinación de los electrones y huecos en las fases anatasa y rutilo. Y, por último, en la excitación de la luz UV, los electrones se acumulan ya sea en la Ag metálica depositada o en el borde inferior de la BC del rutilo, mientras que los huecos podrían acumularse en la BV de las fases anatasa y rutilo, debido a sus posiciones similares de borde en la BV. Entonces los electrones acumulados de la Ag depositada a la BC del rutilo podrían fácilmente ser transferidos al oxígeno adsorbido superficialmente de O_2^- a O_2^{2-} [28, 29].

Liu *et al* en 2013, prepararon microesferas de TiO_2 usando el método sol-gel e impregnando Ag con ácido cítrico como fuente de C. Las esferas obtenidas manifestaron un tamaño entre 650-700 nm, la presencia de C interactúa con las nanopartículas de Ag superficiales para promover el plasmón superficial de resonancia, con la finalidad de obtener una pronunciada absorción y respuesta espectral en la región UV y visible, lo que incrementa la actividad fotocatalítica en la degradación del colorante Rodamida B [30].

El rendimiento fotocatalítico del sistema metal noble/Titania depende totalmente del tamaño y la forma de las nanopartículas de metal noble. Esto se ha reportado para la Ag en la Titania, a una longitud de onda de excitación dada. Existen muchos mecanismos físicos que explican el incremento de la actividad fotocatalítica en este sistema:

- Uno es la transferencia electrónica del TiO_2 a las nanopartículas de Ag, lo cual incrementa el tiempo de vida de los pares electrón-hueco.

- La transferencia electrónica de la Ag a la Titania, mediada por el plasmón superficial bajo luz visible.

- El calentamiento localizado en las nanopartículas debido a desintegración no radiativa que convierte el plasmón superficial de Ag en modos fonon.

-La transferencia indirecta de fotones de las nanopartículas de Ag al TiO₂ vía desintegración radiativa de los estados del plasmón superficial a electrones excitados en la Titania generando un incremento en la concentración de los pares electrón-hueco.

El ultimo, es el responsable del incremento de la actividad para nanotubos de Ag/Titania, comparado con respecto a nanoesferas de Ag/Titania y nanobarras de Ag/Titania en la degradación de azul de metileno. La presencia de Ag en la superficie del TiO₂ incrementa la foto oxidación del ácido oxálico cinco veces más con respecto a la Titania pura. La acumulación de electrones en las nanopartículas de Ag, también incrementa la probabilidad de formar átomos de oxígeno excitados por el proceso de transferencia electrónica del O⁻_{ads}, el cual es originado de la donación de electrones por el O₂²⁻_{ads} al hueco [31].

Los nanotubos de Titania han sido modificados con nanopartículas de Ag por electrodeposición directa, que por consecuencia aumenta considerablemente la fotoactividad de los nanotubos en la degradación de naranja de metilo bajo irradiación UV/Vis. El incremento en el tiempo de deposición aumenta el tamaño y la concentración de las nanopartículas de Ag en los nanotubos. Esto reveló que cuando el tamaño de las nanopartículas de Ag es menor a los 30 nm, se puede observar una fuerte absorción de luz visible. Por lo tanto, los electrones fotogenerados excitados por decaimiento del plasmón superficial pueden ocupar estados vacíos en los estados excitados de la Ag. Estos electrones excitados migran del estado excitado de la Ag a la BC de la Titania produciendo un incremento en la actividad fotocatalítica [32].

Debido a las propiedades antibacterianas que manifiesta la Ag, se ha reportado, el sistema Ag/TiO₂ en la eliminación de la bacteria *E. coli* bajo luz solar. A una concentración muy baja (0.1 % en peso), la fotoactividad es principalmente atribuida al efecto que genera el plasmón de resonancia superficial de la nanopartícula de Ag, el cual crea un incremento en el campo eléctrico local en la superficie de la Titania. Las especies reactivas de oxígeno fotogenerados (ROS) tales como OH* y H₂O₂, atacan los fosfolípidos polinsaturados en una reacción

peroxidación lípida lo cual produce el rompimiento de la estructura celular y también destruye las funciones asociadas a ésta. El efecto de las especies reactivas de oxígeno generados externamente (EROS) y de las especies reactivas de oxígeno generados en el interior de la bacteria (IROS) están estrechamente relacionados entre sí cuando se plantea la inactivación bacteriana. Los ROS atacan componentes celulares como ADN, ARN, proteínas y lípidos. Los IROS producen dentro de la célula un efecto negativo en la *E. coli*, pero las enzimas como catalasa y superóxido dismutasa convierten los IROS en O₂ y agua. Los EROS convierten entran en contacto con la bacteria y ataca directamente los ácidos grasos polinsaturados en las membranas e inician la lipoperoxidación y rómpela función de las enzimas antes mencionadas. Este mecanismo de muerte celular se debe a la reacción de lipoperoxidación que en consecuencia causa la destrucción de la estructura de las membranas celulares y todas sus funciones [33].

También el TiO₂-P25 ha sido modificado superficialmente con nanopartículas de Ag utilizando un método simple de humedad química. El incremento de la actividad bajo luz UV y luz visible durante 180 minutos, en este sistema se debe principalmente a la formación de una barrera Schottky y a la separación de cargas. Empleando luz visible la fotosensibilización es dominante para la Titania pura y la Titania modificada con Ag al inicio de la degradación, pero la presencia de la Ag en el sistema resulta negativa en la cinética fotocatalítica, lo cual disminuye la eficiencia. Sin embargo, después del inicio de la reacción el efecto de fotosensibilidad bicristalina disminuye, lo cual fue observado en el efecto de excitación local del material a través del efecto del plasmón superficial de resonancia [34].

Un estudio similar fue reportado por Chen *et al* en 2013, impregnando superficialmente iones de Ag⁺ (solubles en etanol y etilenglicol) en el P25. El tamaño encontrado para la Ag fue alrededor de 1 a 3 nm distribuidos de manera uniformemente. La cantidad de Ag en el P25 varió de 0.5 a 10 % en peso. La actividad fotocatalítica fue determinada en la degradación bajo luz visible del colorante Rodamida B, estos resultados demuestran una nueva dependencia en la eficiencia entre la densidad de carga y la cantidad de A, a una concentración de 1

% en peso de Ag, se presentó el mejor desempeño fotocatalítico, con una constante de velocidad 25 veces mayor que la del P25 puro. Lo anterior es atribuido principalmente al efecto del plasmón superficial de resonancia producido por las nanopartículas de Ag y a una densidad de carga adecuada de Ag NC mejoró notablemente la actividad. A elevadas densidades de carga de Ag, la actividad disminuye a medida que la luz visible adyacente indujo las regiones plasmónicas cercanas a los campos que están también cerca y fácilmente traslapados con otros facilitando el proceso de recombinación de acarreadores de carga, por lo tanto la carga óptima a 1% facilita la absorción de luz visible y también aumenta la separación de cargas [35].

No obstante, autores como Awazu *et al* en 2008, sugieren que el principal problema de las nanopartículas de Ag depositadas superficialmente en el TiO₂ es la foto oxidación que la Titania produce. Ya que la interacción TiO₂-Ag propicia una oxidación de la plata formando una capa de 10 nm de AgO a temperatura ambiente. Para prevenir lo anterior, las nanopartículas de Ag se han cubierto con un material pasivo, como el SiO₂, para separarlo del TiO₂. Sin embargo, a medida que la amplitud de campo cercano decae exponencialmente en una estimación aproximada con la distancia desde la superficie de la nanopartícula, la capa protectora debe mantenerse suficientemente delgada. Además, como la longitud de onda del plasmón de resonancia superficial es cambiado hacia longitudes de onda más grandes con un incremento en el índice de refracción del material vecino, la capa necesaria de SiO₂ con un índice de refracción bajo desempeña un papel fundamental en este desplazamiento. Entonces considerando lo anterior, el desempeño del TiO₂ con nanopartículas de Ag cubiertas con una capa delgada de sílice se incrementa notablemente [36].

Por otra parte, se ha encontrado que en medio acuoso y en presencia de oxígeno las nanopartículas de Ag depositadas en la Titania tienden a oxidarse. Por tal motivo Pan y Xu en 2013, probaron este sistema fotocatalítico en la oxidación de alcohol bencílico empleando trifluorotolueno como disolvente, aunque el estudio revela un mejor comportamiento fotocatalítico bajo luz visible por parte de las nanopartículas de Pd comparado con la Ag y ambos son más activos que el TiO₂

puro. Este estudio requirió el uso de TiO₂-P25 con vacancias de oxígeno, generadas por reacciones de reducción. Las pruebas de actividad en medio no acuoso manifestaron la posibilidad de reutilizar los materiales en cinco corridas presentando eficiencias similares entre cada corrida. No obstante, también los materiales fueron probados en la fotoreducción de Cr⁶⁺ en medio acuoso, en donde efectivamente las nanopartículas de Pd fueron más activas que las de Ag en el P25, pero en comparación con la prueba anterior, no se hacen evidentes los ciclos de reuso para esta prueba en medio acuoso, por el hecho de que bajo estas condiciones el sistema Ag/TiO₂-P25 tiende a oxidarse, por lo que este estudio no lo presenta [37], y para corroborar lo antes mencionado Lei *et al* en 2014, estudiaron el sistema Ag/TiO₂ aplicado en la reducción del Cr⁶⁺ bajo luz visible y como era de esperarse no se manifestaron pruebas de reusabilidad en los materiales, debido a la oxidación de las nanopartículas de Ag [38].

Recientemente, se ha funcionalizado algodón con nanopartículas del sistema Ag/TiO₂ con actividad en la región visible en la degradación del colorante Azul Brillante R. Las nanopartículas de Ag primero son generadas con las fibras del algodón por la reducción selectiva de los iones de plata, debido a la presencia de las cadenas de celulosa. Luego la Titania se suministra al sistema empleando un proceso sol-gel no acuoso sobre las fibras antes descritas. El sistema se trata en un proceso hidrotérmico a 110 °C y así se completa la síntesis. Las pruebas fotocatalíticas demuestran una fuerte dependencia entre la cantidad de Ag y de la Titania. La mayor actividad se presentó cuando se utilizó la menor cantidad de Ag y de TiO₂. La fotoactividad bajo luz visible es atribuida al plasmón superficial de resonancia producido por la Ag presente, al igual que los anteriores dos trabajos discutidos arriba, en esta investigación no se mencionan ciclos de reuso para este tipo de materiales [39].

El plasmón superficial de resonancia de la Ag que se produce cuando se deposita en la Titania, permite aplicar este tipo de materiales en reacciones que empleen el uso de luz visible para generar un producto deseado energéticamente como combustible, tal y como lo es el H_{2(g)}, en la reacción del rompimiento del agua (water splitting). Peng *et al*, emplearon nanocables de Titania modificados con

nanopartículas de Ag, para llevar a cabo esta meta. El notable rendimiento del rompimiento del agua fotoelectroquímicamente empleando Ag/TiO₂ es atribuido al efecto sinérgico entre la transferencia electrónica mediada por el plasmón superficial de resonancia y la barrera Schottky entre las nanopartículas de Ag y los nanocables de Titania. La muy baja potencia de la fuente de luz aplicada en los experimentos no fue capaz de conducir al rompimiento de la molécula de agua fotoelectroquímicamente con el catalizador por calentamiento fototérmico local mediado por el plasmón de resonancia superficial. Además, se observó la transición electrónica indirecta entre la BV y la BC dentro de los nanocables de TiO₂ con una iluminación con longitud de onda por arriba de los 420 nm. La energía del plasmón es menor que la energía de transición entre las bandas de la Titania, indicando que la actividad fotoelectroquímica del rompimiento del agua impulsado por la luz visible no es atribuido a los campos electromagnéticos del plasmón aumentado y a la dispersión de los fotones resonantes [40].

2.3 TiO₂ dopado con lantánidos y modificado superficialmente con Ag

Sistemas ternarios que involucran a un lantánido, la Ag y la Titania, recientemente han sido preparados con anterioridad en el 2010, Dolgov *et al* lo realizaron a partir del método sol-gel describiendo las propiedades fluorescentes y estructurales. Este sistema en forma de películas delgadas manifiesta sólo la fase cristalina anatasa, pero en forma másica presenta una mezcla de fases redistribuida y amorfa de rutilo con broquita. Los iones de Sm fueron excitados a 488 nm y combinados con Titania a 355 nm. Se encontró un aumento de la fluorescencia del Sm³⁺ 20 veces mayor al estar presente la Ag. Las influencias combinadas plasmónicas y sensibilizadoras de la plata sobre los iones Sm³⁺ se consideran razones para una fluorescencia mejorada de Sm³⁺ [41].

Con la finalidad de preparar materiales fotoactivos en la región visible del sistema Ag-Sm-TiO₂, Zeng *et al* en 2018, prepararon un sistema coraza-núcleo de TiO₂ con Sm₂O₃ modificado superficialmente con Ag. Los autores describen la síntesis de este material partiendo de nanopartículas esféricas de Sm₂O₃ obtenidas por el método hidrotérmal, las cuales después fueron mezcladas y agitadas con

etanol añadiendo ácido tioglicólico y tetrabutyl titanato, esto posteriormente fue llevado a condiciones de presión y temperatura en un autoclave para obtener los materiales. El depósito de Ag en el sistema anterior se llevó a cabo vía fotodeposición con AgNO_3 bajo luz UV variando la cantidad de Ag a 2, 4, 6 y 8% en peso. La actividad de los materiales fue evaluada en la fotodegradación visible del colorante Rodamida B, siendo la muestra a 6% de Ag la más activa con una ligera desactivación después de cinco ciclos de reuso, el efecto del plasmón superficial de las nanopartículas de Ag combinado con el efecto sinérgico entre el TiO_2 y el Sm_2O_3 fueron propensos a mejorar la capacidad de sorción de la luz visible y reprimir el efecto de recombinación de pares electrón-hueco [42].

La interacción de la Ag, el Ce y la Titania ha sido descrita en el rompimiento fotocatalítico del agua tanto bajo luz UV como en luz visible para producir H_2 . En el 2015, Fan *et al*, prepararon nanotubos de TiO_2 dopados con Ce y modificados superficialmente con nanopartículas de Ag a 0.2 y 0.3 mM. La plata depositada como el Ce dopante en los nanotubos mostraron una mayor capacidad de absorción de luz visible y una velocidad de recombinación de pares electrón-hueco muy baja. El Ce incorporado a la matriz de la Titania puede ampliar la región de absorción de luz visible, pero las nanopartículas de Ag presentes en estado metálico que presentaron una buena dispersión pueden incrementar aún más la absorción de luz visible debido al efecto producido por el efecto del plasmón superficial de resonancia. Las pruebas de actividad fotocatalítica demuestran que el material modificado con 0.2 mM de Ag presenta el mejor comportamiento en la producción de H_2 por el rompimiento de las moléculas del agua, ya sea con irradiación UV como visible [43].

Con respecto al sistema Ag-Gd- TiO_2 no se han encontrado reportes, para el uso de este tipo de materiales en fotocatalisis heterogénea utilizando luz solar, los trabajos más aproximados describen el uso de la Titania con Gd y N modificada con C_3N_4 a diferentes dosis (0.2, 0.5 y 0.7% en peso), preparado por métodos suaves y ecológicos, la presencia de agentes externos a la Titania eleva significativamente la actividad en la región visible en la fotodegradación de azul de metileno y gatifloxacina, siendo la muestra modificada con 0.5% de C_3N_4 la más activa de

todas. Esto se debe principalmente a dos factores: 1) la rápida transferencia y separación de los electrones y huecos fotogenerados vía heterofunciones a nivel nanométrico en el componente cristalino de la interfaz. 2) al igualado nivel de energía entre el Gd-N-TiO₂ y el C₃N₄ [44].

Otra investigación aproximada sin el uso de la Titania, pero con la presencia del Gd y la Ag, es la descrita por Barrera et al en 2018, donde evalúan la fotoactividad bajo luz UV del óxido mixto Al₂O₃-Gd₂O₃ con Ag₂O. La cantidad empleada de plata para estos materiales fue del 2% en peso y se varió la cantidad en peso de Gd: 2, 5, 15, 25 y 50% en peso, todo preparado por el método sol-gel. Se reporta un buen comportamiento fotocatalítico inesperado para la alúmina dopada con Ag. Con la incorporación del Gd₂O₃, esto aumenta considerablemente, sobre todo con la muestra con 25% del lantánido, lo cual inhibe la velocidad de la recombinación de pares electrón-hueco, la interacción entre las nanopartículas y micropartículas de Ag segregadas en el material con el sistema Al₂O₃-Gd₂O₃ favorece la separación de los acarreadores de carga antes mencionados [45].

De acuerdo con los reportes anteriores, no hay trabajos en la bibliografía que describan específicamente al sistema Ag-Sm, Gd o Ce-TiO₂ en aplicaciones fotocatalíticas en medio acuoso empleando luz solar para la eliminación de contaminantes, debido al impedimento que genera en este caso, la oxidación de las nanopartículas de Ag que se utilizan, es por ello que en este trabajo de investigación se contempla analizar el doble efecto de la absorción de luz visible en la Titania generado tanto por lantánidos (Sm, Ce o Gd) así como por nanopartículas de Ag, pero sin que se presente la oxidación de las últimas en el medio acuoso.

2.4 Bibliografía

- [1] C. H. Liang, F. B. Li, C. S. Liu, J. L. Lü, and X. G. Wang, "The enhancement of adsorption and photocatalytic activity of rare earth ions doped TiO₂ for the degradation of Orange I," *Dye. Pigment.*, vol. 76, no. 2, pp. 477–484, 2008.
- [2] P. Du *et al.*, "The effect of surface OH-population on the photocatalytic activity of rare earth-doped P25-TiO₂ in methylene blue degradation," *J. Catal.*, vol. 260, pp. 75–80, 2008.

- [3] A. W. Xu, Y. Gao, and H. Q. Liu, "The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO₂ nanoparticles," *J. Catal.*, vol. 207, pp. 151–157, 2002.
- [4] M. Saif and M. S. A. Abdel-Mottaleb, "Titanium dioxide nanomaterial doped with trivalent lanthanide ions of Tb, Eu and Sm: Preparation, characterization and potential applications," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 360, pp. 2863–2874, 2007.
- [5] M. Chang *et al.*, "Multisite luminescence and photocatalytic properties of TiO₂:Sm³⁺ and TiO₂:Sm³⁺@TiO₂/TiO₂:Sm³⁺@SiO₂ luminescent enhancement materials," *J. Alloys Compd.*, vol. 725, pp. 724–738, 2017.
- [6] Y. Ma, J. Zhang, B. Tian, F. Chen, and L. Wang, "Synthesis and characterization of thermally stable Sm,N co-doped TiO₂ with highly visible light activity," *J. Hazard. Mater.*, vol. 182, pp. 386–393, 2010.
- [7] S. Rajoriya, S. Bargole, S. George, V. K. Saharan, P. R. Gogate, and A. B. Pandit, "Synthesis and characterization of samarium and nitrogen doped TiO₂ photocatalysts for photo-degradation of 4-acetamidophenol in combination with hydrodynamic and acoustic cavitation," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 209, pp. 254–269, 2019.
- [8] D. De Cruz, J. C. Arévalo, G. Torres, R. G. B. Margulis, C. Ornelas, and A. Aguilar-elguézabal, "TiO₂ doped with Sm³⁺ by sol-gel: Synthesis, characterization and photocatalytic activity of diuron under solar light," *Catal. Today*, vol. 166, pp. 152–158, 2011.
- [9] F. B. Li, X. Z. Li, M. F. Hou, K. W. Cheah, and W. C. H. Choy, "Enhanced photocatalytic activity of Ce³⁺-TiO₂ for 2-mercaptobenzothiazole degradation in aqueous suspension for odour control," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 285, pp. 181–189, 2005.
- [10] N. us Saqib, R. Adnan, and I. Shah, "A mini-review on rare earth metal-doped TiO₂ for photocatalytic remediation of wastewater," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, pp. 15941–15951, 2016.
- [11] N. Shaari, S. H. Tan, and A. R. Mohamed, "Synthesis and characterization of CNT/Ce-TiO₂ nanocomposite for phenol degradation," *J. Rare Earths*, vol. 30,

- pp. 651–658, 2012.
- [12] J. Xiao, T. Peng, R. Li, Z. Peng, and C. Yan, "Preparation, phase transformation and photocatalytic activities of cerium-doped mesoporous titania nanoparticles," *J. Solid State Chem.*, vol. 179, pp. 1161–1170, 2006.
- [13] Q. Z. Yan, X. T. Su, Z. Y. Huang, and C. C. Ge, "Sol-gel auto-igniting synthesis and structural property of cerium-doped titanium dioxide nanosized powders," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, pp. 915–921, 2006.
- [14] D. M. Tobaldi, R. C. Pullar, A. S. Škapin, M. P. Seabra, and J. A. Labrincha, "Visible light activated photocatalytic behaviour of rare earth modified commercial TiO₂," *Mater. Res. Bull.*, vol. 50, pp. 183–190, 2014.
- [15] C. Belver, J. Bedia, M. A. Álvarez-Montero, and J. J. Rodriguez, "Solar photocatalytic purification of water with Ce-doped TiO₂/clay heterostructures," *Catal. Today*, vol. 266, pp. 36–45, 2016.
- [16] Y. Chen, Q. Wu, C. Zhou, and Q. Jin, "Facile preparation of Ce-doped TiO₂/diatomite granular composite with enhanced photocatalytic activity," *Adv. Powder Technol.*, vol. 29, pp. 106–116, 2018.
- [17] N. Ahmadi, A. Nemati, and M. Bagherzadeh, "Synthesis and properties of Ce-doped TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposite," *J. Alloys Compd.*, vol. 742, pp. 986–995, 2018.
- [18] L. Chung, W. F. Chen, P. Koshy, and C. C. Sorrell, "Effect of Ce-doping on the photocatalytic performance of TiO₂ thin films," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 197, pp. 236–239, 2017.
- [19] D. de la Cruz Romero, G. T. Torres, J. C. Arévalo, R. Gómez, and A. Aguilar-Elguezabal, "Synthesis and characterization of TiO₂ doping with rare earths by sol-gel method: photocatalytic activity for phenol degradation," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 56, pp. 219–226, 2010.
- [20] Z. M. El-Bahy, A. A. Ismail, and R. M. Mohamed, "Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue)," *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, pp. 138–143, 2009.
- [21] R. M. Mohamed and I. A. Mkhallid, "The effect of rare earth dopants on the structure, surface texture and photocatalytic properties of TiO₂-SiO₂ prepared

- by sol-gel method," *J. Alloys Compd.*, vol. 501, no. 1, pp. 143–147, 2010.
- [22] K. V. Baiju *et al.*, "Mesoporous gadolinium doped titania photocatalyst through an aqueous sol-gel method," *J. Alloys Compd.*, vol. 505, pp. 194–200, 2010.
- [23] L. Lin *et al.*, "Hierarchical Gd-La codoped TiO₂ microspheres as robust photocatalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 2634–2640, 2013.
- [24] X. Q. Cheng *et al.*, "Structural, morphological, optical and photocatalytic properties of Gd-doped TiO₂ films," *Thin Solid Films*, vol. 615, pp. 13–18, 2016.
- [25] D. Toloman *et al.*, "Impact of Gd ions from the lattice of TiO₂ nanoparticles on the formation of reactive oxygen species during the degradation of RhB under visible light irradiation," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 71, pp. 61–68, 2017.
- [26] K. K. Mandari, A. K. R. Police, J. Y. Do, M. Kang, and C. Byon, "Rare earth metal Gd influenced defect sites in N doped TiO₂: Defect mediated improved charge transfer for enhanced photocatalytic hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 1–10, 2018.
- [27] A. S. P. and W. M. C. S. J.C. Arévalo Pérez, J. G. Torres, A. Cervantes Uribe, H. Pérez Vidal, A. Cordero García, A. Izquierdo Colorado, "Use of Multivariable Analysis (ANOVA) to Compare Irradiation Sources on Diuron Destruction by Photocatalysis Using TiO₂ -P25 Impregnated with Sm³⁺, Eu³⁺ and Gd³⁺," *J. Chem. Eng. Process Technol.*, vol. 9, pp. 1–8, 2018.
- [28] A. Ramchiary and S. K. Samdarshi, "Ag deposited mixed phase titania visible light photocatalyst - Superiority of Ag-titania and mixed phase titania co-junction," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 305, pp. 33–39, 2014.
- [29] H. E. Chao, Y. U. Yun, H. U. Xingfang, and A. Larbot, "Effect of silver doping on the phase transformation and grain growth of sol-gel titania powder," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 23, pp. 1457–1464, 2003.
- [30] H. Liu, X. Dong, G. Li, X. Su, and Z. Zhu, "Synthesis of C, Ag co-modified TiO₂ photocatalyst and its application in waste water purification," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 271, pp. 276–283, 2013.
- [31] P. Christopher, D. B. Ingram, and S. Linic, "Enhancing photochemical activity

- of semiconductor nanoparticles with optically active Ag nanostructures: Photochemistry mediated by Ag surface plasmons," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 9173–9177, 2010.
- [32] D. Kong, J. Z. Y. Tan, F. Yang, J. Zeng, and X. Zhang, "Electrodeposited Ag nanoparticles on TiO₂ nanorods for enhanced UV visible light photoreduction CO₂ to CH₄," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 277, pp. 105–110, 2013.
- [33] L. Gomathi Devi and B. Nagaraj, "Disinfection of Escherichia Coli Gram Negative Bacteria Using Surface Modified TiO₂: Optimization of Ag Metallization and Depiction of Charge Transfer Mechanism," *Photochem. Photobiol.*, vol. 90, pp. 1089–1098, 2014.
- [34] M. L. de Souza and P. Corio, "Effect of silver nanoparticles on TiO₂-mediated photodegradation of Alizarin Red S," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 136–137, pp. 325–333, 2013.
- [35] D. Chen *et al.*, "Synthesis and Ag-loading-density-dependent photocatalytic activity of Ag@TiO₂ hybrid nanocrystals," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 284, pp. 921–929, 2013.
- [36] K. Awazu *et al.*, "A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, pp. 1676–1680, 2008.
- [37] X. Pan and Y. J. Xu, "Defect-mediated growth of noble-metal (Ag, Pt, and Pd) nanoparticles on TiO₂ with oxygen vacancies for photocatalytic redox reactions under visible light," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp. 17996–18005, 2013.
- [38] X. F. Lei, X. X. Xue, and H. Yang, "Preparation and characterization of Ag-doped TiO₂ nanomaterials and their photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 321, pp. 396–403, 2014.
- [39] M. Abid *et al.*, "Facile functionalization of cotton with nanostructured silver/titania for visible-light plasmonic photocatalysis," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 507, pp. 83–94, 2017.
- [40] C. Peng, W. Wang, W. Zhang, Y. Liang, and L. Zhuo, "Surface plasmon-driven photoelectrochemical water splitting of TiO₂ nanowires decorated with Ag

- nanoparticles under visible light illumination,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 420, pp. 286–295, 2017.
- [41] L. Dolgov, V. Reedo, V. Kiisk, S. Pikker, I. Sildos, and J. Kikas, “Structure and fluorescent properties of $\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}\text{-Ag}$ composite,” *Opt. Mater. (Amst)*., vol. 32, pp. 1540–1544, 2010.
- [42] X. Zheng, X. Li, H. Peng, and J. Wen, “Ag-decorated core-shell $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{@TiO}_2$ nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic performance,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 123, pp. 206–215, 2018.
- [43] X. Fan *et al.*, “High-efficiency photoelectrocatalytic hydrogen generation enabled by Ag deposited and Ce doped TiO_2 nanotube arrays,” *Ceram. Int.*, vol. 41, pp. 5107–5116, 2015.
- [44] Y. Yu *et al.*, “Exceedingly high photocatalytic activity of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Gd-N-TiO}_2$ composite with nanoscale heterojunctions,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 168, pp. 91–99, 2017.
- [45] A. Barrera *et al.*, “Photocatalytic activity of $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ photocatalysts prepared by the sol–gel method in the degradation of 4-chlorophenol,” *RSC Adv.*, vol. 8, pp. 3108–3119, 2018.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

“Modificación superficial con Ag del TiO₂ dopado con lantánidos en fotocatalisis heterogénea solar”

3.1 Dióxido de Titanio empleado en la investigación

En el desarrollo de esta investigación se emplearon TiO₂-P25 como fotocatalizador comercial y TiO₂ sintetizado a partir del método sol-gel, para contrastar las diferencias electrónicas, estructurales y morfológicas que poseen estos materiales debido al efecto de los dopantes (tierras raras), así como también, comparar y analizar comportamiento fotocatalítico de estos materiales bajo luz solar en la degradación de plaguicidas en medio acuoso.

El TiO₂-P25 se comercializa por medio de la empresa EVONIK como AEROXIDE® TiO₂-P25, se sintetiza, a partir de la hidrólisis del tetracloruro de titanio o del sulfato de titanio en fase gas en presencia de hidrógeno y oxígeno a una temperatura superior a los 1200 °C. El P25 está compuesto por una mezcla de las estructuras cristalinas (anatasa 80% y rutilo 20%). Posee una elevada fotoreactividad debida a la presencia de ambas estructuras, que promueven la separación de electrones y huecos, inhibiendo su recombinación. El tamaño reducido de agregados que posee, le confiere una apariencia de polvo muy fino con gran volumen que es capaz de formar en medio acuoso una semifase soluble que por efecto de la gravedad se separa al pasar el tiempo. Es un material que contiene cristales con un tamaño promedio de partícula de 21 nm y forma agregados de un diámetro aproximado de 0.1µm [1]. En la tabla 1, se describen otras propiedades fisicoquímicas de este material.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas atribuidas al AEROXIDE® TiO₂-P25.

<i>Propiedades</i>	<i>Unidad</i>	<i>Valor</i>
Área específica	m ² /g	35 – 65
pH en suspensión	-	3.5 - 4.5
Tamaño de partícula	nm	21 nm
Densidad aparente	g/L	100 – 180
Pérdida de peso a 105°C, 2 horas	%	< 1.5
Pureza	%	> 99.50
Contenido de Al₂O₃	%	> 0.30
Contenido de SiO₂	%	> 0.20
Contenido de Fe₂O₃	%	> 0.01
Contenido de HCl	%	> 0.30

Por otra parte, el método sol-gel ha sido ampliamente utilizado para sintetizar materiales dopados con diferentes iones a partir de la Titania. Aplicando este proceso se puede preparar TiO_2 nanocrystalino con alta pureza a bajas temperaturas, controlando estequiométricamente la composición del sólido obtenido y de los dopantes empleados. Este sencillo método emplea monómeros en solución (sol) que son hidrolizados (agua) y policondensados (solventes) hasta formar un red polimérica (gel), durante la etapa previa a la formación del gel, se pueden incorporar precursores solubles de iones metálicos o no metálico para dopar el TiO_2 y también añadir ácidos o bases para catalizar las reacciones de policondensación que culminan con la formación del gel, el cual al eliminar el exceso de solventes, forma un xerogel aproximadamente a $120\text{ }^\circ\text{C}$ y al brindar un tratamiento térmico a temperaturas más elevadas se forma un óxido denso con características de un cerámico [2].

3.1.1 Síntesis de TiO_2 puro y dopado con lantánidos utilizando el método sol-gel convencional

Se colocó en un matraz balón una mezcla de butóxido de titanio con butanol marca Sigma-Aldrich a una relación 1:8, la cual fue agitada constantemente por 10 minutos, luego se añadió lentamente por goteo durante 3 horas aproximadamente una solución acuosa de las sales precursoras de lantánidos dopantes a 0.1, 0.3 y 0.5 % en peso respectivamente (Nitratos hexahidratados de La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu y Gd, marca Sigma-Aldrich, 99% de pureza) con una relación 1:16 con respecto al butóxido de titanio, hasta formar una solución blanca y homogénea que fue acondicionada a pH 7 utilizando hidróxido de amonio (NH_4OH). Posteriormente la mezcla se mantuvo en agitación constante y en condiciones de reflujo a $70\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas.

El exceso de solventes fue retirado empleando un evaporador rotatorio a $80\text{ }^\circ\text{C}$ bajo condiciones de vacío hasta obtener un polvo, el cual fue secado en un horno a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas, finalmente el material obtenido fue calcinado en una mufla a $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$ hasta $500\text{ }^\circ\text{C}$ y también a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas. Esta misma metodología fue empleada para preparar el TiO_2 puro [3, 4].

3.1.2 Síntesis de TiO₂ puro y dopado con lantánidos y Ag utilizando el método sol-gel modificado a temperatura ambiente

Las modificaciones realizadas al método sol-gel se elaboraron con la finalidad de obtener materiales a condiciones suaves de reacción empleando el mayor gasto energético solo en los tratamientos térmicos.

En un vaso de precipitado se colocó una mezcla de butóxido de titanio y butanol como solvente, que se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente por 10 minutos. Luego, se añadió lentamente por goteo una solución acuosa, en la cual se disolvió la cantidad necesaria de la sal precursora de lantánidos dopantes a 0.3 % y 0.5 % en peso respectivamente (Nitratos hexahidratados de Sm y Ce). Al final del goteo, se ajustó el pH con NH₄OH hasta alcanzar un valor de 7. Para las muestras dopadas con Ag se utilizaron las siguientes cantidades 0.075, 0.1, 0.15, 0.3, 0.5 y 0.7%

El sistema se mantuvo en condiciones cerradas a temperatura ambiente y con agitación constante durante 24 horas. Después, la solución fue secada en un evaporador rotatorio a 70 °C en vacío, hasta obtener un polvo, el cual se dejó secar en una estufa a 120 °C durante 24 horas. Por último, los materiales fueron calcinados en una mufla a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min hasta llegar a los 500 °C durante 4 horas. De la misma forma se obtuvo el TiO₂ puro, solo excluyendo las sales precursoras dopantes en el goteo de la solución acuosa.

3.1.3 Impregnación del TiO₂-P25 con lantánidos y Ag

En un Matraz de fondo redondo se colocó TiO₂-P25, al cual se le determinó su volumen para estimar la cantidad de agua empleada en el proceso (el triple del volumen del TiO₂). Con el volumen de agua estimado, se disolvieron las sales precursoras de los lantánidos dopantes a 0.3 y 0.5 % en peso respectivamente (nitratos Hexahidratados de samario, europio y gadolinio); para el dopaje con Ag se utilizó nitrato de plata con una relación 0.1, 0.3, 0.5 y 0.7 % en peso. Luego se mezcló el TiO₂-P25 con el agua y se mantuvo en agitación durante 4 horas a temperatura ambiente. Después, el exceso de agua fue retirado con un evaporador

rotatorio a 70 °C en vacío hasta obtener un polvo fino, que inmediatamente se dejó secar en una estufa a 120 °C por 24 horas. Por último, los materiales obtenidos fueron calcinados en una mufla a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min hasta 500 °C durante 4 horas. Este mismo procedimiento se realizó para una muestra de TiO₂-P25 sin dopar para igualar condiciones de tratamiento [5].

3.1.4 Dopado superficial de Ag por el método deposito-precipitación

Este procedimiento se realizó tomando una cantidad de necesaria del sustrato que en este caso es la Titania estabilizada térmicamente a 500 °C, la cual se colocó en un recipiente protegido de la luz. Posteriormente se añadió a este recipiente una solución acuosa del precursor de la Ag (AgNO₃) con una cantidad excedente al necesario para dopar. Luego, esto se agitó durante 30 minutos y se adicionó lentamente una solución de NaOH 0.1M, hasta alcanzar un pH entre 8 y 9. Logrado esto, el sistema se dejó en agitación constante durante 24 horas a una temperatura no mayor a los 65 °C. Posteriormente, se retiró el exceso de solventes y se realizaron de 2 a 4 lavados con etanol y agua caliente para eliminar las impurezas generadas en el proceso. Finalmente, se estabilizó la muestra a una temperatura de 500 °C [6].

3.1.5 Síntesis de películas delgadas de TiO₂ dopado con lantánidos sobre vidrio

Las películas delgadas de TiO₂ dopadas con Ce soportadas en vidrio a diferentes concentraciones de prepararon a partir de los precursores químicos utilizados en el método sol-gel. Esto se llevó a cabo a partir de la hidrólisis del butóxido de titanio y del nitrato de cerio hexahidratado junto con n-butanol mediante agitación mecánica constante a temperatura ambiente durante 24 horas. Los contenidos del dopante en las películas delgadas fueron 0.3 ,0.5, 1, 3 y 5 % en peso, respectivamente. De la misma forma se prepararon películas de TiO₂ sin dopar.

Se utilizaron portaobjetos de vidrio fabricado de borosilicato con una medida de 5 x 2 x 0.1 cm, las cuales se limpiaron adecuadamente, para poder realizar el recubrimiento con la mezcla anteriormente preparada. Utilizando el proceso “spin

coating” se fijaron sobre las placas de vidrio películas delgadas a partir de la solución de precursores a 500 rpm, y que posteriormente fueron secadas a 1500 rpm. El equipo utilizado fue un spinning-coating modelo WS-650MZ-23NPPB fabricado por Laurell, perteneciente al Laboratorio de Física de Nanosistemas del Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco (CICTAT) de la UJAT. Se realizó este procedimiento hasta formar 2 capas de la película delgada sobre las placas de vidrio. A continuación, se sometieron a un proceso de calcinación durante 4 horas a 500°C utilizando una rampa de temperatura de 2 °C/min, para obtener la fase cristalina más activa del TiO₂, la cual es la anatasa.

3.1.6 Síntesis de nanopartículas de Ag estables en medio acuoso

Esta parte se realizó modificando la metodología empleada por Vigneshwaran, en 2006 [7]. En un frasco de vidrio se colocó una solución de almidón en medio acuoso al 1% como estabilizante, la cual se calentó hasta 80 °C hasta formar una solución homogénea, luego se dejó enfriar a temperatura ambiente y se continuó agitando, después se agregó una solución de nitrato de plata como precursor y una solución de citrato trisódico como agente pasivador. A continuación, el sistema con una apariencia acuosa incolora se colocó en un reactor sellado y se calentó hasta 120 °C por 5 minutos, posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente y se obtuvo una solución acuosa de color amarillo intenso, lo cual es característico de la formación de nanopartículas de Ag estabilizadas en almidón.

En un frasco de vidrio de 50 ml se colocó y mezcló constantemente almidón al 1% en peso más 20 ml de agua de desionizada, elevando la temperatura del sistema hasta disolver el almidón completamente. Después, se añadieron 18 ml de agua, en la cual se disolvió la cantidad necesaria de la sal precursora de Ag (Nitrato de Plata; JT Baker 99.9%). A continuación, se añadió 2 ml de una solución al 1% de Citrato Trisódico Hidratado (JT Baker 99%), como agente pasivador (Que controla el tamaño de partícula). Luego se dejó agitar y calentar hasta 80°C por 5 minutos. Posteriormente, se colocó en un reactor sellado a presión de vapor de agua a 120°C por 5 minutos. Al final del proceso, la solución cambio de transparente a color amarilla, característico de las Nanopartículas de Ag.

3.1.7 TiO₂ dopado con lantánidos y codopado con Ag

Las nanopartículas de Ag preparadas anteriormente son estables en medio acuoso debido a la composición química del almidón, constituido por una mezcla de dos polisacáridos: amilosa con amilopectina, donde la amilosa disuelta en agua actúa como una cadena polimérica de D-Glucosa, la cual se comporta como un azúcar reductor por contener un carbono anomérico libre responsable de la reducción de los iones acuosos Ag⁺ para formar nanopartículas de Ag⁰. En consecuencia, la unión de cadenas poliméricas por medio de enlaces glucosídicos, propician un medio favorable en grupos hidróxilos (OH⁻), lo cual beneficia el proceso de estabilización [8].

Por lo anterior, la inserción o impregnación superficial de las nanopartículas de Ag en el TiO₂ dopado con lantánidos es favorecida en presencia de una importante cantidad de grupos hidróxilos (OH) superficiales en los materiales. Por lo que, se emplearon materiales estabilizados térmicamente a 120°C, debido a que esta temperatura se conservan grupos hidroxilos superficiales en la Titania, y a 500 °C, pero como a esta temperatura los grupos hidroxilos superficiales son eliminados en el material, se consideró hidroxilar secuencialmente los sólidos calcinados a esta temperatura con una solución de 0.1 M de hidróxido de sodio en un medio ultrasónico durante 4 horas, de acuerdo con la metodología reportada por Fan et al en 2017 [9].

La impregnación de las nanopartículas de Ag se efectuó mezclando en un matraz de fondo redondo el material sólido con la solución de Nanopartículas de Ag a una concentración de 0.25% en peso. Se dejó agitar la mezcla durante 4 horas en un evaporador rotatorio y se luego se secó a 80°C en vacío y se obtuvo un polvo fino amarillento, el cual se dejó secar en una estufa a 120°C durante 24 horas.

3.1.8 Reactivos empleados en la síntesis de TiO₂ puro y dopado con lantánidos

La lista de los reactivos que se utilizaron en la síntesis de TiO₂ puro, TiO₂ dopado con lantánidos y las nanopartículas de Ag estabilizadas en almidón se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Lista de reactivos utilizados en la síntesis de TiO₂ puro, TiO₂ dopado con lantánidos y las nanopartículas de Ag

<i>Reactivos</i>	<i>Marca</i>	<i>Pureza</i>
<i>Butóxido de titanio</i>	Sigma-Aldrich	97%
<i>Butanol</i>	Sigma-Aldrich	99%
<i>Agua desionizada</i>	Tipo-Milli-Q	>18 MΩcm
<i>Hidróxido de amonio</i>	J.T. Baker	28%
<i>Nitrato hexahidratado de lantano</i>	Sigma-Aldrich	99.99%
<i>Nitrato hexahidratado de cerio</i>	Sigma-Aldrich	99.99%
<i>Nitrato hexahidratado de neodimio</i>	Sigma-Aldrich	99.99%
<i>Nitrato hexahidratado de praseodimio</i>	Sigma-Aldrich	99.99%
<i>Nitrato hexahidratado de samario</i>	Sigma-Aldrich	99.99%
<i>Nitrato hexahidratado de europio</i>	Sigma-Aldrich	99.99%
<i>Nitrato hexahidratado de gadolinio</i>	Sigma-Aldrich	99.99%
<i>Almidón de papa</i>	J.T. Baker	99.90%
<i>Nitrato de plata</i>	J.T. Baker	99.99%
<i>Citrato trisódico</i>	J.T. Baker	99.90%
<i>Hidróxido de sodio</i>	J.T. Baker	99.99%

3.2 Técnicas de caracterización aplicadas en el estudio

Las técnicas de caracterización utilizadas para describir las propiedades estructurales, morfológicas y electrónicas de los fotocatalizadores se describen a continuación:

3.2. 1 Fisorción de Nitrógeno

Los materiales fueron analizados por esta técnica para determinar su área superficial, el tipo, la forma y tamaño de poros. Esto se llevó a cabo, utilizando un equipo de medición de áreas superficiales y sistemas porosimétricos marca

Micromeritics Instrument Corporation, modelo Tristar II 3020, manipulado con el software Asap 2020.

En un principio la muestra se colocó en una celda especial, la cual previamente se lavó, secó y se determinó su peso, con la finalidad de realizar un pretratamiento de desgasificación a elevada temperatura durante 3 horas. Posteriormente, se determinó el peso específico después de la desgasificación de la muestra por diferencia de pesos. Al final, se colocó la celda en el equipo para iniciar la adsorción y desorción de N₂ a -196 °C durante 8 horas.

3.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido

Las imágenes de la morfología superficial de las muestras fueron obtenidas utilizando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6010LA, el cual está equipado con un detector espectrométrico de energía dispersiva de rayos X (EDS) para realizar análisis elemental, lo cual se empleó para cuantificar de manera porcentual la cantidad de elementos presentes en los fotocatalizadores.

3.2.3 Microscopia de Fuerza Atómica

Con los datos obtenidos por este instrumento fue posible obtener medidas de rugosidad, evaluar si hay formación de agregados, micro-dureza y en algunos casos es posible hasta observar contornos cristalinos a escala nanométrica. Para este fin, se utilizó un Microscopio Q-Scope™ modelo 250/400 Nomad™ fabricado por Ambios Technology Corporation,

3.2.4 Perfilometría

Por medio de esta técnica se realiza un barrido lineal por medio de una aguja que mantiene constante la fuerza realizada sobre la superficie de la muestra, de esta manera se mide la diferencia en el desplazamiento vertical que se produce entre el sustrato con película y la zona sin recubrimiento. Las mediciones de perfilometría se realizaron sobre el escalón que deja una marca al removerse con solvente una parte de la película del sustrato. Dicho escalón permite determinar el

espesor promedio de la película. El perfilómetro empleado para este análisis es un DektakXT marca Bruker.

3.2.5 Difracción de Rayos X

Por medio de esta técnica se determinaron los planos cristalográficos de las estructuras cristalinas que presentaron los fotocatalizadores. Esto se desarrolló en un difractómetro de rayos X, para polvos marca Bruker Axs modelo D8 Advance.

El análisis requirió que la muestra obtuviera un tamaño de partícula pequeño y uniforme. Posteriormente, se colocó en un portamuestra, hasta formar una película delgada y uniforme. Después se realizó el análisis empleando una radiación correspondiente al con longitud de onda 1.5418 Å, de 20° a 70° en la escala 2θ, a una velocidad de barrido del angiómetro de 2°/min. Las estructuras cristalinas fueron identificadas utilizando la librería del Joint Committee on Powder Diffraction Control Standards (JCPDS).

El tamaño de cristal para cada fase cristalina identificada fue calculado empleando la ecuación de Scherrer (19) :[10]

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (19)$$

Donde: **D**= Tamaño promedio del grano o partícula en nm.

K= Es la constante de Scherrer, que toma un valor de 0.9.

λ= Es la Longitud de onda de la radiación.

β= Anchura del pico a la altura media expresada en radianes.

θ= Es el ángulo de difracción (25.4° para anatasa y 27.3° para rutilo).

Por otra parte, el porcentaje de fase cristalina en las muestras que presentan mezclas de fases cristalinas se determinó con la ecuación de Spurr (20) [11]:

$$\%R = \left(\frac{1}{1 + (0.8 * \frac{I_A}{I_R})} \right) * 100 \quad (20)$$

Donde: %**R**= es el porcentaje de la fase rutilo.

I_A= Es la intensidad del pico correspondiente a la fase anatasa (101).

I_R= Es la intensidad del pico correspondiente a la fase rutilo (110).

3.2.6 Espectroscopia Raman

El análisis por este tipo de espectroscopia se empleó para corroborar las estructuras cristalinas que se manifestaron en los materiales, para ello se utilizó un espectrofotómetro IR Perkin Elmer modelo: Spectrum GX NIR-FT Raman, equipado con un microscopio y un detector CCD. Los espectros de las muestras fueron medidos a temperatura ambiente usando una línea de 5145 Å y un láser excitado de ión argón con 50 mV de energía.

3.2.7 Espectroscopia Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa

Este análisis se empleó para describir las transiciones electrónicas que se producen en los sólidos opacos con reflectancia, lo que genera una banda pronunciada de absorbanza entre los 350-400 nm aproximadamente. Con estos datos es posible determinar la E_g de los fotocatalizadores empleando la ecuación 21.

$$\alpha (h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{m}{2}} \quad (21)$$

Donde: α = Coeficiente de absorción.

$h\nu$ = Es la energía del fotón incidente.

$m= 1$; Porque hay una transición directa entre las bandas de valencia y conducción.

Entonces si α y A tienden a Cero la ecuación (3) queda como ahora como ecuación 22:

$$E_g = h\nu = hc/\lambda \quad (22)$$

Por lo cual, c =es la velocidad de la luz 299792458 m/s.

h = es la constante de Planck $4.1356692 \times 10^{-15}$ eV s.

λ = es la longitud de onda en nm.

También se utilizó esta técnica para calcular el grosor de las películas delgadas de TiO_2 dopadas con lantánidos, Mediante esta técnica se puede obtener las señales de transmisión (T) de la luz a través de una película dieléctrica en la región de transparencia es suficiente para determinar las partes real e imaginaria del índice refractivo complejo, conocido como grosor.

Al analizar una gráfica de transmisión vs longitud de onda, se puede calcular el espesor de la película, mediante la ecuación 23:

$$d = \left| \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \right| \quad (23)$$

Donde d = es el grosor de la película.

λ = es la longitud de onda (1) máxima y (2) mínima.

n = es el índice refractivo de la película (1) máximo y (2) mínimo [12].

Las nanopartículas de Ag estabilizadas en almidón fueron analizadas por esta técnica en estado líquido con la finalidad de estimar el plasmón de resonancia superficial que producen las nanopartículas de Ag metálicas aproximadamente a 420 nm.

Los fotocatalizadores y las nanopartículas de Ag se caracterizaron en un espectrofotómetro UV-Vis. acoplado con una esfera de integración, para el análisis de sólidos ópticamente densos tomando como referencia la absorción del BaSO_4 . El equipo utilizado fue un Varian modelo Cary 300 Conc. El equipo emite un haz de luz que va de la región visible a la región UV (900 nm a 200 nm) proveniente de un monocromador, que incide en un medio dispersante (muestra) que sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión de la luz, que es difusa. La radiación reflejada se describe en función de las constantes de absorción y dispersión, para describir las transiciones electrónicas del material analizado a diferentes longitudes de onda.

Para el análisis, la muestra requiere un tamaño pequeño y uniforme. Ésta, se colocó sobre un soporte polimérico blanco utilizado como portamuestra, la cual se recubrió con una lente de cuarzo. Después fue introducida en la esfera de integración.

3.2.8 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X

Con esta técnica fue posible determinar cualitativamente los elementos químicos residuales insertados en los fotocatalizadores y las abundancias en los estados de oxidación que tienen los elementos presentes en los materiales. Las muestras fueron analizadas en un espectrofotómetro MK II (VG Scientific Microlab), utilizando radiación Al KR (1.487 KeV). Las energías de enlace fueron corregidas por efecto de cargas tomando como referencia el pico del C (1s) a 285 eV y medido con una precisión de 0.2 eV. Las muestras fueron reducidas en tamaño para su análisis para formar pellets de 8 mm de diámetro utilizando 12 kN de presión y colocarlas en una cámara de ultra-alto vacío (10^{-9} torr).

3.3 Evaluación fotocatalítica bajo luz solar y luz UV

Esta actividad se realizó en un reactor fotocatalítico, el cual fue modificado para ser expuesto a la luz solar y para insertar en su interior una fuente artificial de luz UV, en la Figura 1 se describe tal reactor y sus componentes.

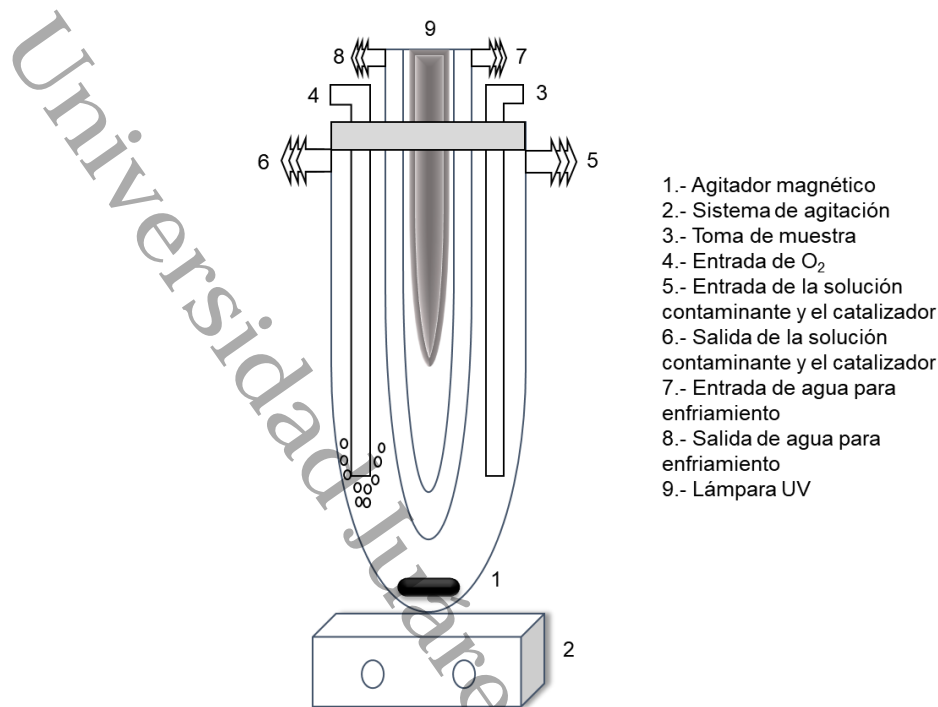


Figura 1.- Reactor fotocatalítico utilizado en la determinación de la actividad fotocatalítica.

El reactor está elaborado con vidrio de borosilicato acoplado a un sistema refrigerante de cuarzo, para mantener una temperatura constante en su interior, a través del cual se puede insertar una fuente de luz artificial. Cuenta con una entrada y una salida lateral para suministrar, la solución contaminante a degradar, el agitador magnético y el catalizador. La cantidad de solución contaminante utilizada para estas pruebas fue de 250 ml, además fue constantemente agitada y airada con O₂ atmosférico con un flujo de 60 ml/min durante todo el experimento. El tiempo de reacción para cada fotocatalizador fue de 300 min, tomando alícuotas de reacción cada 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 240 y 300 min. La temperatura a la cual se desarrollaron los experimentos fue de 20 °C aproximadamente.

Previo a las reacciones, se realizaron pruebas de adsorción física sobre el catalizador en ausencia de luz, para descartar el efecto de la adsorción del contaminante sobre la superficie del catalizador. Para tal hecho, se montó el sistema de reacción de tal forma que lo único que varió en el experimento fue la ausencia de luz durante 30 min aproximadamente, hasta establecer un equilibrio de adsorción

entre el catalizador y la molécula modelo contaminante, con la finalidad de no confundir los resultados de oxidación y mineralización con una simple adsorción sobre el catalizador.

Las reacciones bajo luz solar se llevaron a cabo en la azotea del laboratorio sin obstrucciones de la luz solar para el sistema, el lugar contó con los aditamentos para hacer funcionar los sistemas de agitación, de burbujeo y de recirculación para mantener la temperatura constante en el interior del reactor; el rango de intensidad de la luz solar fue de 2.7-3.0 mW/cm², obtenido por medio de radiómetro NR-LITE NET. Para las reacciones con luz artificial (UV), el sistema se colocó en un lugar cerrado y protegido de la luz exterior, debido a las interferencias que podrían manifestar otras fuentes de luz cercanas y para protegerse de la exposición a la luz UV y evitar problemas de quemaduras en piel y ojos. La fuente de luz UV provino de una lámpara de mercurio al alto vacío, la cual emitió una intensidad de 1.80 μW/cm².

La evaluación de la actividad fotocatalítica correspondiente a las películas delgadas de TiO₂ dopado con lantánidos en placas de vidrio se llevó a cabo en el mismo reactor descrito arriba, pero modificando sus componentes internos para distribuir de manera equitativa cinco placas, las cuales contienen el recubrimiento de las películas delgadas, como se aprecia en la Figura 2. El sistema se mantuvo en agitación constante y con suministro de oxígeno atmosférico. El tiempo de reacción fue de 180 minutos; tomando muestras en los intervalos de tiempo de 30, 60, 90, 120, 150 y 180 minutos. Con la finalidad de tener un mejor control de las condiciones de reacción, estos experimentos se realizaron en un simulador modelo SUNTEST CPS+ marca Atlas, equipado con una lámpara de arco largo de Xenón filtrado para permitir solo el paso de fotones con energía correspondientes a la luz visible.

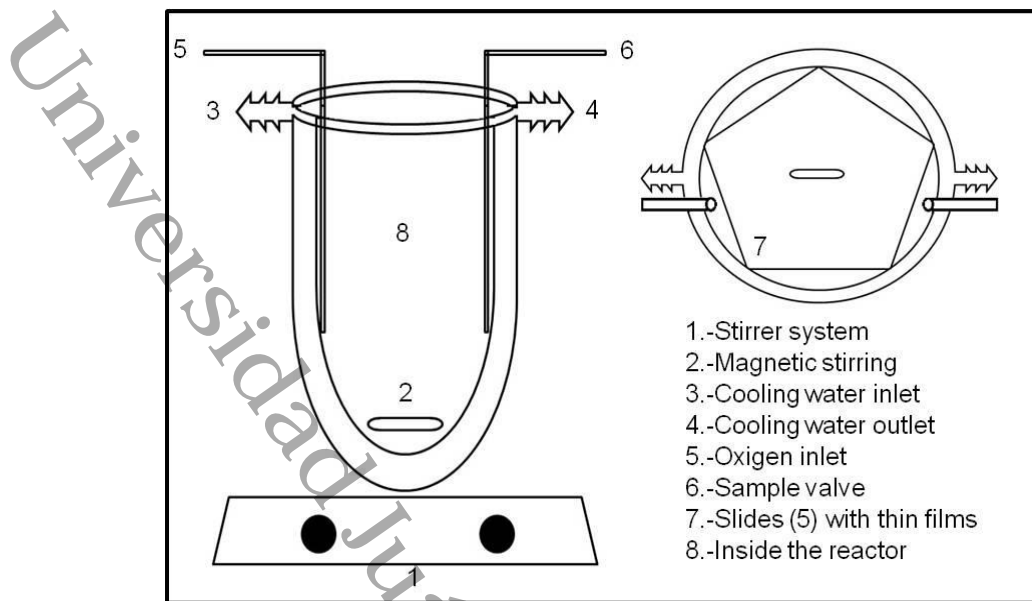


Figura 2. Sistema de reacción empleado para evaluar la fotoactividad de las películas delgadas de TiO_2 dopado con lantánidos en vidrio.

3.4 Moléculas modelos empleadas como contaminantes

3.4.1 Diurón

El (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea) es conocido comúnmente como diurón, es un polvo blanco y cristalino sin olor aparente, tiene una solubilidad de 36.4 mg/L en el agua a temperatura ambiente. Es un herbicida empleado para el control de malezas en áreas no cultivadas y para controlar malezas en una variedad de cultivos arbóreos. Su mecanismo de acción actúa principalmente inhibiendo la fotosíntesis al bloquear el transporte de electrones en el fotosistema II [13]. Cuando se aplica en los campos de cultivos se lixivia fácilmente de 3 a 5 cm y permanece hasta 330 días, en medio acuoso se adsorbe parcialmente debido a su solubilidad, debido a factores como la luz solar y los radicales hidroxilos presentes en el medio ambiente se degrada casi completamente, pero esto depende mucho de las condiciones geográficas y ambientales donde se aplica [14]. Por esta razón los procesos de oxidación avanzadas como la fotocatalisis heterogénea han sido utilizada para eliminar este tipo de contaminantes presentes en el agua. En esta investigación se utilizó a una concentración de 40 mg/L, cantidad cercana a su

máxima solubilidad en el agua a temperatura ambiente. Para su completa solubilidad se requirió disolverlo previamente por 24 horas a una temperatura mayor a los 35 °C en agitación constante protegido de la luz.

Cuando el TiO₂ se usa como una partícula coloidal en una solución acuosa que contiene como soluto al diurón, éste solo manifiesta una transformación en la cadena alifática, donde los radicales OH atacan al anillo del benceno causando su apertura o rompimiento. En presencia de acetonitrilo, el mecanismo de reacción indica una decoloración reductora del anillo bencénico, sin que se observe una desmetilación oxidativa de la cadena alifática [15]

Se ha reportado que la modificación del TiO₂ con metales nobles incrementa la actividad fotocatalítica en la degradación y mineralización del diuron en medio acuoso utilizando luz visible. Katsumata *et al*, reportaron la impregnación del TiO₂-P25 con diferentes cantidades de Pt en estado oxidado a 700 °C, manifestando un mejor comportamiento en la fotoactividad cuando se colocaba 0.2% en peso de Pt en el P25 en 20 minutos de reacción a una concentración de 10 mg/L del contaminante. Este material fue cuatro veces más activo que el P25 puro aunque el 97% de la mineralización fue alcanzada después de 8 horas de reacción [16].

3.4.2 Metil paratión

Conocido científicamente como (O, O-dimetil O-p-nitrofenil fosforotioato) es un polvo blanco y cristalino con un olor parecido al ajo, tiene una solubilidad de 55 mg/L en al agua a temperatura ambiente. Es un insecticida que ayuda en el control de insectos picadores y chupadores presentes en cultivos de frutas y vegetales, también es aplicado contra ácaros, coleópteros y orugas [17]. Inhibe la acción de la acetilcolinesterasa en el tejido nervioso, luego de su conversión metabólica a sus correspondientes fosfatos, metil paraoxon y paraoxon.

Los plaguicidas organofosforados generalmente se consideran seguros para su uso en cultivos y animales, debido a su biodegradación relativamente rápida, pero esto depende de la composición microbiana, el pH, la temperatura, la luz solar y en general de las condiciones geográficas y ambientales en donde sea aplicado.

Este compuesto se puede degradar rápidamente por hidrólisis en presencia de luz solar y aire [18]. Durante esta investigación, la fuente de este compuesto se obtuvo a partir de un insecticida agrícola comercial llamado "Dimetri 400", el cual fue diluido en agua hasta obtener una concentración de 50 mg/L la cual se mantuvo en agitación constante durante 60 minutos, debido a que esta cantidad es cercana a su máxima solubilidad en medio acuoso a temperatura ambiente.

Se han utilizado métodos físicos, químicos y biológicos para minimizar el efecto tóxico generado por este contaminante en el agua. Uno de los métodos más utilizados para este propósito es la fotocatalisis heterogénea con Titania, debido a su alta efectividad para mineralizar contaminantes orgánicos en un medio acuoso.

Existen trabajos previos que describen la fotodegradación de este compuesto utilizando Titania con luz UV. Por ejemplo, Evgenidou *et al*, compararon el comportamiento fotocatalítico del TiO_2 y del ZnO en la fotodegradación del metilparatión en medio acuoso. Determinaron que la Titania es más efectiva como fotocatalizador, mostrando una mayor velocidad de reacción y una completa mineralización sin la presencia de intermediarios de reacción no deseados [19].

Por otro lado, se han llevado a cabo investigaciones que involucran la modificación del TiO_2 para mejorar su comportamiento fotocatalítico en la degradación del paratión metílico. Senthilnathan y Philip, doparon la Titania con N usando diferentes precursores como trietilamina, etilamina, urea e hidróxido de amonio. Sus resultados muestran que la fotoactividad más alta se obtiene usando trietilamina, sin embargo, este catalizador cuando se usa bajo luz UV no mostró un rendimiento más alto que el P25-TiO_2 , pero cuando se usó con irradiación visible, su efectividad fue la mejor [20].

3.4.3 Fenol

Es un sólido cristalino transparente conocido como monohidrobenceno, pertenece al grupo de compuestos químicos que tiene uno más grupos hidroxilos unidos a un anillo aromático. Tiene un punto de ebullición bajo ($42\text{ }^\circ\text{C}$) con una solubilidad elevada en el agua a temperatura ambiente (83 mg/mL). Debido a su

presión de vapor (47 Pa) y su solubilidad en el agua se puede emitir vapores de este compuesto hacia la atmosfera y es atrapado por la lluvia, produciendo que este compuesto esté presente en muchos reservorios acuáticos. Debido a que tiene un pKa de 9.68 se puede encontrar disociado por lo que su transporte hacia organismos vivos depende exclusivamente del pH [21].

El fenol liberado al medio ambiente regularmente es gaseoso, es colectado por la lluvia y transportado por deposición húmeda y finalmente se lixivia en el suelo. Su evaporación es lenta cuando esta disuelto en el agua, aunque no es muy persistente, reacciona fotoquímicamente teniendo un tiempo de vida media de algunas horas, generando muchos intermediarios muy tóxicos que son persistentes, por vía biológica su degradación es más lenta (48 horas) [22]. Para los fines de este trabajo, se utilizó como fuente de Fenol, un reactivo grado analítico con una pureza del 99.99% de la marca JT Baker, para preparar soluciones de 100 y 25 mg/L respectivamente para su degradación fotocatalítica.

Esta molécula ha sido ampliamente estudiada para su degradación y mineralización por fotocatálisis heterogénea utilizando TiO_2 en forma pura o dopado, esta molécula tiene cualidad muy peculiar, una difícil mineralización debido a la formación de constantes intermediarios de reacción que producen compuestos que inhiben las reacciones fotocatalíticas e inhiben los procesos de fotooxidación [23], es por ello que se ha empleado como modelo contaminante en muchas investigaciones relacionadas con la fotocatálisis heterogénea con Titania.

3.5 Medición de la actividad fotocatalítica

El seguimiento de las reacciones fotocatalíticas se realizó principalmente por espectroscopia UV-Vis., utilizando un espectrofotómetro marca Varían modelo Caey 300 Conc. La actividad se realizó siguiendo los picos de máxima absorbancia para cada una de las moléculas modelos a diferentes concentraciones acuosas: 40 mg/L de diurón (249 nm), 50 mg/L de metil paratión (276 nm) y 100-25 mg/L de fenol (269 nm).

La cinética de reacción se determinó realizando una comparación de líneas de regresión, transformando los datos de concentración de los % de oxidación a $\ln C_0/C$, donde C_0 es la concentración inicial del contaminante a $t = 0$ y C es la concentración del contaminante a $t \neq 0$, esta transformación se realizó, debido a que los datos analizados muestran un comportamiento cinético de Pseudo orden 1. De acuerdo con orden de reacción, la ecuación lineal 24 que describe este comportamiento cinético es la siguiente:

$$\ln C - \ln C_0 = -kt \dots (24)$$

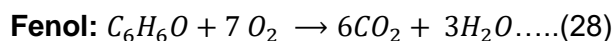
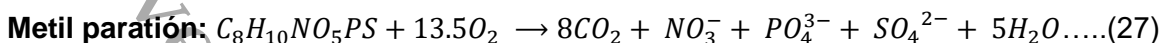
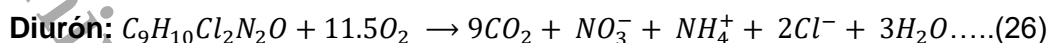
La k es la pendiente de esta ecuación lineal, pero como los datos indican que conforme avanza el tiempo desaparece la concentración del contaminante, por lo tanto, esto debería tener una pendiente positiva, debido a esto ambos lados de la ecuación se multiplica por -1, para ajustar correctamente los datos a una ecuación 25 con una k positiva:

$$\ln C_0 - \ln C = kt = \ln \frac{C_0}{C} = kt \dots (25)$$

Las pendientes, indican los valores de las constantes de velocidad (k) para cada reacción y con esto es posible contrastar cinéticamente la fotoactividad de cada uno de los materiales que se evaluaron en esta investigación.

El grado de mineralización fue determinado para algunos casos, esto se determinó usando un analizador de carbono orgánico total marca SHIMADZU modelo TOC-VCSN. La técnica utilizada fue la combustión total de la materia orgánica a CO_2 y su detección se llevó a cabo con detector infrarrojo no dispersivo. La muestra se preparó por acidificación y aireación para remover el carbono inorgánico, luego se inyectó la muestra tratada en un horno donde se evaporó el agua y el carbono orgánico hizo combustión catalítica a CO_2 , el cual fue transportado por una corriente de aire hasta el detector, cuya señal es una variación de voltaje proporcional a la concentración de carbono orgánico total (COT). La validación para cuantificar el COT, entre concentraciones altas y bajas, se realizó con una curva de calibración utilizando Ftalato de potasio a bajas concentraciones debido a las concentraciones pequeñas de Carbono que tienen las soluciones acuosas modelos contaminantes,

esta determinación se realizó de acuerdo con la reacción estequiométrica planteada para cada molécula en un proceso de combustión:



3.6 Bibliografía

- [1] EVONIK, "AEROXIDE® TiO₂ P25," 2014.
- [2] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *SOL-GEL SCIENCE The physics and chemistry of sol gel processing*, Primera ed. London, UK: Academic Press, INC., 1990.
- [3] D. De la Cruz Romero, G. T. Torres, J. C. Arévalo, R. Gomez, and A. Aguilar-Elguezabal, "Synthesis and characterization of TiO₂ doping with rare earths by sol-gel method: photocatalytic activity for phenol degradation," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 56, pp. 219–226, 2010.
- [4] D. De la Cruz, J. C. Arévalo, G. Torres, R. G. Bautista Margulis, C. Ornelas, and A. Aguilar-elguézabal, "TiO₂ doped with Sm³⁺ by sol – gel : Synthesis , characterization and photocatalytic activity of diuron under solar light," *Catal. Today*, vol. 166, pp. 152–158, 2011.
- [5] A. S. P. and W. M. C. S. J.C. Arévalo Pérez, J. G. Torres, A. Cervantes Uribe, H. Pérez Vidal, A. Cordero García, A. Izquierdo Colorado, "Use of Multivariable Analysis (ANOVA) to Compare Irradiation Sources on Diuron Destruction by Photocatalysis Using TiO₂ -P25 Impregnated with Sm³⁺, Eu³⁺ and Gd³⁺," *J. Chem. Eng. Process Technol.*, vol. 9, pp. 1–8, 2018.
- [6] R. Zanella, S. Giorgio, C. H. Shin, C. R. Henry, and C. Louis, "Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea," *J. Catal.*, vol. 222, no. 2, pp. 357–367, 2004.

- [7] N. Vigneshwaran, R. P. Nachane, R. H. Balasubramanya, and P. V. Varadarajan, "A novel one-pot 'green' synthesis of stable silver nanoparticles using soluble starch," *Carbohydr. Res.*, vol. 341, pp. 2012–2018, 2006.
- [8] Z. Khan, T. Singh, J. Ijaz, A. Yousif, S. A. Al-thabaiti, and E. H. El-mossalmy, "Colloids and Surfaces B: Biointerfaces Starch-directed green synthesis, characterization and morphology of silver nanoparticles," vol. 102, pp. 578–584, 2013.
- [9] C. Fan, X. Fu, L. Shi, S. Yu, G. Qian, and Z. Wang, "Disorder modification and photocatalytic activity enhancement of TiO₂ nanocrystals through ultrasonic hydroxylation," vol. 703, pp. 96–102, 2017.
- [10] A. R. West, *Solid State Chemistry*, Second. London, UK: John Wiley & Sons, Ltd Registered, 2014.
- [11] R. A. Spurr and H. Myers, "Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer," *Anal. Chem.*, vol. 29, no. 5, pp. 760–762, 1957.
- [12] J. C. Manifacier, J. Gasiot, J. P. Fillard, "A simple method for the determination of the optical constant n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film," *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 9, pp. 1002–1004, 1976.
- [13] M. A. Castillo, N. Felis, P. Aragón, G. Cuesta, and C. Sabater, "Biodegradation of the herbicide diuron by streptomycetes isolated from soil," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 58, no. 3–4, pp. 196–202, 2006.
- [14] S. Giacomazzi and N. Cochet, "Environmental impact of diuron transformation: A review," *Chemosphere*, vol. 56, no. 11, pp. 1021–1032, 2004.
- [15] K. Macounová, H. Krýsová, J. Ludvík, and J. Jirkovský, "Kinetics of photocatalytic degradation of diuron in aqueous colloidal solutions of Q-TiO₂," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 156, no. 1–3, pp. 273–282, 2003.
- [16] H. Katsumata, M. Sada, Y. Nakaoka, S. Kaneco, T. Suzuki, and K. Ohta, "Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution by platinized TiO₂," *J. Hazard. Mater.*, vol. 171, no. 1–3, pp. 1081–1087, 2009.

- [17] N. Pino and G. Peñuela, "Simultaneous degradation of the pesticides methyl parathion and chlorpyrifos by an isolated bacterial consortium from a contaminated site," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 65, no. 6, pp. 827–831, 2011.
- [18] K. Ragnarsdottir, "Environmental fate and toxicology of organophosphate pesticides," *J. Geol. Soc. London.*, vol. 157, pp. 859–876, 200AD.
- [19] E. Evgenidou, I. Konstantinou, K. Fytianos, I. Poullos, and T. Albanis, "Photocatalytic oxidation of methyl parathion over TiO₂ and ZnO suspensions," *Catal. Today*, vol. 124, no. 3–4, pp. 156–162, 2007.
- [20] J. Senthilnathan and L. Philip, "Photodegradation of methyl parathion and dichlorvos from drinking water with N-doped TiO₂ under solar radiation," *Chem. Eng. J.*, vol. 172, no. 2–3, pp. 678–688, 2011.
- [21] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, "Toxicological profile for phenols," no. September, 2008.
- [22] J. A. García Melo, "Biodegradación de fenol en un reactor discontinuo de alimentación secuenciada," 2007.
- [23] E. Leyva, E. Moctezuma, M. López, K. M. Baines, and B. Zermeño, "Photocatalytic degradation of β -blockers in TiO₂ with metoprolol as model compound. Intermediates and total reaction mechanism," *Catal. Today*, vol. 323, pp. 14–25, 2019.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS, DISCUSIÓN Y ARGUMENTOS

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

“Modificación superficial con Ag del TiO₂ dopado con lantánidos en fotocatalisis heterogénea solar”

4.1 Dióxido de Titanio dopado con lantánidos

Primero se demostró el efecto en las propiedades electrónicas, estructurales y morfológicas que generan los lantánidos (La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu y Gd) como dopantes en la Titania y su relación con la actividad fotocatalítica bajo luz solar, aplicando el método sol-gel de modo convencional en la síntesis de los materiales.

4.1.1 Caracterizaciones

La lista de los materiales sintetizados se muestra en la Tabla 1, en la cual, se compilan los resultados de algunas técnicas de caracterización, tales como: área específica, el diámetro de poros, el tamaño promedio de cristal, el porcentaje de fases cristalinas, la energía de banda prohibida y la longitud de onda asociada de activación, además de la descripción del contenido y tipo dopante, así como de la temperatura de tratamiento al que fueron sometidos los fotocatalizadores.

Los espectros de reflectancia difusa revelan un cambio en las bandas de absorción hacia longitudes de onda correspondientes a la región visible en todos los materiales calcinados a 500 °C y 800 °C., esto se puede apreciar en los espectros de la Figura 1. Esto es principalmente provocado por la eliminación de impurezas tales como material orgánico, iones inorgánicos y grupos hidróxilos, provenientes de los precursores utilizados en la síntesis, a consecuencia del tratamiento térmico realizado a los materiales y ha sido ampliamente reportado [1]. También es muy probable que se realice la incorporación, eliminación y permanencia de átomos de N en los fotocatalizadores, lo cual conduce a un cambio de absorción en los materiales a longitudes de ondas más largas. Al mismo tiempo, este efecto genera la aparición de vacancias de oxígeno, lo cual, contribuye al desplazamiento de las bandas de absorción ya sea en materiales en forma de polvo así como en películas delgadas de este mismo material [2].

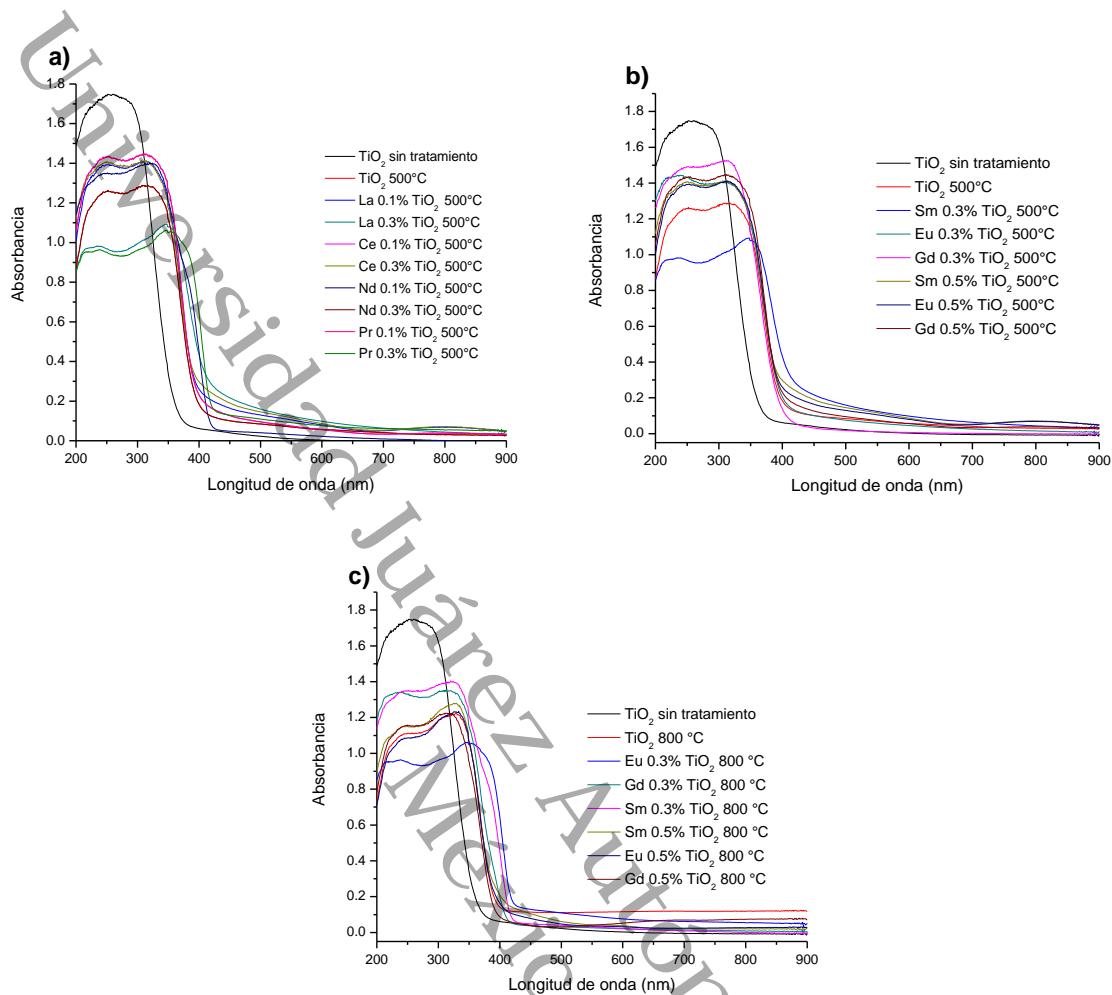


Figura 1.- Espectros UV-Vis. con reflectancia difusa del TiO_2 puro, TiO_2 S/T térmico y TiO_2 dopado con lantánidos a 500 y 800 °C. a) Titania dopada con La, Ce, Nd y Pr (0.1 y 0.3 %) a 500 °C b) Titania dopada con Sm, Eu y Gd (0.3 y 0.5 %) a 500 °C. c) Titania dopada con Sm, Eu y Gd a 0.3 y 0.5%.(0.3 y 0.5 %) a 500 °C.

Previamente, se ha reportado la presencia de N como impureza en la red del TiO_2 dopado con lantánidos a bajas concentraciones, cuando se emplea el método sol-gel. Lo cual, nuestro grupo de investigación ha determinado por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, atribuyendo principalmente la fuente del N al NH_4OH empleado como catalizador de hidrólisis en la síntesis. Por esta técnica, se determinó que existe una competencia entre el ión lantánido y el N para difundirse en la estructura cristalina de la Titania, debido al cambio en las abundancias de los estados Ti^{4+} y Ti^{3+} , ya que en el material puro solo se cuantifican estados Ti^{4+} [3].

Por lo anterior, aplicando el mismo método de síntesis y los mismos dopantes a las mismas concentraciones es muy probable que los materiales dopados en esta investigación manifiesten este mismo comportamiento.

El espectro de la Figura 1 inciso a, presentan una mayor absorción hacia el visible para los sólidos dopados con Pr 0.3%, Nd 0.1% y La 0.3%, no obstante, para la Figura 1 inciso b, la muestra con Sm 0.3% es la que mayor absorción manifiesta y en la Figura 1c), los materiales dopados con Sm 0.3% y Gd 0.3% tiene este mismo comportamiento. En la Figura 1 inciso c, se hace evidente que los materiales calcinados a 800 °C presentan una mayor absorción hacia el visible, comparados con los calcinados a 500 °C, debido a la presencia de la fase cristalina rutilo, por efecto del aumento de temperatura en el tratamiento térmico, que en consecuencia produce una disminución en el valor de la energía de banda prohibida (E_g), esto mismo sucede con la muestra de TiO_2 puro tratado a 800 °C. Todos los materiales dopados ya sean tratados a 500 °C y 800 °C manifiestan una mayor absorción que el TiO_2 puro.

Los valores de la E_g se muestran en la Tabla 1, en ella se observa que la mayoría de las muestras tratadas a 500 °C tiene un valor que oscila entre 3.02 eV y 3.16 eV, incluyendo materiales dopados y el TiO_2 puro, sin embargo, solo la muestra dopada con Pr 0.3% disminuyó considerablemente este valor (2.88 eV). Con respecto a los sólidos tratados a 800 °C, el fotocatalizador dopado con Eu 0.3 % obtuvo el valor más bajo de las E_g comparado con todos los materiales (2.5 eV). Diversos autores describen que existe una relación directamente proporcional entre el valor de la E_g y la actividad fotocatalítica cuando se utiliza luz UV [3].

Tabla 1. Resultados de las técnicas de caracterización aplicadas al TiO₂ puro y TiO₂ dopado con lantánidos tratados térmicamente a 500 y 800 °C.

<i>Muestra</i>	<i>Área específica (m²/g)</i>	<i>Diámetro de poros (nm)</i>	<i>Tamaño promedio de cristal (nm)</i>	<i>% de mezclas de fases</i>	<i>Energía de banda prohibida (eV)</i>	<i>Longitud de onda asociada (nm)</i>
TiO ₂ 500°C	78.71	7.91	9.91	100 A	3.02	410.60
TiO ₂ La0.1 500°C	90.10	9.50	8.41	100 A	3.07	403.90
TiO ₂ La0.3 500°C	119.00	9.50	7.21	100 A	3.10	400.00
TiO ₂ Ce0.1 500°C	98.01	9.50	8.41	100 A	3.00	413.33
TiO ₂ Ce0.3 500°C	109.04	9.50	9.01	100 A	3.10	400.00
TiO ₂ Nd0.1 500°C	99.00	7.81	8.41	100 A	2.98	416.10
TiO ₂ Nd0.3 500°C	111.06	7.70	8.41	100 A	3.00	413.33
TiO ₂ Pr0.1 500°C	99.09	7.80	8.41	100 A	3.05	406.55
TiO ₂ Pr0.3 500°C	112.01	7.70	8.41	100 A	2.88	430.55
TiO ₂ Sm0.1 500°C	105.70	7.70	8.25	100 A	3.16	392.40
TiO ₂ Sm0.3 500°C	109.50	9.40	7.07	100 A	3.10	400.00
TiO ₂ Sm0.5 500°C	95.91	8.42	7.00	100 A	3.09	401.29
TiO ₂ Eu0.1 500°C	X 101.80	9.42	9.91	100 A	3.09	401.29
TiO ₂ Eu0.3 500°C	100.50	9.49	8.25	100 A	3.09	401.29
TiO ₂ Eu0.5 500°C	104.70	7.87	8.20	100 A	3.08	402.59
TiO ₂ Gd0.1 500°C	113.32	7.60	8.25	100 A	3.23	383.90
TiO ₂ Gd0.3 500°C	93.91	9.43	8.25	100 A	3.11	398.71
TiO ₂ Gd0.5 500°C	92.48	8.14	8.21	100 A	3.07	403.90
TiO ₂ 800°C	16.70	32.05	133.66	100 R	2.90	427.58
TiO ₂ Sm0.3 800°C	24.73	30.71	32.10 A 140.81 R	46.40 A 53.60 R	2.80	442.85
TiO ₂ Eu0.3 800°C	8.48	35.23	34.43 A 132.67 R	38.65 A 61.35 R	2.50	496.00
TiO ₂ Gd0.3 800°C	26.64	30.21	31.18 A 126.67 R	40.22 A 59.78 R	2.88	430.55

A= Anatasa; R= Rutilo

La Figura 2 muestra los difractogramas correspondientes a TiO_2 puro y TiO_2 dopado con lantánidos tratados térmicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Solo la fase cristalina anatasa se determinó por difracción de rayos X, en estas muestras se presenta una baja cristalinidad (amorfa), lo cual es confirmado por microscopia electrónica de barrido.

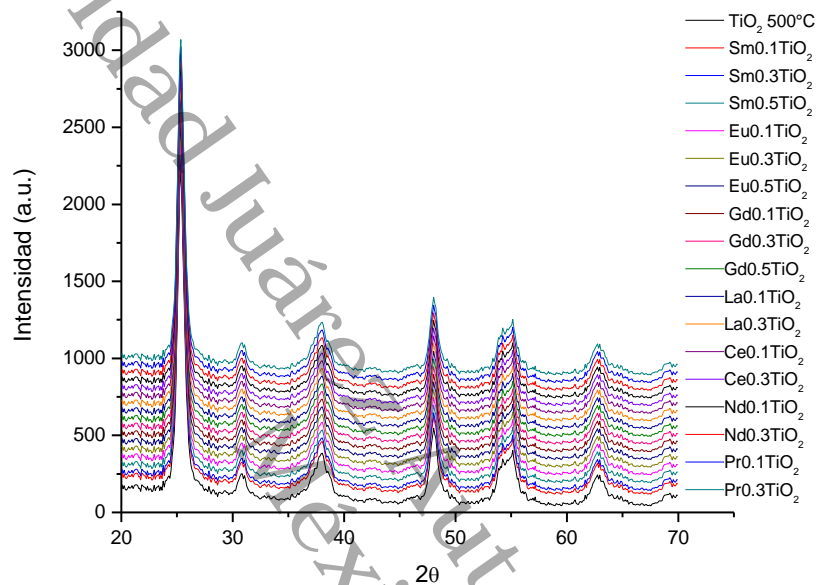


Figura 2.- Patrones de difracción de rayos X del TiO_2 puro y TiO_2 dopado con lantánidos tratados térmicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

El resultado obtenido del tamaño promedio de cristal para la Titania pura calcinada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ es de 8.14 nm y se muestra en la Tabla 1. Al incorporar los iones dopantes este valor disminuye a 7.00 nm , esto para el caso de la muestra dopada Sm 0.5%. En la mayoría de las muestras dopadas al aumentar su contenido el tamaño de cristal disminuye, excepto para los materiales dopados con Nd y Pr que aparentemente tienen valores fijos y posiblemente con estos iones para aumentar su contenido a un valor superior al mostrado en este estudio se podría disminuir su tamaño promedio de cristal. La reducción en el tamaño promedio de cristal se debe principalmente a la separación del dopante en los límites del cristal, inhibiendo el crecimiento por la falta de contacto entre otros cristales para poder crecer por coalescencia [4]

Como se ha mencionado anteriormente, la presencia de los iones lantánidos inhibe la completa transformación de fases debido al efecto de la temperatura final de tratamiento, para este caso sucede el mismo fenómeno al estabilizar la Titania a 800 °C, en donde manifiestan claramente mezclas de fases cristalinas (anatasa-rutilo), esto se observa en la Figura 3. Aquí se compara una muestra comercial de Titania (TiO₂-P25) con los materiales calcinados a la temperatura más alta de tratamiento empleando DRX. Se observó que los materiales dopados con lantánidos manifiestan una mayor intensidad en los picos correspondientes a la fase rutilo, lo cual describe una mayor abundancia de esta fase, comparado con la muestra comercial que exhibe un porcentaje máximo del 30 % de acuerdo con lo reportado para este sólido [5]. Por lo que se espera que la cantidad de fase rutilo para las muestras dopadas sea superior al 30%.

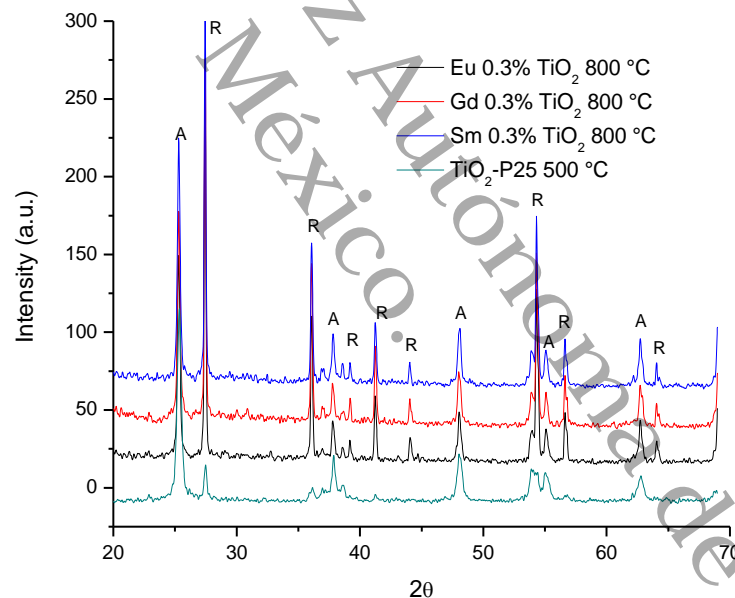


Figura 3.- Patrones de difracción de rayos X para el TiO₂-P25 y el TiO₂ dopado con lantánidos, estabilizados térmicamente a 800 °C.

La composición de las mezclas de fases en los materiales calcinados a 800 °C se observa en la Tabla 1, en donde se describe el porcentaje de fase cristalina, por ejemplo, para los materiales dopado con Eu y Gd, la proporción es muy cercana a la relación 40% anatasa y 60% rutilo, sin embargo, para el Sm la proporción fue

cercano al 50% (47% A- 53% R). Lo anterior, también se puede confirmar de acuerdo con la interpretación de los resultados de los espectros Raman mostrados en las Figuras 4 y 5, En la primera se describen las señales correspondientes a las fases cristalinas anatasa y rutilo considerando la temperatura de tratamiento del TiO_2 , demostrando en que frecuencia se manifiestan las señales correspondientes a cada fase.

En la Figura 5, se visualizan los espectros Raman de los materiales tratados 800 °C y dopados con Sm, Eu y Gd a 0.3 y 0.5 % que indican mezclas de fases cristalinas. En ellos se aprecian las señales a diferentes frecuencias correspondientes a la fase anatasa (A) y rutilo (R) respectivamente. Las mezclas de fase a temperaturas altas se pueden explicar debido a la conexión entre los iones Ti^{4+} (octaédricos) y lantánidos³⁺ (tetraédricos), donde los iones de Ti^{4+} sustituyen a los iones de lantánidos³⁺ superficiales en la red el óxido de tierra rara para formar sitios tetragonales de Ti, debido al gran radio iónico que poseen los lantánidos, por lo que la interacción entre átomos de Ti^{4+} octaédricos y Ti^{4+} tetraédricos impide la transformación de fases en el tratamiento térmico [6].

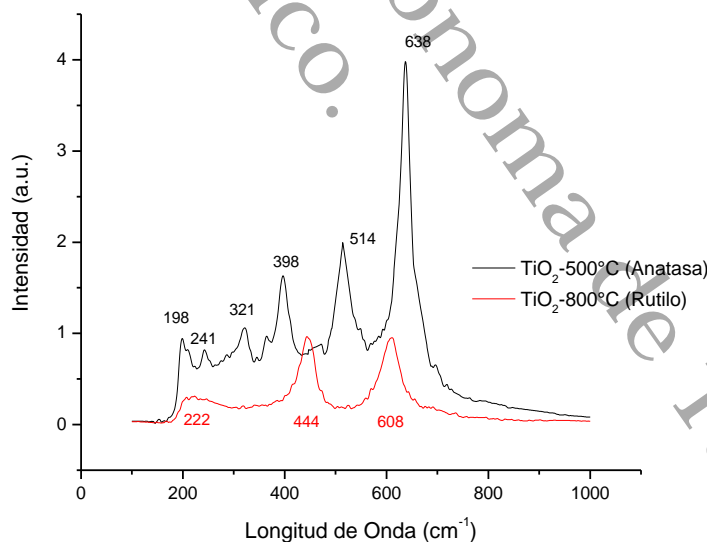


Figura 4.- Espectros Raman para la Titania calcinada a 500 °C (negro) y 800 °C (rojo).

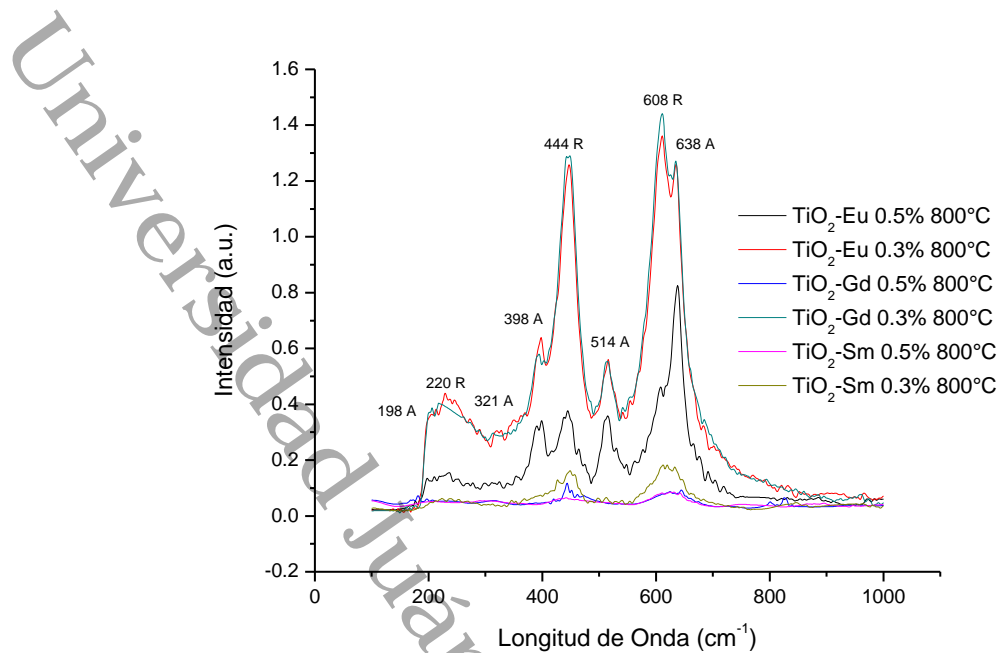


Figura 5.- Espectros Raman de las muestras dopadas con lantánidos 0.3, 0.5% y calcinadas a 800 °C.

El tamaño promedio de cristal para estas muestras calcinadas a 800 °C también se describe en la Tabla 1 y se calcularon individualmente para cada fase cristalina (en las muestras con mezclas de fases cristalinas). Con respecto a la fase anatasa el mayor valor lo presentó la muestra dopada con Eu (34.43 nm), el cual es tres veces mayor que la Titania pura a 500 °C. No obstante, el material dopado con Sm obtuvo el mayor tamaño promedio de cristal para la fase rutilo (140.81 nm). Estudios similares revelan que la presencia de los dopantes a esta temperatura disminuyen el tamaño promedio de partícula para la fase anatasa y para la fase rutilo permanecen al mismo tamaño o aumenta [5], lo cual ocurre de la misma forma en este estudio, excepto para la muestra con Gd, en la cual el tamaño promedio de cristal disminuye.

En la Figura 6 se observan las isotermas de adsorción-desorción de los materiales dopados con Sm, Eu y Gd a 0.1, 0.3, 0.5% y calcinados a 500 °C, respectivamente esto obtenido por fisisorción de N₂. Es notable observar que la incorporación del dopante al TiO₂ genera una mayor adsorción física al aumentar la presión relativa, explicada por una posible dispersión superficial uniforme del

dopante y de la presencia de la fase cristalina anatasa, lo que demuestra el aumento del área específica con respecto al TiO_2 puro y por la capacidad que tienen los iones trivalentes de lantánidos para formar complejos con varias bases de Lewis. Se observa que todas las isothermas presentan un comportamiento del tipo IV, que de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, es característica de sólidos mesoporosos y tienen un mecanismo de adsorción en multicapas, con un lazo de histéresis del tipo A de acuerdo con el mismo organismo, lo cual indica la descripción de sólidos mesoporosos con capilares en forma tubular y de botes de tinta, estas muestras presentan una desorción de forma geométrica similar aunque su adsorción varió con respecto al metal y la cantidad de dopante.

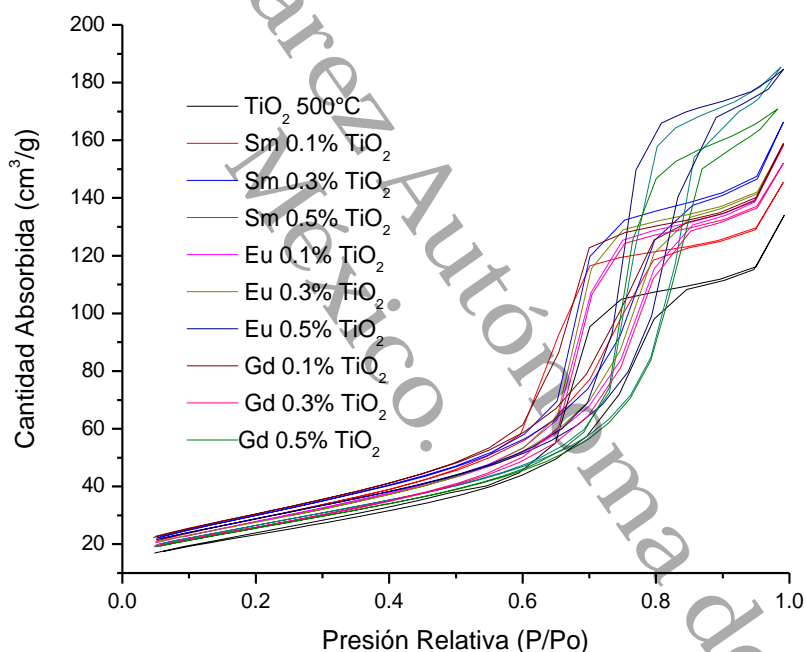


Figura 6.- Isothermas de adsorción y desorción del TiO_2 y TiO_2 dopado con Sm, Eu y Gd a 0.1, 0.3, 0.5% y calcinado a 500 °C.

Los valores del área específica de los fotocatalizadores puros, dopados y calcinados a 500 y 800 °C son compilados en la Tabla 1. Como se esperaba, de acuerdo con lo reportado en la bibliografía la presencia de los dopantes en la Titania incrementa el área específica para todos los materiales tratados a 500 °C, lo cual anteriormente ya se había descrito con otros materiales [3]. El valor de este

parámetro se encontró entre los 90.10-119.50 m²/g, la muestra dopada con Ce 0.3% presentó el valor más elevado, este incremento puede atribuirse a la dispersión alta que poseen los iones de tierras raras, a su incapacidad de introducirse a la red de la Titania debido al gran tamaño de sus iones, a la baja cantidad de dopante que se utilizó, a su forma cristalina cubica centrada en las caras (FCC) que se acopla con el arreglo cristalino de la anatasa y a la reducción del tamaño de cristal. Esto confirma que los iones de lantánidos inhiben la sinterización del TiO₂ [7]

La Figura 7 en el inciso a, describe la morfología y en el inciso b, el mapeo elemental, ambos correspondientes al fotocatalizador Sm 0.3%-TiO₂ calcinado a 500 °C. Se puede apreciar una morfología irregular sin patrones o periodicidad aparente, el mapeo elemental muestra una gran dispersión del elemento dopante a pesar de su bajo contenido, lo cual es un atributo generado por el método de síntesis del material.

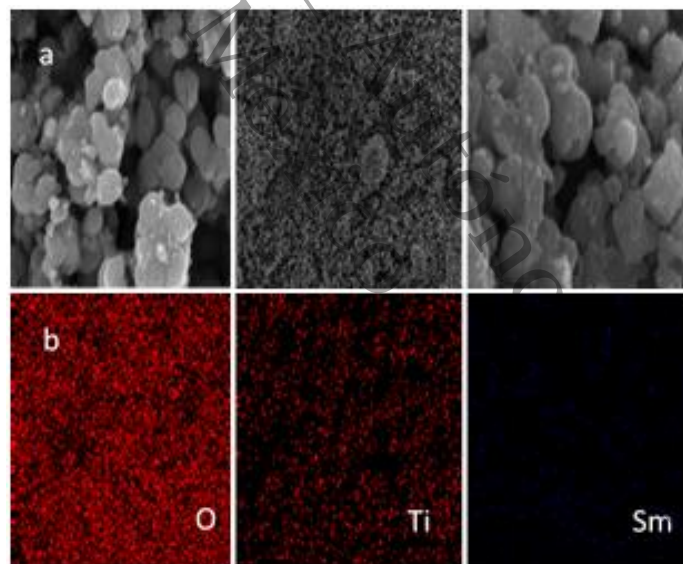


Figura 7. Micrografías obtenidas por Microscopia Electrónica de Barrido para la muestra Sm 0.3%-TiO₂ 500 °C. a) Morfología y b) Mapeo elemental.

La transformación térmica a rutilo de la Titania disminuye considerablemente el área específica a 800 °C y por lo tanto, aumenta su cristalinidad y el proceso de sinterización, pero al insertar Sm y Eu a 0.3 %, el área aumenta debido a la formación de mezclas de fases cristalinas, distorsionando la superficie de la Titania debido a la presencia de los dopantes. El fotocatalizador dopado con Eu 0.3% a

esta temperatura no incrementa su área específica, es el único que manifiesta un valor por debajo del TiO_2 puro, esto posiblemente a su baja relación porcentual que posee de fase anatasa.

Reportes previos descritos por el grupo de investigación muestran que a 800 °C la Titania dopada con Sm a 0.3 y 0.5% manifiestan una relación porcentual de fases anatasa-rutilo muy parecida a la del TiO_2 -P25, a lo cual se le atribuye la mayor fotoactividad, y se observa que al incrementar la cantidad de dopante el área específica disminuye, aumenta la proporción de la fase anatasa y se manifiesta una distribución de poros bimodal [8]. En este estudio, a 0.3% de Sm, Eu y Gd la relación porcentual de las mezclas de fase es diferente con una tendencia a ser equitativa al 50%, lo cual describe que a una menor cantidad de dopante se inhibe de manera más efectiva la transformación térmica de la fase anatasa a rutilo.

El diámetro de poros presentó un aumento con respecto al TiO_2 puro con las muestras dopadas con La, Ce a los diferentes contenidos, con Eu a 0.1 y 0.3%, con Sm 0.3 y 0.5 % y con Gd 0.3 y 0.5 % todas calcinadas a 500 °C. Este incremento es atribuido a la fusión de poros pequeños presentes en la fase anatasa para formar poros grandes o cavidades apiladas. No obstante, la reducción en el valor de este parámetro se explica por el posible bloqueo de cavidades porosas por parte de los dopantes. Del mismo modo, a 800 °C los materiales manifestaron comportamientos similares, pero a estas condiciones el aumento del diámetro de poros se debe a la coalescencia de poros durante la calcinación [3, 8].

4.1.2 Evaluación fotocatalítica

La fotodegradación bajo luz solar empleando TiO_2 dopado con iones de lantánidos durante 300 minutos se muestra en la Figura 8, en la cual se describe el monitoreo por espectroscopia UV-Vis. de la fotodegradación del diurón bajo luz solar a diferentes tiempos. Aquí se puede observar que al final de la reacción desaparece completamente la banda de máxima absorción correspondiente al diurón (249 nm). De la misma forma, sucede algo similar con la segunda banda en la región de los 212 nm, correspondiente al anillo aromático que constituye a esta molécula. •

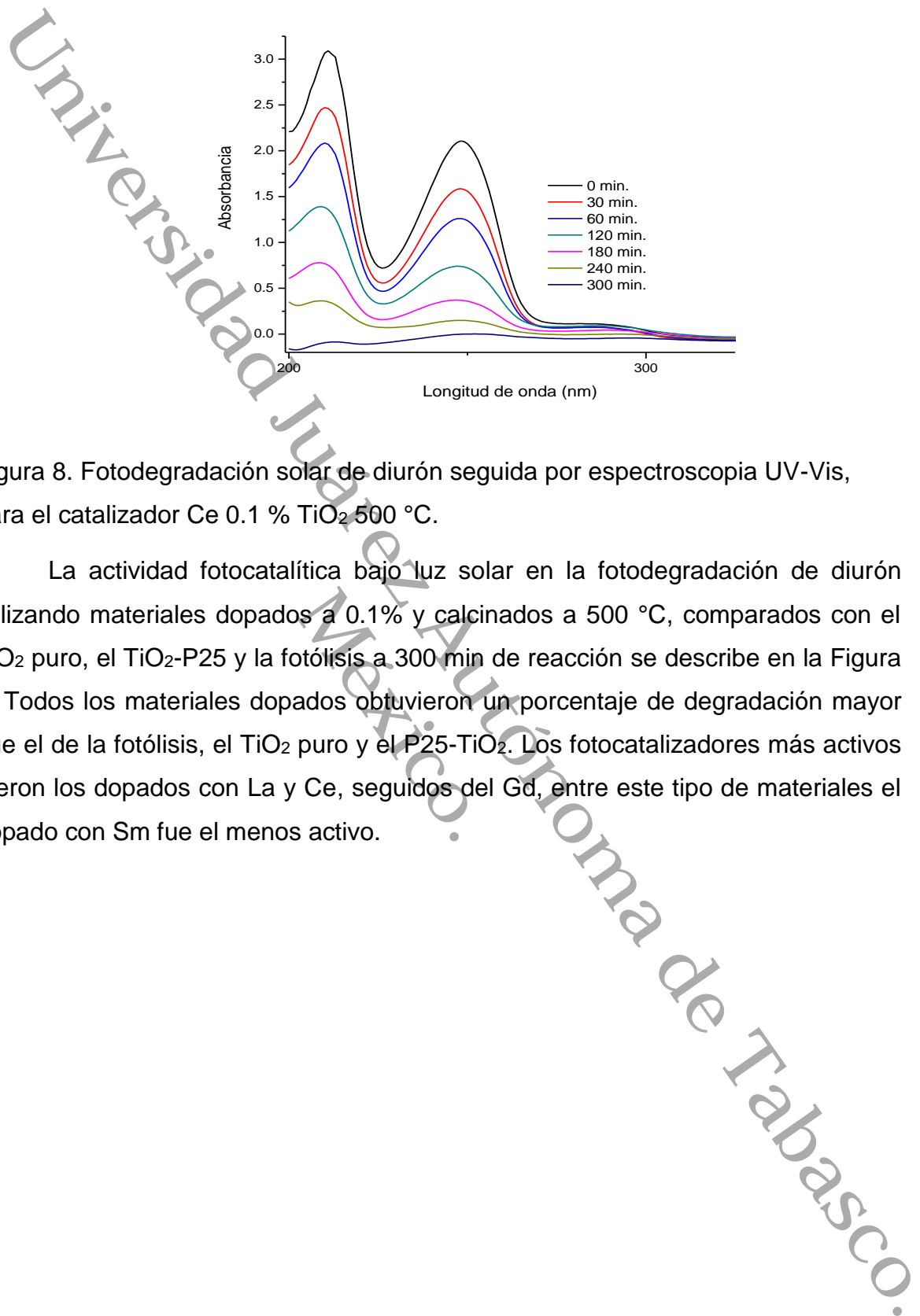


Figura 8. Fotodegradación solar de diurón seguida por espectroscopia UV-Vis, para el catalizador Ce 0.1 % TiO₂ 500 °C.

La actividad fotocatalítica bajo luz solar en la fotodegradación de diurón utilizando materiales dopados a 0.1% y calcinados a 500 °C, comparados con el TiO₂ puro, el TiO₂-P25 y la fotólisis a 300 min de reacción se describe en la Figura 9. Todos los materiales dopados obtuvieron un porcentaje de degradación mayor que el de la fotólisis, el TiO₂ puro y el P25-TiO₂. Los fotocatalizadores más activos fueron los dopados con La y Ce, seguidos del Gd, entre este tipo de materiales el dopado con Sm fue el menos activo.

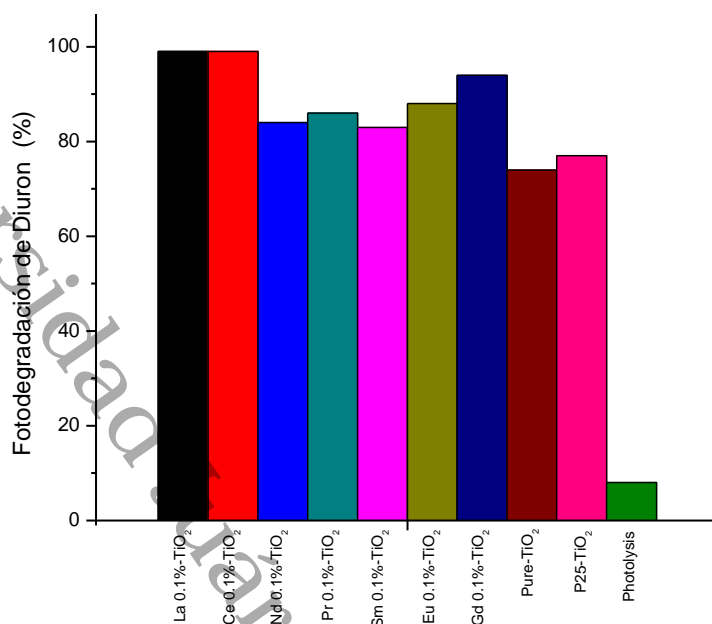


Figura 9. Degradación fotocatalítica de diuron con luz solar a 300 min de reacción, empleando materiales dopados a 0.1% y comparados con el TiO₂ puro, el TiO₂-P25 y la fotólisis.

Al aumentar la cantidad de dopantes en la Titania, la presencia del La y el Ce se mantienen con la mayor fotoactividad en comparación con el resto de los dopantes, al igual que en el caso anterior, todas las muestras dopadas tienen un rendimiento superior con respecto al TiO₂ puro, el TiO₂-P25 y la fotólisis, como se representa en la Figura 10. Para este caso, sin considerar al La y el Ce, el material dopado con Eu al incrementar su contenido es el único que mejora su rendimiento fotocatalítico con respecto a los demás comparados.

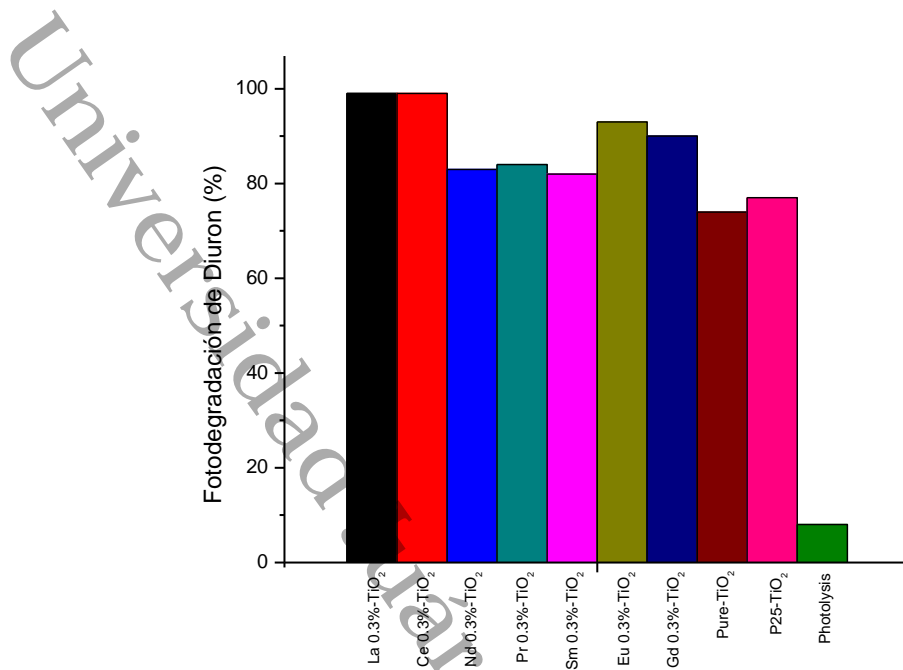


Figura 10. Degradación fotocatalítica de diurón con luz solar a 300 min de reacción, empleando materiales dopados a 0.3% y comparados con el TiO₂ puro, el TiO₂-P25 y la fotólisis.

Es evidente que la presencia de todos los dopantes en el TiO₂, mejora claramente su comportamiento fotocatalítico bajo luz solar, lo que está directamente relacionado con la alta dispersión que tienen los iones de lantánidos como dopantes, los cuales modifican superficialmente la estructura de la Titania y ha sido demostrado en las caracterizaciones realizadas, ahí se observó que tanto el área específica como el volumen de poros se modifican significativamente, y esto se puede corroborar con la micrografía mostrada en la Figura 7b que describe el mapeo elemental del Sm por EDS. Los materiales dopados con La y Ce son los únicos que conservan el mismo valor en sus diámetros de poros, evidenciando una buena dispersión al aumentar el contenido de dopante, lo que en consecuencia permite aumentar su área específica sin bloquear poros, manteniendo el valor de la distribución de los tamaños de poros, esto contribuye a tener una mejor superficie de contacto entre el catalizador y la solución acuosa contaminante, tal y como se reporta en otras investigaciones [9].

Entre los materiales con dopantes cuya composición poseen La y Ce, al aumentar su contenido mantiene la misma actividad fotocatalítica así como también su tamaño de poros, pero difieren al contrastar el tamaño promedio de partículas, lo que revela es que el aumento en el contenido de Ce permite que el tamaño de cristal de la Titania aumente, lo cual no ocurre si lo comparamos con los otros iones dopantes, ya que este parámetro disminuye o se mantiene incluso hasta aumentar la concentración del dopante hasta 0.5 %. Lo cual, es un efecto contrario al reportado en la bibliografía, en la cual se describe que conforme aumenta el contenido de Ce como dopante en la Titania su tamaño de cristal disminuye [10]. A excepción del La y el Ce, el Eu es el único dopante que manifiesta un incremento en la actividad al aumentar su concentración en la Titania.

Entre las comparaciones en la actividad fotocatalítica que muestran el Ce y el La, el primero tiene una ventaja, cabe mencionar que el Ce presenta una peculiaridad diferente, exhibe diferentes estados de oxidación (Ce^{3+} y Ce^{4+}), lo cual le permite incrementar hasta un porcentaje óptimo una eficiente separación de las cargas fotogeneradas, que reduce el efecto de la recombinación electrón-hueco, disminuye la E_g e incrementa la fotoactividad de la Titania [11].

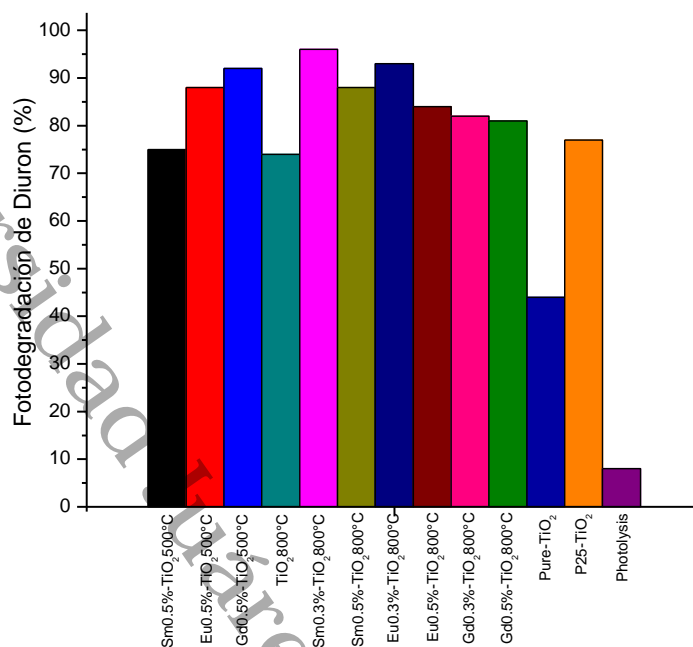


Figura 11. Degradación fotocatalítica de diurón con luz solar a 300 min de reacción, empleando materiales dopados a 0.5% calcinados a 500 °C, dopados a 0.3 y 0.5% calcinados a 800 °C y comparados con el TiO₂ puro, el TiO₂-P25 y la fotólisis.

En la Figura 11, se observa que el aumento en el contenido de dopante a 0.5% disminuye la eficiencia fotocatalítica considerablemente, esto nos brinda una idea de cuál es el contenido óptimo de los iones de las tierras raras como dopantes en la Titania para mejorar la fotodegradación solar del diurón. Estudios similares describen que al incrementar la cantidad de dopantes en el TiO₂ se observa que el diámetro de los poros y el tamaño promedio de los cristales disminuye [12]. Sin embargo, si el contenido de iones dopantes es excesivamente alto, como en las muestras dopadas a 0.5 %, el proceso de recombinación de pares electrón-hueco se vuelve se ve favorecido, lo que lleva a disminuir la actividad fotocatalítica de la Titania.

La fotoactividad de algunas muestras dopadas y calcinadas a 800 °C también se observan en la Figura 11, estos fotocatalizadores presentan una mejor eficiencia que el TiO₂ puro y el TiO₂-P25, la tendencia del área específica describe un aumento con la presencia de los dopantes a esta temperatura de tratamiento, pero con Eu,

este parámetro disminuyó considerablemente a un valor inferior pura Titania. El fotocatalizador dopado con Sm 0.3% fue el más activo, seguido de Eu y luego de Gd, esta secuencia se puede atribuir principalmente a la presencia de mezclas de fases cristalinas (anatasa-rutilo), debido a que el material dopado con Sm manifiesta un mayor contenido de la fase cristalina anatasa (~46%), como se describió anteriormente en la Tabla 1, y como esta fase es más fotoactiva que el rutilo por la mayor capacidad que tiene de reducir al O₂ disponible en el medio [13], posee una proporción de anatasa aún más alta que la reportada para TiO₂-P25 (30% aprox.) [5], por lo tanto, el rendimiento es mejor. Sin embargo, esta misma muestra tiene un tamaño de cristal para la mayor fase de rutilo en comparación con el resto de los materiales, lo que indica que el crecimiento de los cristales de rutilo es directamente proporcional a la actividad fotocatalítica de los materiales.

Los materiales más activos dopados y estabilizados térmicamente a 500 °C en la reacción anterior, fueron seleccionados para evaluarlos fotocatalíticamente bajo luz solar en la degradación de un insecticida organofosforado (metil paratión), con la finalidad de analizar el efecto que tienen los fotocatalizadores en diferentes contaminantes acuosos ante distintos grupos funcionales (fenilurea y tiofosfato). Aunque los materiales dopados a 0.1% y 0.3% con La y Ce obtuvieron rendimientos similares, se eligieron los que tienen una menor cantidad de dopante por el menor costo que tendría producirlos, reduciendo el gasto en su manufactura.

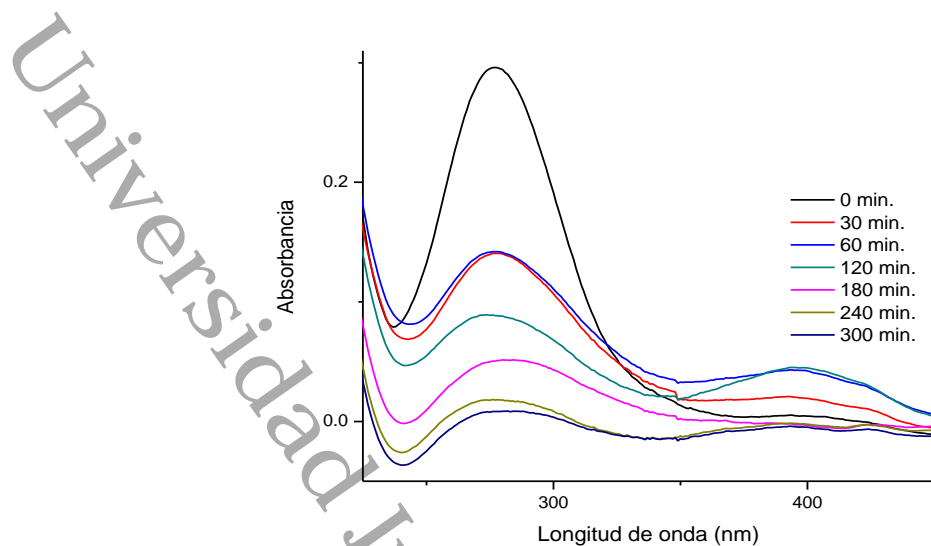


Figura 12. Fotodegradación solar de metil paratión seguida por espectroscopia UV-Vis, para el catalizador Eu 0.3 % TiO₂ 500 °C.

La fotodegradación bajo luz solar de metil paratión durante 300 minutos utilizando uno de los fotocatalizadores más activos de la reacción anterior se muestra en la Figura 12, se aprecia como disminuyen los picos de máxima absorbancia, el primero referente al grupo funcional nitrofenilo a 276 nm y el segundo al grupo tiosulfato a 400 nm, para esta molécula contaminante en medio acuoso con respecto al tiempo.

El comportamiento fotocatalítico de los catalizadores elegidos para esta prueba se describen en la Figura 13. Se observa una tendencia diferente al compararse la fotoactividad de los materiales con la molécula modelo anterior (diurón). Los materiales dopados son más eficientes que el TiO₂ y la reacción sin catalizador. Solo las muestras dopadas con Eu 0.3%, Ce 0.1% y Sm 0.3% fueron más activas que TiO₂-P25. Los valores del diámetro promedio de poros en estos materiales aumento comparado con la Titania pura, esto también ocurrió para el catalizador dopado con La, pero como su área específica fue las más baja entre los materiales dopados esto posiblemente redujo su fotoactividad. Lo cual indica, que la presencia de poros más grandes y una mayor área específica permite una mejor difusión entre el contaminante y el fotocatalizador para incrementar el rendimiento del TiO₂ dopado con lantánidos.

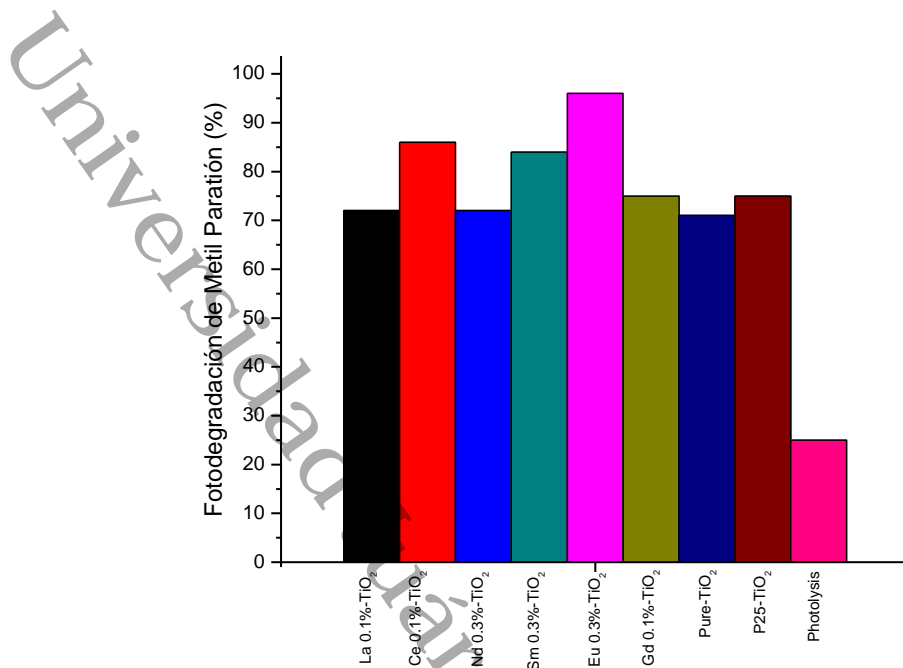


Figura 13.- Degradación fotocatalítica de metil paratión con luz solar a 300 min de reacción, empleando materiales dopados a 0.1% y 0.5% calcinados a 500 °C, comparados con el TiO₂ puro, el TiO₂-P25 y la fotólisis.

Con respecto al tamaño promedio de cristal, todos los materiales dopados disminuyen este valor debido a la presencia de los iones lantánidos, que inhiben el crecimiento de cristales en el proceso de síntesis y estabilización térmica.

Se puede enunciar que existe una afinidad entre los iones dopados en la Titania y los principales grupos funcionales de las moléculas modelos empleadas para el proceso de fotodegradación, para la fenilúrea (diurón) la fotodegradación solar fue más pronunciada con los materiales dopados con La y Ce, mientras tanto para el tiofosfato (metil paratión) el proceso de fotooxidación solar tuvo mayor afinidad para el Eu.

Finalmente se puede mencionar que la presencia de lantánidos en la Titania promueve la formación de vacancias de oxígeno, debido al desbalance de cargas generado por la presencia de iones trivalentes en la red de un compuesto tetravalente generando especies Ti³⁺, que en sinergia con las vacancias de oxígeno reducen la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados

y actúan como trampas de cargas para las especies fotogeneradas, formando defectos superficiales al compartir variablemente oxígenos en la red del TiO_2 [11]. En consecuencia, esto produce el desplazamiento de las bandas de absorción hacia regiones correspondientes a la luz visible.

4.1.3 Argumento

Los iones dopantes de lantánidos mejoran las propiedades texturales, estructurales, electrónicas y fotocatalíticas en TiO_2 . Debido al método de preparación y la temperatura de tratamiento, posiblemente la presencia de N y la eliminación de impurezas produjeron un cambio en las bandas de absorción, lo que permite que la Titania tenga un mejor comportamiento fotocatalítico bajo la luz solar. A $500\text{ }^\circ\text{C}$, los materiales presentan el 100% de la estructura cristalina anatasa, la cantidad ideal de dopante fue del 0,1% y los iones de tierras raras más activos fueron La y Ce en la fotodegradación solar diurón. La comparación entre ellos le proporciona una ventaja al Ce debido a que en estado oxidado manifiesta un invariable cambio de estado de oxidación de Ce^{3+} a Ce^{4+} , lo que incrementa significativamente la actividad. El aumento en la temperatura del tratamiento térmico para los materiales hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$ causó que se presentaran en los sólidos mezclas de fases cristalinas, mostrando un mejor desempeño fotocatalítico el catalizador dopado con Sm a 0.3%, el cual muestra proporción mayor de la fase anatasa en la mezcla, incluso mayor que la del P25. Los fotocatalizadores tratados a $500\text{ }^\circ\text{C}$ con mayor actividad en la degradación del diurón se seleccionaron para evaluar su fotoactividad solar con un segundo pesticida (metil paratión). En estas condiciones, se encontró una afinidad por los iones dopantes en Titania y los grupos funcionales de las moléculas contaminantes (fenilurea y tiofosfato). La fotodegradación solar de diurón fue más efectiva con La y Ce, mientras que para el metil paratión fue Eu en 0.3%. El incremento en la actividad fotocatalítica por parte de los dopantes en la Titania se atribuye principalmente a formación de vacancias de oxígenos y la generación de especies Ti^{3+} que en conjunto modifican estructural y electrónicamente al TiO_2 para tener una mejor respuesta espectral con la luz solar.

4.2 TiO₂-P25 impregnado con lantánidos. Uso del análisis multivariable (ANOVA) para comparar las fuentes de irradiación en la destrucción de diurón por fotocátalisis usando TiO₂-P25 impregnado con Sm³⁺, Eu³⁺ and Gd³⁺

4.2.1 Resumen

Iones Sm³⁺, Eu³⁺ and Gd³⁺ fueron depositados en la superficie del TiO₂-P25 utilizando el método de impregnación, los materiales fueron calcinados a 500°C con la finalidad de proporcionar estabilidad térmica y cristalina de las fases presentes. Una muestra de P25 puro se procesó en las mismas condiciones de síntesis para describir igualdad de condiciones en los experimentos. Los materiales se caracterizaron por fisisorción de N₂, difracción de rayos X y microscopio electrónico de barrido y espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa. Se observó mediante SEM que P25 tenía una superficie amorfa que formaba agregados irregulares y deformaciones en las que se insertaron los iones de lantánidos estudiados. Debido al tratamiento térmico, el P25 sufrió modificaciones que mostraron una mayor actividad fotocatalítica en la región visible, por la presencia de vacantes de oxígeno generadas por la eliminación de impurezas (C y Cl). Los análisis por XRD determinaron la distribución y el tamaño del cristal de las fases cristalinas presentadas en la P25 (anatasa y rutilo). Los iones lantánidos posiblemente demostraron un efecto de coalescencia superficial en la fase de rutilo de la P25. Se utilizó un diseño experimental completamente al azar para determinar la evaluación catalítica, y se demostró estadísticamente que la luz solar es la mejor condición para la degradación y mineralización del diurón. La comparación de tratamientos indicó una mejor opción: usar el catalizador con 0.3% en peso de Gd bajo la luz solar.

Palabras Claves: ANOVA; Fuente de Irradiación; Fotocátalisis; Diurón; TiO₂-P25

4.2.3 Introducción

En los últimos años, el consumo y uso del agua se ha incrementado dramáticamente especialmente para las aplicaciones agrícolas. Conjuntamente este fenómeno y la utilización excesiva de plaguicidas, la mayoría de los cuales son

químicos que son difíciles de eliminar y se vierten en el suelo y se drenan en los sistemas acuáticos, lo que dificulta la obtención de agua limpia. diurón es uno de los plaguicidas que causa esta problemática; se utiliza como un herbicida preemergente para controlar las malezas dicotiledóneas anuales de hoja ancha [14].

Este compuesto es tóxico para todos los seres vivos. Causa defectos de nacimiento, es carcinogénico y no puede eliminarse cuando se aplica en altas dosis en el suelo. Debido al uso excesivo y la baja volatilidad, tiene una biodegradación ambiental lenta de más de 300 días [15]. Este compuesto se encuentra a menudo en aguas superficiales y subterráneas [16, 17], y sus principales formas de transporte en el medio ambiente son a través de escorrentías urbanas y actividad agrícola. Otra fuente de contaminación proviene del lavado de los contenedores de este herbicida antes de su eliminación, y en estos casos la concentración de diurón excede la que se encuentra en los efluentes naturales. La Directiva Sanitaria del Agua de la Unión Europea considera su toxicidad como una prioridad y limita el uso de este pesticida como sustancia peligrosa [18, 19].

Debido a esta clasificación, se han realizado esfuerzos químicos [20], físicos [21] y biológicos [22] para eliminar este herbicida. Los métodos químicos son los más eficientes para eliminar este contaminante y, entre ellos, destacan los procesos de oxidación avanzada (POA). Estos procesos incluyen a la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 , que elimina de manera eficiente los contaminantes orgánicos persistentes (COP) oxidando estos compuestos a CO_2 sin producir compuestos secundarios de alta toxicidad [23]. Este proceso requiere el uso de un semiconductor, como el TiO_2 , para generar pares de orificios de electrones (e^- , h^+) capaces de producir radicales hidroxilos (OH^*) responsables de la oxidación catalítica de una amplia gama de COP. Desafortunadamente, el TiO_2 muestra una respuesta espectral solo con luz UV, tiene una eficiencia cuántica baja y una alta velocidad de recombinación de los pares e^-/h^+ , lo que inhibe su actividad fotocatalítica [24].

Reportes recientes se han dedicado al estudio, modificación y composición de la Titania, con el objetivo de obtener un fotocatalizador sólido que tenga una

respuesta espectral en la región ultravioleta y visible. Para lograr este fin, su estructura interna y externa ha sido modificada mediante la adición de impurezas metálicas y no metálicas en bajas concentraciones (dopaje). Recientemente, los iones de lantánidos han atraído la atención porque pueden aumentar las propiedades fisicoquímicas y fotocatalíticas del TiO_2 . Estos iones ofrecen ventajas en la absorción de luz correspondiente a la región visible; los estudios con estos metales se centran en sus propiedades luminiscentes cuando se alojan en matrices cristalinas. Estos iones también tienen la capacidad de formar complejos con varias bases de Lewis debido a la interacción de estos grupos funcionales con los orbitales *f*. Estos desempeñan un papel importante en el aumento de la actividad fotocatalítica de TiO_2 mediante la eliminación de contaminantes en su superficie [25]. Se ha reportado que la incorporación de iones trivalentes de lantánidos (La, Ce, Er, Pr, Gd, Nd y Sm) en la Titania utilizando el método sol-gel muestra un aumento en la actividad fotocatalítica de TiO_2 cuando se utiliza una cantidad del dopante en un rango entre 0.5%-1%. La adición de 1% en peso de Gd^{3+} ha mostrado una actividad mucho más alta que la del TiO_2 -P25 sin dopar [26]. Sin embargo, el método sol-gel no es la única manera de impregnar iones de tierras raras trivalentes en el TiO_2 . Los iones La^{3+} , Pr^{3+} y Nd^{3+} se han depositado sobre la superficie de Titania utilizando el método de impregnación variando la cantidad de metales dopantes en 0.3, 0.5, 0.8 y 1% en peso. En estas condiciones, a 0.5% en peso de La^{3+} mostró las mejores propiedades morfológicas y fotocatalíticas bajo la luz solar en la degradación del azul de metileno [27]. Por lo tanto, para este estudio, el TiO_2 -P25 fue dopado a 0.3% y 5% en peso con iones de Sm^{3+} , Eu^{3+} y Gd^{3+} por el método de impregnación para mejorar sus propiedades morfológicas y electrónicas. Los dopantes también se estudiaron en concentraciones más bajas para determinar si la actividad fotocatalítica de TiO_2 -P25 aún mejoraría, bajo las condiciones de irradiación solar.

4.2.4 Procedimiento de la Actividad Fotocatalítica

La determinación de la eficiencia catalítica en la fotodegradación y la fotomineralización del diurón se realizó en un medio acuoso a 40 mg/L (solubilidad

en agua). A esta concentración, el diurón mostró un pH de 5.5 y un contenido inicial del carbono orgánico total (COT) de 20.35 mg de C/L. En medio acuoso mostró una absorbancia máxima a 248 nm. Para todos los experimentos, se prepararon 5 L de diurón acuoso disolviéndolos en un recipiente protegido de la luz bajo agitación constante durante 72 horas a temperatura ambiente. Las reacciones se desarrollaron en un reactor fotocatalítico de borosilicato marca "Ace" que se habilitó con un sistema de recirculación de cuarzo para mantener una temperatura de reacción constante de 20 °C. Éste contiene un volumen total de 500 mL y cuenta con entradas laterales, a través del cual se suministró un flujo constante de 60 mL/s de O₂ atmosférico y una manguera de recolección para tomar muestras de reacción. La concentración del catalizador fue de 0.5 g/L, que alcanzó el equilibrio adsorción con la solución de diurón previamente a la reacción. El tiempo total de reacción fue de 300 minutos. Para las reacciones llevadas a cabo bajo la luz solar, el reactor se colocó en el techo del edificio del laboratorio a plena luz del día en un horario de 10:00 a.m. a 3:00 p.m. La intensidad de la luz solar se monitorizó durante las reacciones con un radiómetro NR-LITE Net y se midió a una intensidad de entre 2.7 y 3.0 Wcm⁻² con una sensibilidad de 10 μVW/m². Las reacciones bajo luz UV se realizaron en una cámara con ausencia de luz utilizando una lámpara de mercurio con una intensidad de 1,800 μW/cm y una fuente de luz UV de 254 nm. Para ambas condiciones de luz, la agitación, el flujo de O₂ atmosférico y la temperatura fueron constantes, y se tomaron muestras cada 60 minutos. El catalizador fue separado de la alícuota utilizando un filtro de membrana de 0.25 μm. El proceso de degradación se controló mediante espectroscopia UV-Vis tomando la medida de absorbancia máxima del diurón. La mineralización se determinó por la combustión catalítica total de materia orgánica a través de un analizador de carbono orgánico total Shimadzu Modelo TOC-VCSN.

Se desarrolló un diseño experimental completamente aleatorio (2 x 2 x 3) para determinar los factores que mayor efecto tienen en la eliminación fotocatalítica de diurón. Los factores establecidos fueron el tipo de iluminación (solar y UV), el tipo de metal impregnado en el P25 (Sm, Eu y Gd) y la concentración de metal impregnado (0.3% en peso y 0.5% en peso). Sin embargo, hubo dos tratamientos

adicionales en el diseño que se tomaron como testigos (solar y UV) y se mantuvieron en condiciones iguales de reacción durante los tratamientos. En total, 14 tratamientos se establecieron cada uno con tres réplicas lo que generó un total 42. La velocidad de oxidación y el porcentaje de mineralización se utilizaron como variables de respuesta monitoreando cada 60 minutos aproximadamente hasta completar el tiempo total de reacción.

Los datos generados a partir de estos experimentos se agruparon de acuerdo con la concentración inicial considerando las variables de respuesta. Estos 252 puntos de datos se compararon a través de las líneas de regresión para cada tratamiento. Usando la variable de respuesta porcentaje de oxidación, se determinó la constante de velocidad de reacción " k " para cada tratamiento, mientras que una pseudo-constante se determinó utilizando el porcentaje mineralización para establecer las condiciones de cada tratamiento en las cuales se llevó a cabo de manera más eficiente el proceso de eliminación del diurón.

4.2.5 Caracterizaciones

Se sabe que el TiO_2 -P25 no tiene una estructura porosa cuando se compara con el TiO_2 en su fase anatasa al 100% o con otros óxidos metálicos semiconductores [28]. Las imágenes obtenidas por SEM mostraron que el TiO_2 -P25 tiene una superficie amorfa con agregados irregulares que forman imperfecciones en la superficie P25 donde se depositaron los iones lantánidos. La Figura 14 muestra las imágenes de TiO_2 -P25 calcinadas a 500 °C (a) y TiO_2 -P25 sin tratamiento térmico (b). Ambas imágenes no revelan formas o patrones uniformes para el TiO_2 -P25, solo superficies sinuosas con irregularidades que tienen un área específica cercana a la reportada en la literatura. La imagen de la muestra tratada a 500 °C presenta una superficie menos amorfa que la imagen presentada en la subsección b). La Tabla 2 describe los resultados de las caracterizaciones realizadas sobre los catalizadores. El área específica del P25 aumentó debido a la presencia de 0.3% en peso de Gd^{3+} y se incrementó ligeramente con 0.5% en peso de Sm^{3+} debido a la alta dispersión de metal que generó mayores deformaciones.

Sin embargo, otros iones impregnados mostraron valores más cercanos a los reportados por el fabricante del P25 [29].

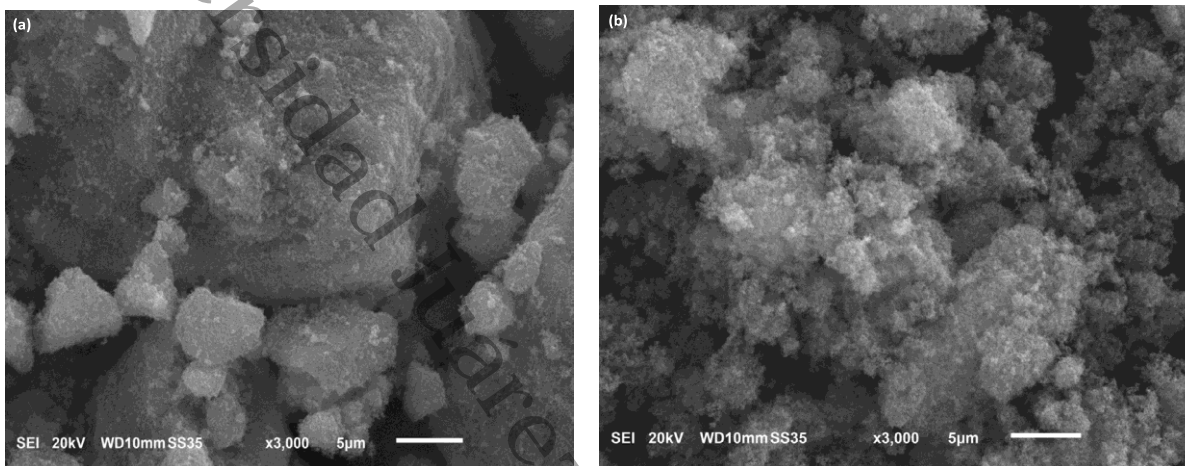


Figura 14. Imágenes obtenidas por SEM para el TiO_2 -P25: a) con tratamiento térmico y b) sin tratamiento térmico.

El análisis por XRD mostró similitud entre las muestras. Se observó que todos los fotocatalizadores mantienen mezclas de fases cristalinas (anatasa y rutilo) y los iones impregnados no mostraron ninguna señal característica como se puede apreciar en la Figura 15, debido a la pequeña cantidad de metal impregnado; lo cual ha sido reportado previamente al dopar el P25 con iones de lantánidos [30]. La distribución de las fases cristalinas que se muestra en la Tabla 2 se modificó debido al tratamiento térmico que sufrieron los fotocatalizadores. Al igual que las impurezas se agregaron y su concentración aumentó, el TiO_2 -P25 obtuvo una distribución igual a la descrita previamente [29].

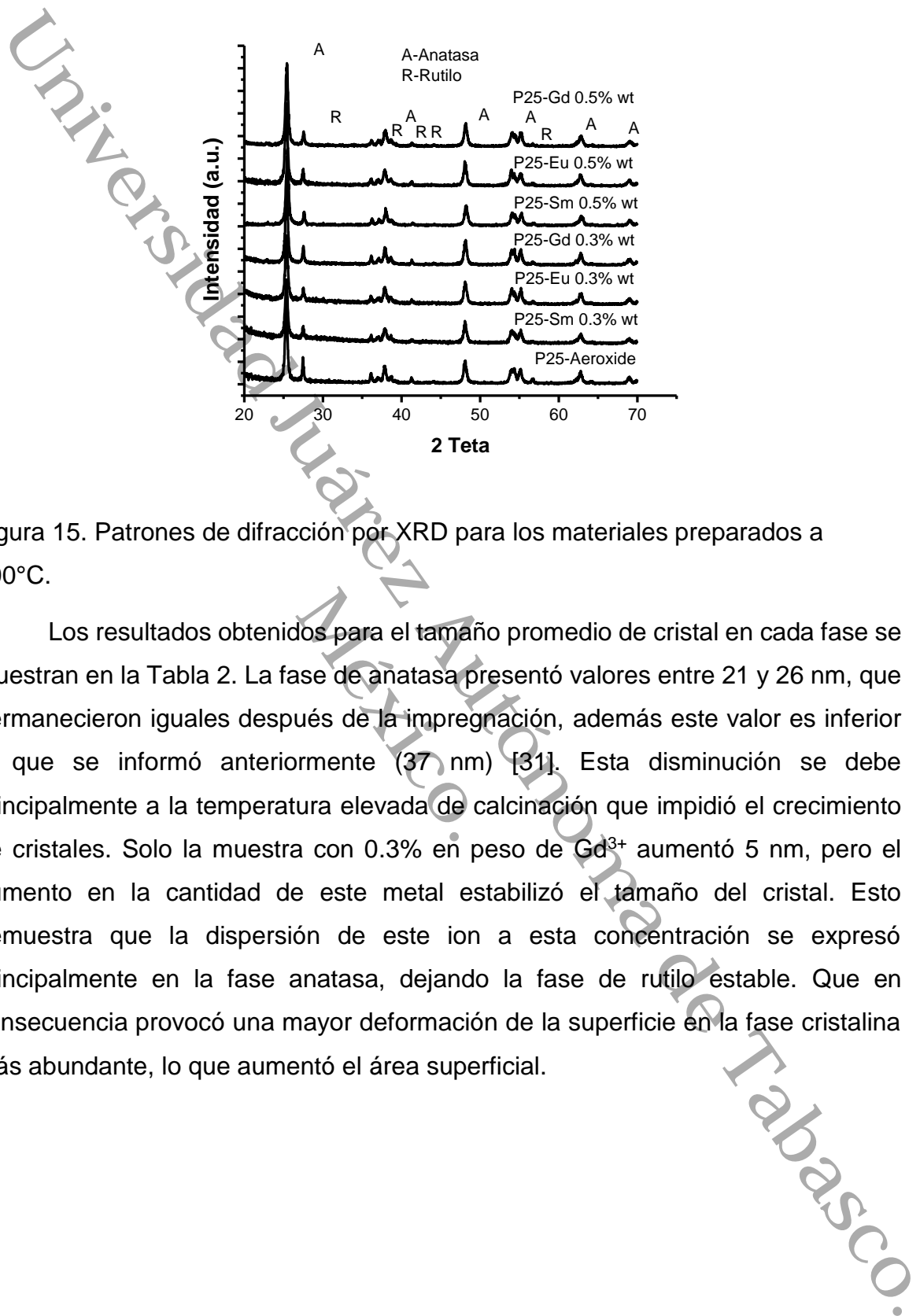


Figura 15. Patrones de difracción por XRD para los materiales preparados a 500°C.

Los resultados obtenidos para el tamaño promedio de cristal en cada fase se muestran en la Tabla 2. La fase de anatasa presentó valores entre 21 y 26 nm, que permanecieron iguales después de la impregnación, además este valor es inferior al que se informó anteriormente (37 nm) [31]. Esta disminución se debe principalmente a la temperatura elevada de calcinación que impidió el crecimiento de cristales. Solo la muestra con 0.3% en peso de Gd^{3+} aumentó 5 nm, pero el aumento en la cantidad de este metal estabilizó el tamaño del cristal. Esto demuestra que la dispersión de este ion a esta concentración se expresó principalmente en la fase anatasa, dejando la fase de rutilo estable. Que en consecuencia provocó una mayor deformación de la superficie en la fase cristalina más abundante, lo que aumentó el área superficial.

Tabla 2. Resultados de las técnicas de caracterización aplicadas a los catalizadores: fisisorción de N₂ mediante el método BET, XRD y espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa.

Muestra calcinada a 500 °C	Área Específica (BET) m ² /g	Tamaño promedio de cristal para cada fase (nm)		Distribución porcentual de la mezcla de fases (%)		Energía de Banda Prohibida (eV)
		Anatasa	Rutilo	Anatasa	Rutilo	
TiO ₂ -P25	53.17	21.71	85.49	71	29	2.71
P25/Sm 0.3% peso	52.49	21.71	85.49	74	26	2.77
P25/Eu 0.3% peso	52.63	21.71	68.40	76	24	2.71
P25/Gd 0.3% peso	69.49	26.06	85.49	78	22	2.77
P25/Sm 0.5% peso	55.23	21.71	68.40	81	19	2.72
P25/Eu 0.5% peso	51.34	21.71	68.40	80	20	2.74
P25/Gd 0.5% peso	49.98	21.71	68.40	81	19	2.72

El tamaño de cristal para la fase de rutilo calculado fue aproximadamente de 35 nm, lo cual es similar a lo antes reportado al dopar el P25 con Pt [32], Ag [33], La, Ce, Y, Pr y Sm [30], y además el aumento en la concentración de estos dopantes estabilizaron los tamaños de cristal para ambas fases. En este estudio, el tamaño del cristal para la fase de rutilo posiblemente fue mayor debido a las vacantes de oxígeno y al reordenamiento causado por el tratamiento térmico utilizado para eliminar las impurezas de P25. Sin embargo, el aumento de la concentración de iones de lantánidos en los cristales de rutilo disminuyó 17 nm, lo que indica que los enlaces Ti-OM (M = Sm, Eu y Gd) en la superficie P25 formada por coalescencia durante el tratamiento térmico fueron selectivos para la fase de rutilo (para pocas muestras), probablemente debido a la estabilidad que tiene esta fase en relación con la fase anatasa. Se observó que el 0.3% en peso de Gd³⁺ no cambió el tamaño del cristal de rutilo, debido a la selectividad que tiene el metal para la fase anatasa.

Los espectros de reflectancia difusa se muestran en la Figura 14. Se observó que la banda de absorción del P25 está desplazada a longitudes de onda más largas (> 400 nm) correspondientes a la luz visible. Aunque los catalizadores mostraron

una coloración blanca, esta absorción se debe a la transición electrónica que el orbital $2p$ del Oxígeno experimenta al orbital $3d$ del Titanio, de acuerdo con la teoría del "campo del ligando", la cual describe como la transición de T_{1g} a ${}^2T_{2g}$. Los espectros obtenidos de todas las muestras fueron similares entre sí, pero diferentes del espectro del P25 que no se sometió a un tratamiento térmico (WHT). Este desplazamiento de las bandas de absorción se atribuye a la temperatura ($500\text{ }^\circ\text{C}$) a la que se trataron las muestras. Se han reportado un aumento en la capacidad de absorción de la Titania hacia la región visible causada por la presencia de N como impureza después de someterlo a tratamientos térmicos más altos. Este aumento se atribuye a las vacantes de oxígeno generadas por la eliminación de impurezas y N a altas temperaturas [34].

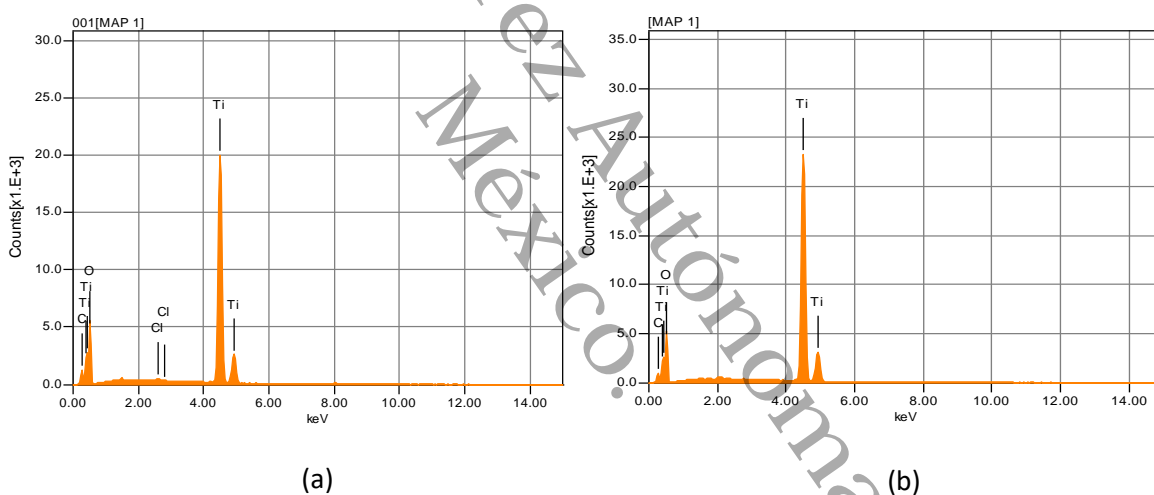


Figura 16. Espectros EDS del TiO_2 -P25: a) sin tratamiento térmico b) con tratamiento térmico.

Basado en lo anterior, y con el conocimiento de que P25 contiene impurezas tales como N, H, C, S y Cl [29], puede suponerse que al someter los fotocatalizadores a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ se eliminarían las impurezas del P25 y consecuencia aumentarían las vacancias de oxígeno, que son responsables de incrementar la absorción del P25 a longitudes de onda correspondientes al visible. Este hecho se corroboró con el análisis elemental y cuantitativo que se le realizó a una muestra por medio de EDS a través de Microscopia Electrónica de Barrido,

como se aprecia en la Tabla 3. La Figura 16 muestra los espectros EDS del TiO₂-P25 sin tratamiento térmico (a) y con tratamiento térmico a 500 ° C (b). Se encontró que el TiO₂-P25 no tratado inicialmente contiene un 6.27% en peso de C y un 0.29% en peso de Cl, lo que coincide con lo informado anteriormente [29]. Al someter P25 a tratamiento térmico, la cantidad de C disminuyó a 4.44% en peso y el Cl ya no fue detectado por esta técnica (ver Tabla 3). Por lo tanto, se confirmó que la disminución y desaparición de algunas impurezas, como el C y el Cl en el TiO₂-P25 forman vacancias de oxígeno, lo que aumenta la absorción de P25 en la región visible.

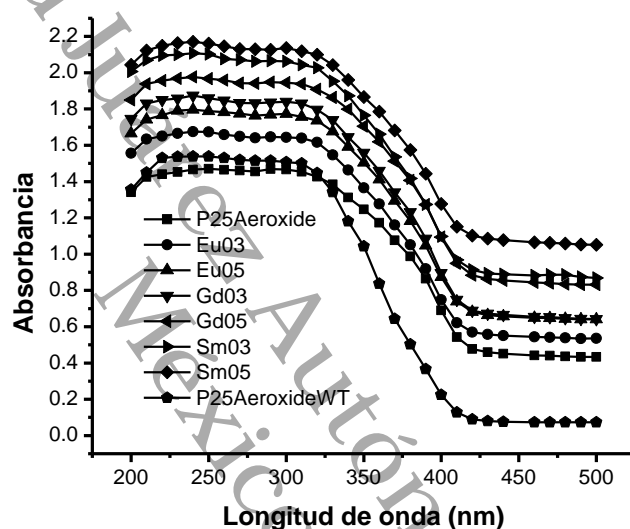


Figura 17. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores dopados y TiO₂-P25 sin tratamiento térmico (WHT).

Los valores de la energía de banda prohibida (E_g) para cada material se describen en la Tabla 2, se puede observar que los materiales tratados a las mismas condiciones tienen un valor cercano a los 2.7 eV, mientras que una muestra de TiO₂-P25 sin tratar térmicamente obtuvo un valor de 3.01 eV (Figura 17), lo cual coincide con lo reportado en la bibliografía. Las condiciones bajo las cuales se sintetizaron los catalizadores disminuyeron el intervalo de banda del P25, pero la inserción del lantánido no tuvo efecto en el E_g . Además, se ha descrito antes de que la incorporación de La, Ce, Y, Pr y Sm en la superficie de P25 no disminuye este parámetro, aunque la actividad fotocatalítica aumenta notablemente [30]. Efecto

contrario se ha encontrado para el TiO₂ dopado y sintetizado a través del método Sol-Gel, ya que, bajo estas condiciones de síntesis, la presencia de lantánidos como dopantes causa una disminución de la E_g en comparación con el TiO₂ puro [35].

Tabla 3. Los resultados del análisis cuantitativo por EDS realizados en el TiO₂-P25 sin tratamiento térmico y en el TiO₂-P25 calcinado a 500 °C.

TiO ₂ -P25 sin tratamiento térmico			TiO ₂ -P25 calcinado a 500 °C		
Elemento	% peso	% mol	Elemento	% peso	% mol
Carbono	6.27	12.25	Carbono	4.44	9.19
Oxígeno	42.88	62.82	Oxígeno	39.88	61.93
Cloro	0.29	0.19	Cloro	0	0
Titanio	50.56	27.74	Titanio	55.58	28.88

4.2.6 Evaluación fotocatalítica. Efectos de las variables en la degradación fotocatalítica

La Tabla 4 muestra los factores incluidos en el diseño experimental con sus respectivos niveles, así como los tratamientos obtenidos para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales. Los datos generados satisfacen los principios de independencia, normalidad y homoscedasticidad. Para establecer diferencias estadísticamente significativas entre los tratamientos contrastados, se utilizó un Análisis de Varianza (ANOVA) multifactorial, seguido de una prueba de contraste múltiples de Scheffé. Las pruebas estadísticas se realizaron utilizando el programa STATGRAPHICS CENTURION 16.1.15.

Tabla 4. El diseño experimental utilizado para evaluar la actividad fotocatalítica de los catalizadores sintetizados.

Factor A: Tipo de luz	Factor B: Concentración del metal impregnado	Factor C: Metal impregnado	Constante cinética "k" minutos ⁻¹	Tiempo de vida media "t _{1/2} " minutos	Pseudo-constante de mineralización minutos ⁻¹	Tratamientos
UV light ($\lambda=254$ nm)	0.3% wt	Sm	0.00909	76.28	0.2376	1
		Eu	0.00956	72.50	0.2443	2
		Gd	0.00848	81.78	0.2021	3
	0.5% wt	Sm	0.00926	74.86	0.2666	4
		Eu	0.01056	65.66	0.2730	5
		Gd	0.00912	76.00	0.2225	6
Solar light ($\lambda>400$ nm)	0.3% wt	Sm	0.01331	52.10	0.3116	7
		Eu	0.01246	55.61	0.3210	8
		Gd	0.01305	53.14	0.3322	9
	0.5% wt	Sm	0.01327	52.23	0.3253	10
		Eu	0.01360	50.95	0.3258	11
		Gd	0.01494	46.40	0.2374	12
Testigo	TiO₂-P25 UV		0.00966	71.79	0.0984	13
Testigo	TiO₂-P25 Solar		0.01191	58.18	0.3013	14

En la evaluación catalítica se reveló que la solución acuosa de diuron mantenía un equilibrio de absorción física con los catalizadores, por lo cual previo a las reacciones se dejó en contacto bajo las condiciones de reacción, pero con ausencia de luz este equilibrio de adsorción durante 30 minutos. Al final de las reacciones se recuperó el catalizador y se analizó por FTIR para demostrar que no habían absorción por parte de los catalizadores sino una completa transformación a otros compuestos químicos, este estudio reveló que en la superficie de los materiales se habían depositado grupos hidróxilos correspondientes al medio de la reacción a la cual estuvieron expuestos, y que los materiales no sufrían

envenenamiento u obstrucciones por grupos funcionales adheridos al sólido y en consecuencia podrían mantenerse activos y reutilizarse.

El análisis estadístico indicó que sólo el tipo de iluminación causó un efecto estadísticamente significativo tanto para la oxidación como para la mineralización de diurón (ANOVA multifactorial; $P < 0.01$). Se observó que las reacciones llevadas a cabo con iluminación solar mostraron una oxidación mejorada (96.97 ± 1.36), aunque solo hay una ligera diferencia (3.36%) en comparación con las reacciones evaluadas por luz UV (93.62 ± 1.88). La diferencia de efectividad en las reacciones sólo considerando el tipo de luz para la mineralización de diurón fue mayor al 12.55%. Por lo tanto, la luz solar fue la mejor opción para la eficiencia catalítica en reacciones fotocatalíticas. Estos datos confirmaron los resultados obtenidos por espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa, en los cuales se describían que los materiales impregnados con lantánidos eran más activos a longitudes de onda superiores a 400 nm.

Las constantes de velocidad "k" para cada tratamiento en el diseño experimental se presentan en la Tabla 4. La Figura 18 presenta las comparaciones entre las líneas de regresión de cada tratamiento considerando las variaciones en la concentración de diurón con respecto a tiempo. Todos los tratamientos comienzan desde el mismo punto de origen, como se estableció en el análisis estadístico, en el que todos los tratamientos tienen la misma intersección porque cada unidad experimental comenzó a partir de una concentración inicial de 40 mg/L. Se encontró que varios de los tratamientos tienen diferencias estadísticamente significativas ($P < 0.01$), pero algunos tratamientos (T13, T2, T3, T4 y T6) se comportan de manera similar ($P > 0.05$). Los tratamientos se ajustaron a la ecuación 29, que muestra el modelo de regresión lineal utilizado:

$$\ln \frac{C_0}{C} = 0.2680 + 0.0091 * \text{Reaction Time} \quad (29)$$

Este modelo ajustado explicó el 93.26% de la variabilidad de $\ln \frac{C_0}{C}$, con un error estándar estimado de 0.34. El valor correspondiente a la pendiente de este modelo nos mostró el valor de "k" para cada tratamiento, y la pendiente de cada

tratamiento varió de acuerdo con el valor de probabilidad encontrado. El valor de "k" se usó para determinar la vida media ($t_{1/2}$) para cada tratamiento como se observa en la Tabla 4.

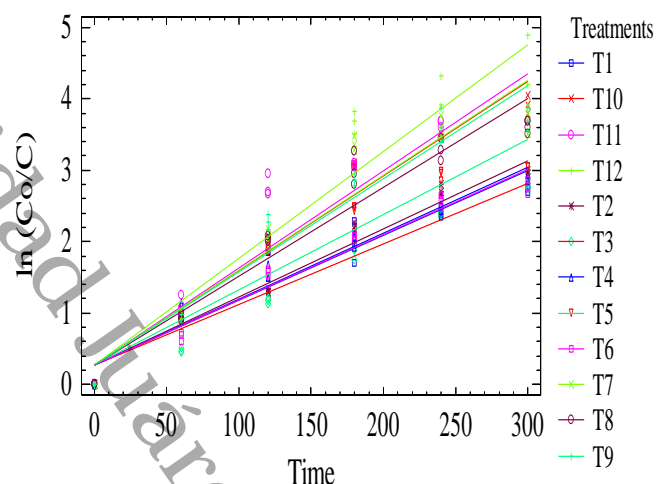


Figura 18. Contraste de Líneas de regresión para la oxidación con diurón de cada tratamiento planteado en un diseño experimental con diferentes tiempos de reacción.

Los tratamientos realizados bajo la luz solar mostraron una mayor actividad fotocatalítica cuando están presentes los metales dopantes en el P25, mientras que, en algunos casos, los tratamientos con luz UV tuvieron el efecto opuesto. La adición de impurezas metálicas en el TiO_2 -P25 aumenta la actividad fotocatalítica del TiO_2 -P25 porque generan mayores portadores de carga (e^- y h^+). El tratamiento 12 (T12) fue el más activo, por lo tanto, presentó un $t_{1/2}$ más bajo. Un caso similar reportado por Katsumata *et al.* [32] para la eliminación del mismo contaminante involucrado la inserción de ion Pt en el P25. Estos resultados revelan que la mejora de la actividad fotocatalítica se debe principalmente a que el Pt impregnado induce una separación eficiente de pares electrón-hueco fotogenerados, lo que inhibe su recombinación. En nuestro caso, los iones trivalentes de Sm, Eu y Gd generaron el mismo efecto porque la temperatura a la que fueron tratados produjo un efecto de coalescencia en la superficie de P25, generando un desequilibrio de carga superficial que aumentó los portadores de carga. De acuerdo con la teoría de los semiconductores, los iones insertados en este estudio produjeron un desequilibrio de cargas,

generando un semiconductor intrínseco tipo "p", que causó un exceso de portadores de carga positiva (h^+) en la partícula de TiO_2 -P25. Cuando los electrones se activan mediante fotones de luz con un λ superior a los 400 nm, se transfieren a la banda de conducción de los iones insertados dentro de P25 y se atrapan allí. Según los estudios planteados por Saktiaviel *et al.* [36], esta captura es lo que retrasa el proceso de recombinación $e^- h^+$ y permite la separación eficiente de las cargas. Debido a esto, los electrones están disponibles para reducir el O_2 presente en la reacción, y hay un exceso de h^+ disponible para generar y aumentar los radicales OH^* responsables de oxidar la molécula contaminante.

La tasa de la pseudo-constante de velocidad para la mineralización de diurón se realizó utilizando la misma comparación de líneas de regresión, que se muestra en la Figura 19. Existen diferencias estadísticamente significativas ($P < 0.01$) entre los tratamientos comparados. Los tratamientos T2, T3, T4, T5, T6 y T12 se comportaron de manera similar ($P > 0.05$), por lo que, en las condiciones establecidas por estos tratamientos, se obtienen efectos similares. La ecuación 2 es el modelo lineal que se utilizó para comparar tratamientos:

$$\text{Mineralization \%} = 10.7091 + 0.2376 * \text{Time Reaction} \quad (2)$$

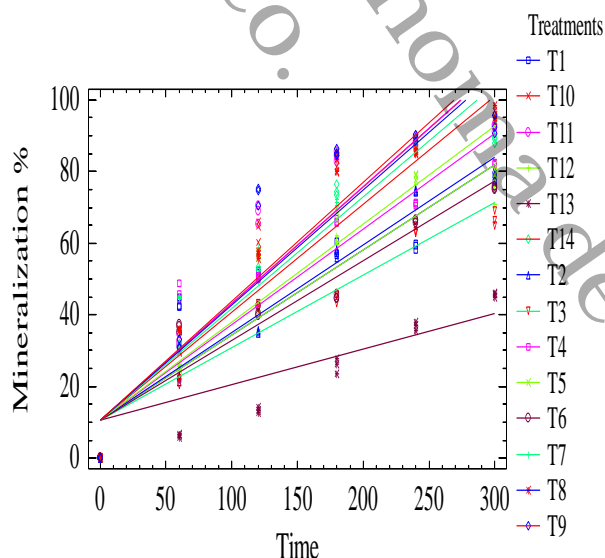


Figura 19. Contraste de líneas de regresión para la mineralización de diurón en cada tratamiento planteado en un diseño experimental con diferentes tiempos de reacción.

El modelo anterior explica el 90.47% de la variabilidad de los datos de porcentaje de mineralización, con un error estándar estimado de 9.82. Los valores más altos de las pendientes mostraron un comportamiento favorable para cada mineralización del tratamiento (pseudo-constante). El T9 tuvo el valor más alto, lo que indica que, bajo las condiciones de este tratamiento, la mineralización de diurón se desarrolló de una manera más eficiente. Estos resultados se muestran en la Tabla 4. Con ambas fuentes de luz, hubo más actividad con catalizadores que en los experimentos de control, excepto en el T12. Este tratamiento reflejó la mejor cinética de reacción para la oxidación del diurón, pero su mineralización fue menor que en T14. Sin embargo, se observó que la mineralización entre T9 y T12 disminuyó debido al aumento en la concentración de Gd^{3+} en el P25. Esto indicó que el 0.3% en peso de Gd^{3+} es la concentración óptima para este metal. Este valor es muy cercano al reportado por Peng *et al.* [37], quien determinó que el 0.35% en peso de Gd tiene la mayor actividad fotocatalítica como dopante en el TiO_2 . Describieron que una parte del Gd se incorporó a la red cristalina de la anatasa porque se cambiaron los parámetros de la red, y el resto se distribuyó de forma superficial en forma de agregados o nanopartículas de gadolinio. Esta distribución superficial ocurre también en este estudio, debido al método de preparación utilizado. El aumento de agregados superficiales en el P25 actúa como centros de recombinación para portadores de carga fotogenerados. Debido a esto, la actividad fotocatalítica disminuyó cuando la concentración de Gd aumentó. Akpan y Hameed [38]; han descrito que los agregados metálicos como dopantes en TiO_2 , explican que el incremento en la concentración de estos metales aumenta la densidad de electrones alrededor del núcleo, dando como resultado la repulsión de electrones adicionales que se introducen. La concentración de estos electrones alrededor del núcleo proporciona protección adicional y algunas fuerzas repulsivas con el Ti, lo cual no realiza una buena interacción. Suponemos que esto explica la reducción de la actividad fotocatalítica de P25 cuando aumenta la concentración de Gd.

Sin embargo, aumentar la concentración de Sm^{3+} y Eu^{3+} en el TiO_2 -P25 causó un aumento en la actividad fotocatalítica, aunque existe una concentración máxima después de la cual se producirán los mismos resultados que para Gd. Este

resultado reveló que el P25 podría retener una mayor concentración de estos metales para manifestar una alta fotoactividad. Las principales razones por las que la actividad fotocatalítica de TiO_2 -P25 aumenta cuando se impregna con Sm, Eu y Gd son que estos iones lantánidos pueden generar una gran cantidad de portadores de carga y tienen la capacidad de formar complejos con compuestos dadores de electrones, debido a la interacción entre sus orbitales "f" y los grupos funcionales de los compuestos donadores de electrones [39].

4.2.7 Argumento

Los fotocatalizadores utilizados en este estudio se sometieron a un tratamiento térmico que eliminó algunas impurezas, tales como C y Cl, generadas en el proceso de fabricación del P25. Esto generó vacancias de oxígeno que alteraron la distribución de las fases cristalinas, el comportamiento electrónico y fotocatalítico. Esto disminuyó la E_g , permitiéndole tener una mayor fotoactividad en la región visible. Se demostró estadísticamente que el método de iluminación tiene el mayor efecto sobre el proceso fotocatalítico, y se determinó que la luz solar tiene un mejor rendimiento. Esto fue corroborado por los valores obtenidos de las E_g de los catalizadores, que corresponden a λ de la región visible. La impregnación de los iones Sm^{3+} , Eu^{3+} y Gd^{3+} en el TiO_2 -P25 incrementó la actividad fotocatalítica, debido a la generación excesiva de portadores de carga, así como de la formación de complejos con el diurón, con los orbitales f de los lantánidos. Las condiciones del experimento T9 fueron las más eficientes para eliminar el diurón en medio acuoso. Este tratamiento determinó la cantidad óptima de Gd^{3+} como dopante necesario para aumentar la actividad del P25. La gran contribución de este estudio fue demostrar la actividad de los fotocatalizadores utilizando el inagotable recurso de la luz solar, que reduce los costos incurridos al proporcionar luz a partir de una fuente artificial en el proceso fotocatalítico.

La evaluación de los fotocatalizadores sólidos preparados a partir de Titania dopada con lantánidos por el método sol-gel, demostró que el Ce y el La a concentraciones de 0.1 % y 0.3% manifestaban el mejor rendimiento fotocatalítico bajo luz solar, debido a la capacidad que tiene el Ce para cambiar en diferentes estados de oxidación de Ce^{3+} a Ce^{4+} , de manera invariable esto le proporciona una ventaja por encima de las cualidades del La, por lo cual el Ce fue elegido como dopante en la síntesis de películas delgadas de TiO_2 dopado sobre placas de vidrio.

4.3 Películas delgadas de TiO_2 y TiO_2 dopado con Ce para fotocátalisis heterogénea solar

Para satisfacer el cuarto objetivo específico de esta investigación (elegir al mejor lantánido dopante del TiO_2 para sintetizar, caracterizar y evaluar películas delgadas de Titania dopada en fotocátalisis solar) se procedió a elegir al Ce como el lantánido que mejor comportamiento fotocatalítico tiene para la síntesis, caracterización y evaluación de películas delgadas sobre vidrio en fotocátalisis heterogénea sola, con la finalidad de producir un material fotoactivo en la luz visible que pueda fácilmente separarse del medio de reacción y utilizarse consecutivamente en varios ciclos de reuso.

4.3.1 Resumen

Se presenta la síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica solar de películas delgadas de TiO_2 y TiO_2 dopado con Ce a diferentes concentraciones, para su aplicación en la degradación de metil paratión (50 ppm) y diurón (40 ppm). Debido a la presencia del dopante en las películas delgadas, la actividad fotocatalítica bajo luz solar se ve favorecida considerablemente. La cantidad de Ce como dopante en las películas fue de 0.3, 0.5, 1, 3 y 5 % en peso, respectivamente. Para su fabricación se utilizó el proceso "spin coating", empleando una mezcla de butóxido de titanio con n-butanol y nitrato de Ce hexahidratado, lo cual se agitó hasta formar una solución homogénea, que se usó para fijar películas delgadas esta solución sobre cubreobjetos de vidrio debido a la fuerza centrífuga que se genera en el proceso. Se estableció que el número óptimo de capas es 2, las películas

fueron estabilizadas térmicamente hasta 500 °C, para obtener la fase anatasa. Se caracterizaron por Microscopía de Fuerza Atómica, Perfilometría y Espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa. Los resultados de las caracterizaciones se relacionaron con la actividad fotocatalítica de las películas delgadas en la degradación solar de plaguicidas. Se determinó que la concentración de Ce como dopante más activa fue a 0.3% cuando se utilizó una capa y 5% en peso para dos capas en la fotodegradación solar de ambos plaguicidas.

4.3.2 Caracterizaciones

La topografía de las películas delgadas se analizó por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). La muestra de TiO₂-Ce a 0.3 % con una sola capa se describe con esta técnica en la Figura 1 a), revela una superficie muy rugosa en forma de canales con espesor aproximado de 138.5 nm; mientras la película TiO₂-Ce a 5% con una sola capa (Figura 20 b) muestra un espesor mayor aumentando a 228.8 nm, debido al incremento en el contenido de Ce. Para este material se observa una superficie más lisa con pocas zonas de rugosidad, debido a la formación de gránulos que no se encuentran distribuidos de manera uniforme. Reportes previos revelan que las películas delgadas con mayor grosor y menos rugosidad manifiestan un mayor contacto con el contaminante a degradar incrementando su actividad fotocatalítica [40].

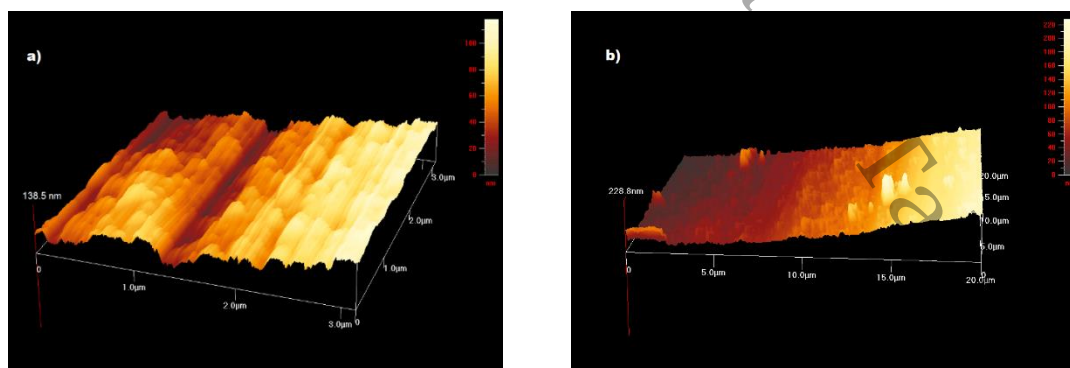


Figura 20. Micrografía AFM en tres dimensiones de las películas delgadas con una capa: a) TiO₂-Ce 0.3% 3 x 3 μm y b) TiO₂-Ce 5% 20 x 20 μm.

Al depositar una segunda capa, se observa que la distribución de las partículas en la película se vuelve uniforme, tal y como se aprecia en la Figura 21 a) para la muestra $\text{TiO}_2\text{-Ce } 0.5\% \text{ 2c}$, en donde se visualiza la formación de finos aglomerados alargados, poca rugosidad y una gran grieta en forma fosa, lo cual es característico de zonas de crecimiento cristalino. No obstante, con la película $\text{TiO}_2\text{-Ce } 5\% \text{ 2c}$ (Figura 21 b), presenta una superficie ligeramente rugosa, formando aglomerados más largos. El espesor para estas muestras fue de 132.3 y 182.3 nm, respectivamente. Cabe destacar que el espesor de las películas disminuye al incrementar el número de capas, contrario a lo esperado, ya que en investigaciones previas con el sistema $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ utilizando el proceso “spin coating”, se describe un aumento en el grosor de las películas que depende directamente de las capas de CeO_2 que se insertan [41], este efecto es muy interesante debido a que la inserción del Ce no se da desde el inicio en el proceso, sino que, primero se forma la película delgada de TiO_2 y luego se añaden capas de CeO_2 sucesivamente y bajo estas condiciones si es posible que se incremente el grosor directamente proporcional con el contenido de Ce, pero en nuestro caso sucede lo contrario, debido a que el Ce se inserta desde la formación de la película delgada de TiO_2 , y este efecto opuesto se atribuye principalmente al reordenamiento estructural que se manifiesta en las muestras a la hora del tratamiento térmico final (500°C) al cual fueron sometidas.

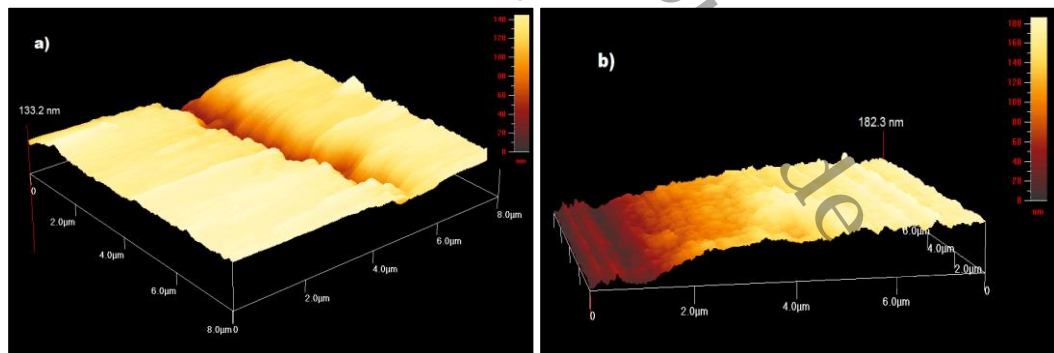


Figura 21. Micrografía AFM en tres dimensiones de las películas delgadas con dos capas: a) $\text{TiO}_2\text{-Ce } 0.5\% \text{ 8 x 8 } \mu\text{m}$ y b) $\text{TiO}_2\text{-Ce } 5\% \text{ 8 x 8 } \mu\text{m}$.

Lewkowicz *et al*, describieron el efecto de las diferentes temperaturas de tratamiento térmico en las películas delgadas de TiO_2 utilizando el proceso spin coating, ellos describen que a 450°C se induce el crecimiento de granos en las

muestras y esto aumenta en las grietas superficiales de las películas delgadas y son centros naturales de cristalización, sin embargo, al incrementar la temperatura hasta 700 °C, se conduce a la formación de una capa policristalina homogénea. La cristalización efectuada a 900 °C produce un crecimiento en los tamaños de partículas cristalinas, lo que en consecuencia aumenta la rugosidad [42]. Por lo anterior en este estudio al incorporar el Ce como dopante de manera inicial en la síntesis de las películas delgadas, inhibe ese crecimiento cristalino en la Titania por efecto de la temperatura, impidiendo el crecimiento de la película y de su rugosidad al aumentar las capas, por lo que, al incrementar la concentración de Ce, se ve favorecida una superficie menos rugosa por el impedimento en el crecimiento de cristales de TiO₂ debido a la mayor presencia del Ce. Este mismo efecto ha sido reportado para el TiO₂ en forma de polvos, ya que al analizar el tamaño promedio de cristal conforme aumenta el contenido de Ce se observa una reducción en los valores de este parámetro, específicamente cuando se utilizan concentraciones bajas de Ce en el orden de 0.2 a 2 % en peso [43].

Algunos de los gráficos que describen el efecto del espesor por perfilometría en las películas delgadas para una capa se muestran en la Figura 22. En el inciso a) se muestra el perfil de variación en el espesor para la película de TiO₂-Ce 1% y en el inciso b) para la película TiO₂-Ce 5%. Podemos observar que al incrementar la cantidad de Ce en una sola capa el espesor de esta también se favorece, debido al mayor contenido de Ce, pero la rugosidad disminuye, lo cual corrobora lo discutido en los resultados de la Microscopia por Fuerza Atómica, que la mayor presencia de Ce inhibe el crecimiento de los cristales de TiO₂, lo que reduce la rugosidad.

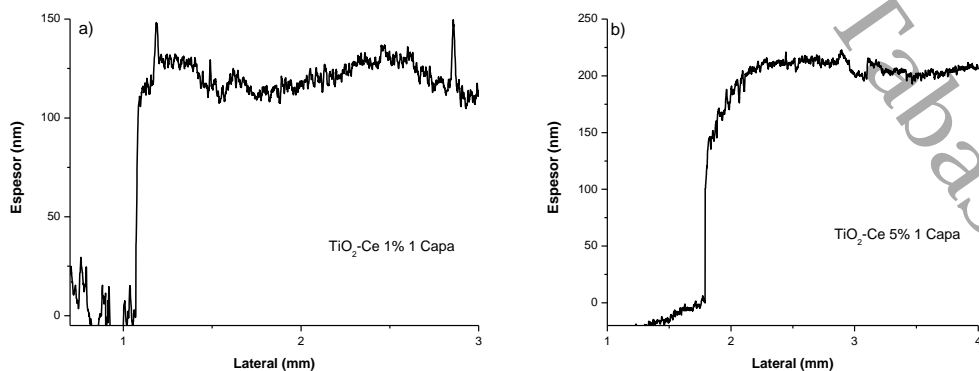


Figura 22. Perfiles de las películas delgadas a) $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ 1% 1c b) $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ 5% 1c.

Sin embargo, al incrementar el número de capas en las películas delgadas de Titania dopada con Ce, los resultados por perfilometría indican la formación de aglomerados finos de poco tamaño, debido a la mínima variación en el espesor de las muestras conforme se realiza el barrido del análisis, esto se puede observar en la Figura 23. En el inciso a) se describe el perfil de la muestra $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ 0.3% con un espesor similar a las muestras con una capa, pero al incrementar el contenido de Ce el espesor disminuye por la inhibición en el crecimiento de cristales de la Titania debido a la mayor presencia del Ce (inciso b). Aquí se observa que la poca rugosidad en las muestras con dos capas no se modifica considerablemente por el efecto de la concentración del Ce.

Los resultados de la variación en el espesor por perfilometría coinciden con el espesor promedio calculado por espectroscopia UV-Vis, los cuales se presentan en la Tabla 5.

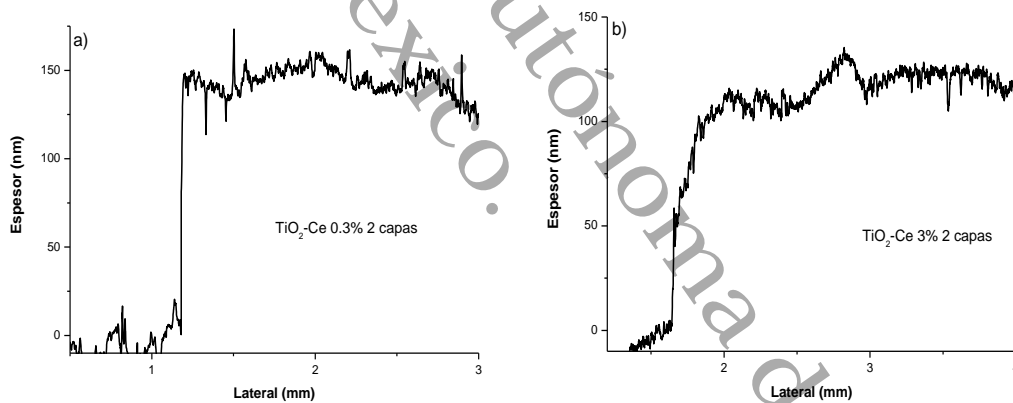


Figura 23. Perfiles de las películas delgadas con dos capas a) $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ 0.3% y, b) $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ 3%.

Por Espectroscopia UV-Vis se determinó la transmitancia haciendo un barrido de 800 a 200 nm en las películas delgadas dopadas y no dopadas para determinar el espesor promedio de las mismas. En la Figura 24.a) se muestran los espectros correspondientes a las muestras con un contenido variado de Ce y una sola capa. Claramente, se puede apreciar la formación de una banda que se eleva

en la región de los 325 nm en todas las muestras con un porcentaje de transmitancia por encima del 80%. En la película delgada con mayor contenido de dopante $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ 5%, en la región de los 589 nm se muestra la señal de máxima transmitancia, mientras que para la película de TiO_2 sin dopar esta señal se percibe a los 513 nm.

Este mismo comportamiento se repite en la Figura 24.b), con las películas que contienen dos capas. Aquí, la muestra $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ 5% manifestó la máxima señal a los 543 nm.

Se aprecia una relación inversamente proporcional entre el ancho de los picos de las bandas de transmisión emitidas por las películas y el espesor de las películas, ya que entre más ancho es la amplitud del pico, más delgada es la película.

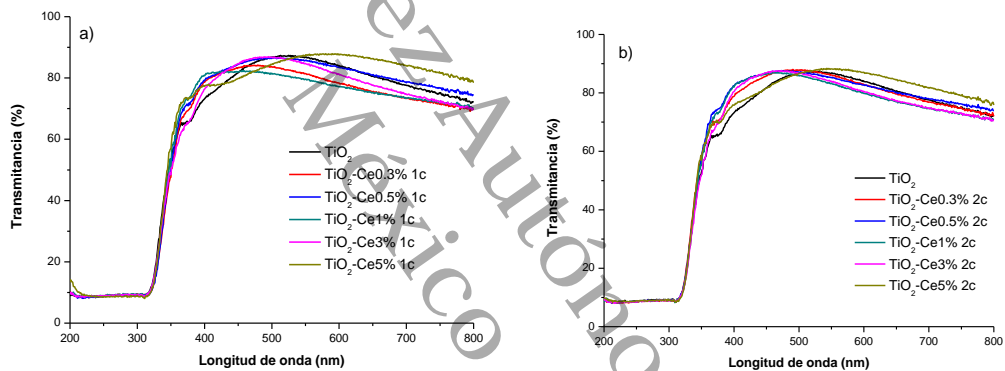


Figura 24. Bandas de transmisión de las películas delgadas con a) una y b) dos capas depositadas.

Con los datos obtenidos de las señales de transmitancia se calcularon los espesores promedio de las películas, los resultados se describen en la Tabla 5. Las películas correspondientes al TiO_2 puro presentan un espesor de 159 nm, no se depositaron más capas sobre estas muestras debido a la presencia de fracturas y/ puntos de quiebre, las cuales debilitan el anclaje al sustrato y por efecto de la fuerza centrífuga en la síntesis, éstas se desvanecían.

Las películas delgadas con una sola capa tuvieron una reducción variable en su espesor solo hasta el contenido de 3 %, estas muestras tienen un valor inferior

al presentado por las películas delgadas de TiO_2 puro. Para la muestra con mayor contenido de Ce el espesor aumentó hasta 230.03 nm.

Al incrementar el número de capas, las películas con mayor contenido de Ce tuvieron un espesor mayor (182.12 nm), y las películas con contenidos inferiores tuvieron un valor variable. Cabe destacar que en las películas dopadas con 0.5, 3 y 5% al colocar otra capa el espesor disminuyó, para la muestra con 1% los valores del espesor fueron muy cercanos y solo con la muestra de menor contenido de Ce el espesor aumentó. La reducción del espesor debido al aumento de capas posiblemente se debe a la buena distribución y uniformidad del Ce en la Titania en el tratamiento térmico. Otros estudios revelan que el incremento del número de capas es directamente proporcional con el espesor [44]. *Sta et al*, muestran esto en sus reportes evidencia de ello utilizando el mismo procedimiento de síntesis, comparando esto con los resultados de este estudio solo la muestra a 0.3% de Ce presenta esta característica, el resto de las películas dopadas disminuye su espesor con la adición de la segunda capa.

Esto posiblemente se puede explicar debido a las diferencias en los tratamientos térmicos en el proceso de síntesis, ya que en las películas sintetizadas por *Sta et al*, después del depósito de cada capa las muestras se sometían a un proceso de eliminación de solventes a 300 °C por 15 minutos, continuando con este procedimiento hasta conformar un total de 6 capas. Esta eliminación de solventes a elevadas temperaturas influye drásticamente en la formación de la fase anatasa en la Titania, lo cual, al incorporar otra capa ya la fase anatasa está formada previamente con un volumen mayor debido a la formación de esta fase cristalina. En nuestro caso, al añadir la siguiente capa a la película, no se realiza ningún tratamiento térmico, solo se adiciona después de haber secado la película por efecto de la fuerza centrífuga en el proceso spin coating, por lo que al final se da un solo tratamiento térmico a 500 °C, que, aunque haya aumentado el espesor por una siguiente capa, a la hora de calcinar la muestra, disminuye notablemente debido a la eliminación de impurezas.

Es muy posible que debido a la falta de algún tratamiento térmico para eliminar impurezas después de haber formado una capa de las películas delgadas, en estas muestras no se haya podido incorporar un número mayor de capas, sin llegar a un punto de fractura o quiebre que propiciara el desprendimiento de la Titania con el Ce en el sustrato.

Tabla 5. Espesor promedio de las películas delgadas, obtenido por espectroscopia UV-Vis. y su energía de banda prohibida (E_g).

Muestra	Espesor (nm)		E_g (eV)	
	1c	2c	1c	2c
TiO₂	159.48	nd	3.38	Nd
TiO₂-Ce 0.3%	136.97	144.39	3.37	3.48
TiO₂-Ce 0.5%	154.01	133.23	3.38	3.43
TiO₂-Ce 1%	125.66	125.42	3.39	3.42
TiO₂-Ce 3%	147.48	133.14	3.40	3.36
TiO₂-Ce 5%	230.03	182.18	3.38	3.37

Se ha reportado que a concentraciones bajas de Ce como dopante en películas delgadas de Titania existe una mayor presencia de las señales correspondientes a la fase anatasa por DRX, y al incrementar el contenido de dopante esta señal se reduce. Esta tendencia se explica debido al mejoramiento en los procesos de nucleación y recristalización con una distribución homogénea de defectos puntuales por debajo del límite de solubilidad del sólido cuando los contenidos de Ce son menores. Al aumentar la cantidad de Ce, se suprime el crecimiento de los cristales debido a la precipitación y formación de una solución sólida por arriba del límite de solubilidad [45]. Relacionando lo anterior con el espesor de las películas delgadas dopadas con Ce, se puede mencionar que a concentraciones menores del 3% en peso en las películas existe una mejor distribución y uniformidad del TiO₂ y el Ce, y al sobrepasar este límite la cantidad de Ce produce el crecimiento del grosor por la gran cantidad de átomos de Ce

presentes en el sistema. Esto mismo se repite cuando se tienen dos capas en las películas delgadas.

Debido a la temperatura de tratamiento a la cual se sometieron las películas delgadas presentadas en este estudio, existe un grado alto de certeza y evidencia bibliográfica para demostrar que solo manifiestan la fase cristalina anatasa y debido al bajo contenido de Ce como dopante no es posible detectar alguna señal correspondiente a la fase cristalina del Ce. Prueba de ello, lo describen Verma *et al*, que estudiaron las variaciones estructurales, ópticas y electroquímicas de películas delgadas modificadas con CeCl_3 [46]. Debido al grosor muy bajo presente en las películas delgadas, por DRX no se pudieron detectar señales correspondientes a la fase anatasa de la Titania.

La energía de banda prohibida de las películas delgadas se determinó utilizando los espectros UV-Vis con reflectancia difusa tanto para las muestras con una capa y dos capas respectivamente, tal y como se presenta en la Figura 25. Se puede apreciar que los espectros para cada muestra aun con un diferente número de capas son similares, por lo que no hay un efecto considerable en los bordes de absorción de luz de las películas delgadas que se aprecie por la adición tanto del dopante y de la cantidad de capas. Por lo que, se puede esperar que los valores de la energía de banda prohibida (E_g) muestren valores cercanos entre sí, al igual que en los materiales obtenidos en polvos de TiO_2 y TiO_2 dopado con lantánidos se utilizó el mismo procedimiento para el sistema en películas delgadas para el cálculo de la E_g .

Los valores correspondientes a la E_g se muestran en la Tabla 5, aquí se observan que las muestras dopadas con una capa incluyendo el TiO_2 puro tienen valores cercanos entre 3.38-3.40 eV, de manera similar sucede al aumentar el número de capas a dos, los valores de E_g aunque aumentan ligeramente oscilan entre 3.36-3.48 eV. En comparación con los materiales en polvo este valor aumenta, pero existen otras investigaciones que describen el valor de este parámetro hasta 3.85 eV para películas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-TiO}_2$ soportadas en vidrio [47]. No obstante, valores más cercanos a los reportados en esta investigación se ha reportado por

Mechiakh *et al*, para películas delgadas de TiO₂ sin dopar por “dip coating”, ellos muestran valores entre 3.51-3.49 eV, cuando se brinda un tratamiento térmico de 400 y 600 °C, respectivamente [48]. La comparación con el mismo método de síntesis de películas delgadas de TiO₂ sobre vidrio, indica que con tan solo dos capas de la película de TiO₂ dopada con Ce, los valores de la E_g son menores a los descritos por Sta *et al*, debido que ellos en la primera capa un E_g de 3.75 eV y al aumentar el número de capas hasta 6 este valor baja hasta 3.54 eV [44]. Por lo tanto, se puede intuir que las películas delgadas presentes en este estudio tendrán una mayor actividad fotocatalítica hacia la luz visible, por manifestar una menor E_g.

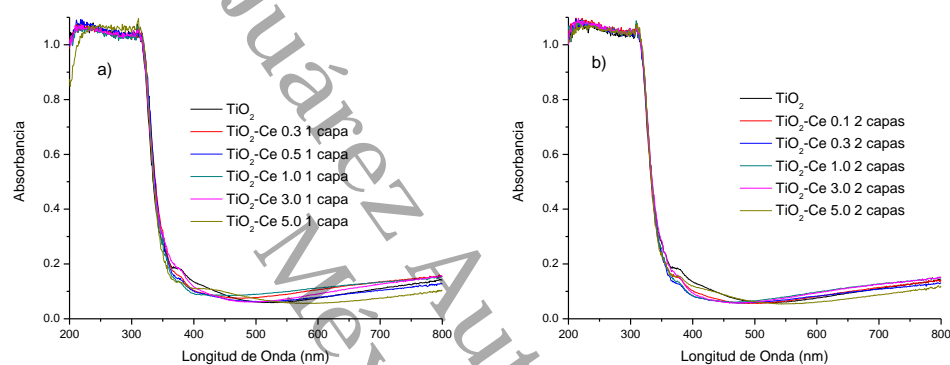


Figura 25. Espectros UV-Vis con reflectancia difusa para las películas delgadas de TiO₂ dopado con Ce para a) una capa y b) dos capas.

4.3.3 Evaluación fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de las películas delgadas se determinó mediante la degradación solar de dos moléculas modelo contaminantes en medio acuoso: diurón y metil paratión. En la Figura 26 se muestran los resultados de la evaluación fotocatalítica en la degradación de diurón utilizando luz solar con las películas delgadas de TiO₂ puro y TiO₂ dopado a diferentes cantidades de Ce, con una capa (a) y dos capas (b), respectivamente. En el inciso a, se observa un efecto significativo del Ce como dopante en las películas delgadas de Titania con una sola capa, debido a la presencia de este lantánido mejora la actividad, se observa que al incrementar el contenido del Ce la eficiencia mejora, a excepción de la muestra

dopada con un menor contenido de Ce (0.3%). Ya que, para esta película se manifiesta mejor comportamiento fotocatalítico.

Este comportamiento concuerda con resultados previamente reportados por el grupo de investigación al evaluar polvos de TiO_2 dopado con Ce bajas concentraciones bajo luz UV [49]. También coincide con lo reportado por Chung et al, al describir la fotoactividad de películas delgadas de Titania dopada con Ce, empleando el mismo método de síntesis que en esta investigación [45]. La diferencia entre este estudio y la comparación anterior radica fundamentalmente en el corto tiempo y efectividad de la fotodegradación de las películas que se muestran en este estudio, debido a que en 1.5 horas se logra una degradación cercana al 18%, lo cual, representa 7.2 ppm de diurón, comparado con una degradación del 90% de azul de metileno a 5 ppm en 24 horas.

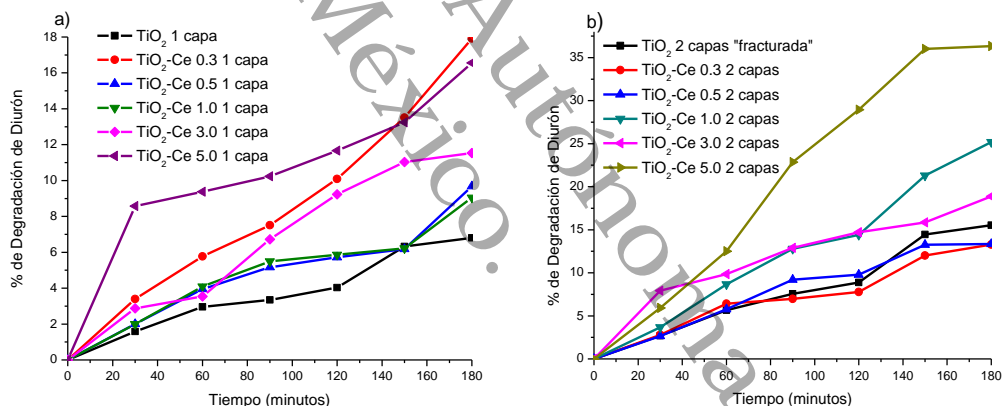


Figura 26. Porcentaje de degradación solar de diurón con películas delgadas de TiO_2 y TiO_2 dopado con Ce, a) una capa y b) dos capas.

Al incrementar el número de capas en las películas delgadas el comportamiento fotocatalítico se modifica considerablemente, como se observa en la Figura 26 b). La actividad de las películas dopadas a 0.3 y 0.5% de Ce es menor en comparación con la película de Titania pura. No obstante, al observar la película con mayor contenido de Ce se manifiesta la fotoactividad más alta, incluso al doble de lo que presentó la muestra más activa con una sola capa. Esta tendencia

concuenda con lo reportado por Ismail y Bouzid, para películas delgadas de TiO_2 recubiertas con CeO_2 a diferentes dosis. Ellos describen que conforme aumenta la cantidad de Ce en las muestras la actividad se mejora, sobre todo al obtener una película gruesa de CeO_2 a partir de una solución 0.2 M del mismo precursor de Ce empleado en este estudio, dejándola en contacto por 24 horas [41].

Aunque al aumentar las capas en este estudio, no aumenta la eficiencia fotocatalítica de manera directamente proporcional, sino que lo hace al incorporar la mayor cantidad de Ce, estas diferencias en comparación con el trabajo de Ismail y Bouzid, radican fundamentalmente en el proceso de síntesis, debido a que ellos depositan primero una capa de TiO_2 mesoporoso sobre vidrio por "spin coating" y sucesivamente añaden de una hasta 5 capas de una solución precursora de Ce, por lo que superficialmente se van depositando un mayor contenido de Ce en las películas delgadas. En este trabajo de investigación, tanto como el precursor de TiO_2 y de Ce se mezclan juntos para formar una sola capa y consecutivamente, solo pudieron añadir dos capas sin que las películas sufrieran grietas o desprendimientos del sustrato.

Se ha reportado que el dopaje de la Titania con Ce en forma de polvos varía en su concentración óptima dependiendo del tipo de iluminación empleada en el proceso, Li *et al*, describe que bajo luz UV, la cantidad ideal de Ce como dopantes es de 1.2%, y para luz visible 0.7% [43]. Mientras que, una cantidad de 0.5% cercana al valor anterior también se ha reportado por Chen *et al* [50], empleando luz visible. Berver *et al* [51], empleando un simulador solar del mismo modo menciona que la dosis de Ce como dopante en la Titania con arcillas es menor a 0.3%. Es clara la tendencia que al emplear polvos de TiO_2 dopados con Ce, la cantidad óptima de este dopantes es inferior al 1 % cuando se utiliza luz solar. Para el caso de las películas delgadas se observa un comportamiento contrario, la efectividad fotocatalítica de las películas de Titania dopada con Ce se incrementa cuando el contenido de este dopante es elevado, lo cual ha sido descrito por Hoon Park *et al* [52] y Ismail y Bouzid [41].

De acuerdo con los resultados de las caracterizaciones, para las películas de Titanio dopadas con Ce utilizando una capa, se puede mencionar e inferir que con el aumento en el contenido del Ce se evita la formación de rugosidad en la superficie de las películas dopadas, por lo que en consecuencia aumenta la actividad fotocatalítica, evitando que por efectos de adsorción entre las películas y el contaminante se manifiesten bloqueos que limiten el proceso de fotocatalítico. Aunque para el caso de las películas con dos capas, por perfilometría y microscopia por fuerza atómica no se aprecia significativamente como se reduce la rugosidad, pareciera que se mantiene constante, pero la mayor concentración de Ce incrementa la actividad fotocatalítica.

En la Figura 27 se presenta la evaluación fotocatalítica utilizando metil paratión bajo luz solar con las películas delgadas de TiO_2 puro y TiO_2 dopado con cerio a una capa (a) y dos capas (b), respectivamente. Las películas con una capa tienen una actividad mayor en comparación con la reacción anterior, debido a que las muestras menos activas (TiO_2 puro y TiO_2 -Ce 3%) muestran un % de degradación del 30%, lo cual es mayor a lo degradado por la película dopada con mejor comportamiento fotocatalítico (TiO_2 -Ce 0.3%) utilizando diurón como contaminante. Las muestras más activas para este caso fueron las dopadas con 0.3%, 1% y 5% de Ce respectivamente, éstas tuvieron un rendimiento similar alcanzando un 40% de degradación. Para estas muestras no se aprecia una tendencia que describa el aumento de la actividad a consecuencia del aumento en el contenido de Ce, lo que si se repite es que a un contenido de 0.3% de Ce con una capa la actividad fotocatalítica se mantiene alta independientemente del tipo de molécula modelo empleada.

Las películas sin dopar (se utilizó película que mostró grietas o fracturas) con una capa y dos capas reflejan un mejor comportamiento fotocatalítico cuando se degrado metil paratión, lo cual indica una mayor afinidad del tiosulfato hacia Titania en comparación con la urea del diuron. Aunque se incorporen dopantes como el Ce en la Titania y se aumenten las capas, esta tendencia se continúa manifestando.

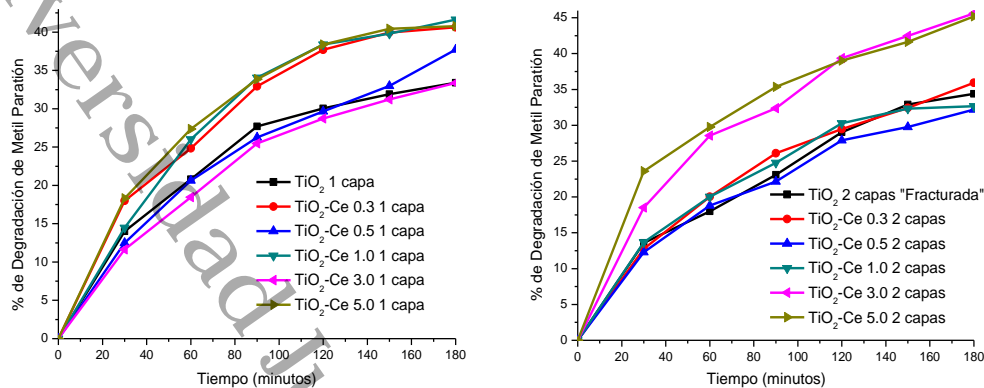


Figura 27. Porcentaje de degradación solar de metil paratión con películas delgadas de TiO₂ y TiO₂ dopado con Ce, a) una capa y b) dos capas.

El efecto al aumentar a una segunda capa en la actividad fotocatalítica para la muestra dopada con 0.3% de Ce es negativo, debido a que su eficiencia disminuye y es muy cercana a la actividad de la película con Titania pura. No obstante, las muestras dopadas al 1% y 0.5% tuvieron un comportamiento fotocatalítico menor que la muestra sin dopar. Sin embargo, las muestras con mayor contenido de Ce manifestaron el mejor rendimiento con un porcentaje de degradación cercano entre sí (45%), lo cual es similar al comportamiento que tuvieron estas muestras cuando se evaluaron con diurón.

Las E_g de las muestras más activas evaluadas por ambas moléculas modelo ya sean con una capa o dos, presentan los valores más bajos de toda la serie. Para la muestra con 0.3% de Ce con una capa, el valor de su E_g fue 3.37 eV y las muestras con 3% y 5% de Ce con dos capas fueron 3.36 y 3.37 respectivamente. La reducción en la E_g en películas delgadas de Titania se puede llevar a cabo por medio de dos mecanismos. Uno de ellos describe un acoplamiento entre semiconductores (CeO₂ y TiO₂), que combina sus E_g para minimizar el valor de este parámetro, esto podría explicar en nuestro caso, la disminución de la E_g con dos capas cuando se presentan concentraciones altas de Ce. El segundo por medio de

la inserción del Ce como impureza o dopaje en el TiO_2 [52], el cual podría explicar en este estudio el comportamiento fotocatalítico de las películas delgadas con una capa, ya que considerando las condiciones de síntesis que se emplearon en este estudio, es algo muy parecido a lo que se realiza cuando se fabrica TiO_2 dopado con lantánidos en forma de polvos, ya que, debido al gran radio iónico del Ce, no es posible que se introduzca en la red de la Titania, por lo que un átomo de Ti se incorpora a la red del CeO_2 formado, causando un desbalance de cargas y manifestando una coexistencia de estados Ce^{3+} - Ce^{4+} y Ti^{3+} - Ti^{4+} , lo que en consecuencia desencadena la aparición de vacancias de oxígeno, lo que sin duda permite disminuir la E_g y aumentar la capacidad de la Titania para absorber radiación de correspondiente a la luz visible [53].

En este sentido la presencia del Ce sirve como un capturador de electrones para impedir que se recombine con los huecos fotogenerados en el sistema, debido a las propiedades ácidas que posee. Sin embargo, al aumentar su contenido, tal y como sucede en las películas con una capa, su actividad disminuye, a consecuencia de la conversión que sufre este elemento para actuar como centros de recombinación de pares electrón-hueco fotoinducidos, por lo que al estudiar la interacción TiO_2 -Ce en forma de polvos se establecen concentraciones ideales de elemento como dopante en la Titania [50] y lo cual es similar para este trabajo al describir las películas delgadas del TiO_2 dopadas con Ce con una capa, estableciéndose como dosis óptima el 0.3%.

4.3.4 Argumento

El Ce como dopante mejora las propiedades fotocatalíticas y morfológicas de las películas delgadas de TiO_2 . El aumento en el contenido de Ce incrementa el espesor y reduce la rugosidad cuando se deposita una sola capa. No obstante, un segundo recubrimiento minimiza la rugosidad, pero conforme el contenido de Ce se ve favorecida la rugosidad porque aumenta ligeramente.

La comparación entre las películas dopadas con Ce revela que una segunda capa reduce el grosor de las películas por efecto de la inhibición del crecimiento

cristalino de la Titania en el tratamiento térmico. Por UV-Vis. las películas manifiestan una relación inversamente proporcional entre el ancho de los picos de las bandas de transmisión emitidas por las películas y el espesor de las películas, ya que entre más ancho es la amplitud del pico, más delgada es la película. Aunque los valores de la E_g de todas las películas tienen valores cercanos, las muestras más activas manifestaron un valor más bajo.

El mayor contenido de Ce minimiza la rugosidad en las películas evitando efectos de absorción de la molécula contaminante lo cual puede obstruir y limitar el proceso fotocatalítico. La fotodegradación con metil paratión se mejora al doble utilizando las películas delgadas dopadas y sin dopar, debido a que se manifiesta una mayor actividad con respecto al diurón, lo cual indica una mayor afinidad del Tiofostato hacia la Titania. Las películas delgadas dopadas muestran un mejor comportamiento fotocatalítico a altas concentraciones cuando se aplican dos capas, debido a que disminuyen su E_g por un acoplamiento entre los óxidos formados (TiO_2-CeO_2) que combinan y reducen la E_g .

Para una sola la capa elevada actividad se atribuye a un comportamiento similar al que sucede en la Titania dopada con Ce en forma de polvos, donde un átomo de Ti se incorpora a la red del CeO_2 formado, causando un desbalance de cargas y manifestando una coexistencia de estados Ce^{3+} - Ce^{4+} y Ti^{3+} - Ti^{4+} , lo que en consecuencia desencadena la aparición de vacancias de oxígeno, lo que sin duda permite disminuir la E_g y aumentar la capacidad de la Titania para absorber radiación de correspondiente a la luz visible.

4.4 Interacción Ag-TiO₂ en fotocátalisis heterogénea con luz solar

En esta sección se analiza y discute el efecto en las propiedades morfológicas, electrónicas y fotocatalíticas de la Ag como dopante, incorporado por el método sol-gel en la Titania e impregnado en el TiO₂-P25.

4.4.1 Caracterizaciones

Por fisisorción de N₂ se obtuvieron las isothermas de adsorción y desorción para los materiales dopados con Ag por el método sol-gel (a) e impregnación (b), esto se puede observar en la Figura 1. A través de este análisis se determinaron los valores correspondientes al área específica para cada muestra, lo cual se observa en la Tabla 1.

Existen diferencias contrastadas de acuerdo con el tipo método utilizado para el dopaje con Ag. Los materiales preparados por sol-gel modifican considerablemente su superficie debido a la incorporación de la Ag, se puede apreciar que hasta un valor de 0.3% de Ag, el área específica muestra su valor más alto y al continuar con el contenido hasta 0.7% este valor disminuye. Lo cual, nos proporciona una idea acerca de la cantidad óptima de Ag por este método de preparación. Las isothermas de adsorción-desorción correspondientes a estos materiales se muestran en la Figura 28 a), lo cual, describe una isoterma tipo IV con un lazo de histéresis tipo H2 de acuerdo con la UIPAC, característico de materiales mesoporosos con capilares en forma tubular y de botes de tinta, estas muestras presentan una desorción de forma geométrica similar [54], aunque su adsorción varió con respecto a la cantidad de dopante, lo cual concuerda con los materiales dopados con lantánidos preparados por el método sol-gel. Es notable observar que la incorporación de la Ag al TiO₂ genera una mayor adsorción física al aumentar la presión relativa, explicada por una posible dispersión superficial uniforme del dopante lo que demuestra el aumento del área específica con respecto al TiO₂ puro. El aumento en el área superficial se atribuye principalmente a la buena dispersión del Ag en la Titania hasta un punto máximo, el cual al excederlo se produce un bloqueo superficial de los poros que produce la reducción del área específica.

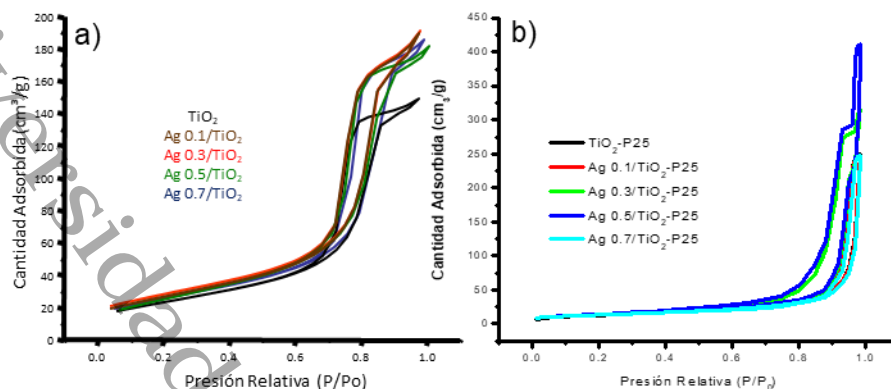


Figura 28. Isothermas de adsorción y desorción de: a) TiO₂ dopado con Ag por el método sol-gel y b) TiO₂-P25 impregnado con Ag.

Con respecto al dopado con Ag en el TiO₂-P25, el comportamiento de las isothermas de absorción y desorción (Figura 28 b) es diferente con respecto a lo anterior, debido a la falta de porosidad por parte de la Titania P25, la formación de arreglos irregulares y su baja área específica, estos resultados coinciden con los obtenidos al impregnar el P25 con lantánidos [55]. La impregnación de la Ag produce un ligero aumento en el área específica solo hasta una dosis de 0.5% debido a la dispersión de este elemento, al superar este contenido el área disminuye debido principalmente al bloqueo de poros.

Por DRX se determinaron las fases cristalinas que manifiestan los materiales analizados. La Figura 29, muestra los difractogramas obtenidos para el TiO₂ dopado con Ag por sol-gel (a) y el TiO₂-P25 impregnado con Ag (b). A partir de estos datos se identificaron y cuantificaron las fases cristalinas de cada muestra, así como el tamaño promedio de cristal, lo cual se describe en la Tabla 6.

En Figura 2 a), los sólidos obtenidos por sol-gel presentan solo la fase cristalina anatasa debido a la temperatura de tratamiento que se utilizó en la síntesis, lo cual es muy conocido en la Titania calcinada a 500 °C, la baja cantidad de Ag utilizada no permitió detectar señales correspondientes a este elemento, ya que a concentraciones superiores al 1 % si es posible hacerlo [56]. Los valores del

tamaño promedio de cristal se determinaron con ayuda de este análisis, estos se muestran en la Tabla 6. Aquí observamos que a medida que aumenta la cantidad de Ag como dopante disminuye el tamaño promedio de cristal, Elsellami *et al*, ha reportado que el aumento en la cantidad de Ag disminuye considerablemente el tamaño promedio de cristal de la Titania en donde a partir del 1 % este valor se mantiene casi constante al incrementar el contenido de Ag [57], por lo que se puede inferir que si aumentamos el contenido de Ag en estos materiales se obtendrá el tamaño mínimo de cristal.

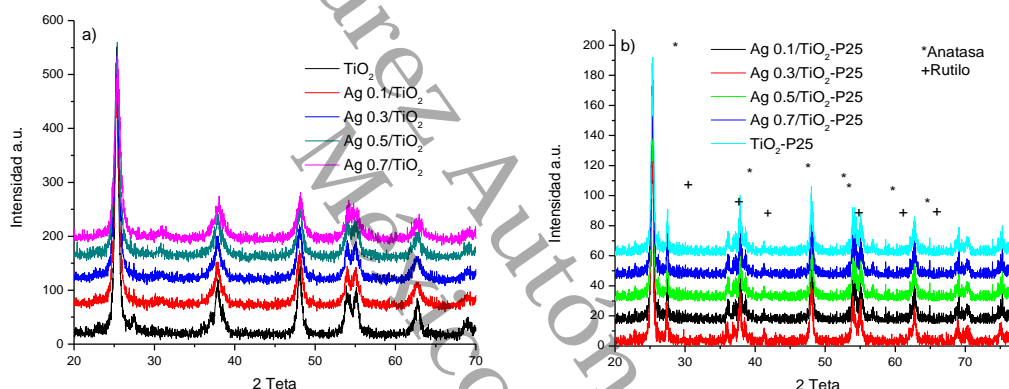


Figura 29. Patrones de difracción de rayos X para: a) TiO₂ dopado con Ag por el método sol-gel y b) TiO₂-P25 impregnado con Ag.

La impregnación de Ag a diferentes contenidos de Ag en la Titania-P25 no mostro señales características por DRX. Estas muestras impregnadas tienen señales completamente diferentes con respecto a los sólidos preparados por sol-gel. Las primeras manifiestan una mezcla de fases cristalinas anatasa-rutilo, idéntico a lo obtenido al impregnar el P25 con lantánidos [55], sin que el contenido de Ag distorsionara alguna de las señales, lo cual ha sido reportado ampliamente [58]. De manera diferente, los tamaños promedio de cristal revelaron otro tipo comportamiento en los materiales impregnados. Aquí observamos un aumento en esta medición cuando añade una dosis de Ag hasta 0.3%, excediendo esta cantidad

el parámetro comienza a disminuir. Esto coincide parcialmente con lo reportado por Behnajady y Eskandarloo, al describir de la Ag, Cu y Ag-Cu como dopante en el P25. Ellos revelan que tanto la Ag como el Cu aumentan el tamaño de cristal de la fase anatasa a 450 °C, pero al incorporar ambos metales este valor disminuye, por lo cual se puede ver que si aumentan los dopantes en el P25 disminuye el tamaño de cristal, tal y como sucede en esta investigación [59].

Por espectroscopia UV-Vis. con reflectancia difusa se obtuvieron las bandas de absorción de luz correspondientes a todos los materiales preparados por a) sol-gel y b) impregnación, lo cual se observa en la Figura 30. Con esto se pudo calcular la E_g de cada uno de los sólidos analizados, de acuerdo con la Tabla 1.

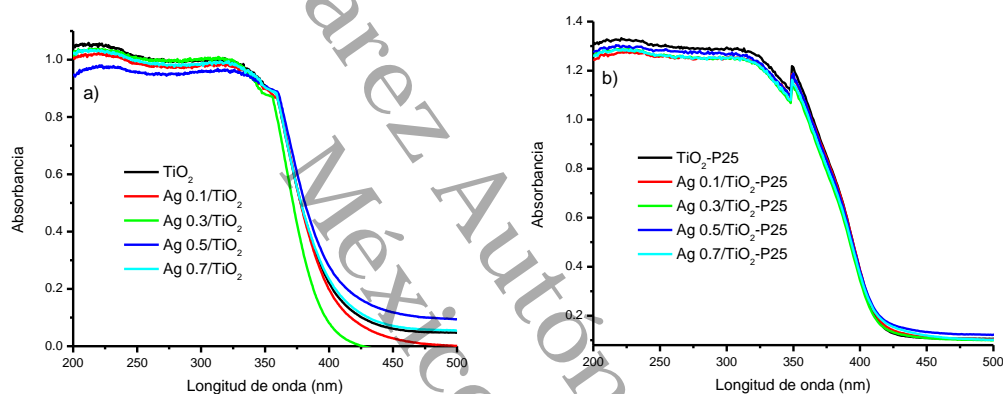


Figura 30. Espectros UV-Vis. con reflectancia difusa para: a) TiO_2 dopado con Ag por el método sol-gel y b) TiO_2 -P25 impregnado con Ag.

Los materiales preparados por sol-gel y dopados con Ag a 0.5 y 0.7%, mostraron una mayor absorción hacia longitudes de ondas correspondientes a la región visible que el TiO_2 puro y por lo tanto tienen una menor E_g , 2.90 y 2.93 eV respectivamente. Mientras tanto, los sólidos con 0.1 y 0.3 % de Ag tuvieron una absorción menor que la Titania y en consecuencia una mayor E_g , 3.01 y 3.08 eV (Figura 30 a). Esto nos da un indicio de cómo serán las actividades fotocatalíticas de los materiales. Es sabido que la adición de la Ag mejora la capacidad de absorción de luz de la Titania aplicando el método sol-gel, y que en consecuencia esto beneficia al rendimiento [59]. Pero al variar el contenido de Ag, el comportamiento de las bandas de absorción también lo hace. Por ejemplo,

Ashkarran *et al*, reportan una relación directamente proporcional entre las bandas de absorción y el contenido de Ag en la Titania [54]. No obstante, Ellselami *et al*, describe que conforme aumenta la cantidad de Ag en la Titania mejora la absorción hasta una cantidad limite, la cual al superarla esta absorción disminuye [57], lo cual es un comportamiento similar a lo que se describe en este trabajo.

Por otra parte, la impregnación de la Ag en el P25 mantuvo bandas de absorción similar entre los materiales analizados (Figura 30 b) y por lo tanto generaron valores de E_g muy cercanos. Similar al caso descrito por los materiales preparados por sol-gel, las bandas de absorción y los valores de E_g no siguieron una tendencia en particular. Solo el fotocatalizador dopado con 0.3 % mostró el menor valor de E_g , es decir tuvo la mejor absorción hacia el visible. El resto de las muestras dopadas no superaron la absorción y presentaron valores superiores de E_g con respecto a la Titania P25 pura. Esto es contrario a lo reportado por Dong *et al*, debido a que estos autores describen una relación directamente proporcional entre la cantidad de Ag como dopante en el P25 y el desplazamiento de las bandas de absorción hacia la región visible (un menor E_g) [58, 59]. Esta conducta descrita en este estudio se justifica principalmente por la cantidad de Ag utilizada, la cual es menor al 1%, y se ha reportado que el P25 dopado a bajas dosis de dopantes con lantánidos manifiesta valores cercanos en la E_g [54, 61], por lo que, en este caso con la Ag se revela la misma tendencia.

Tabla 6. Resultados de las caracterizaciones por fisisorción de N₂, DRX y espectroscopia UV-Vis. con reflectancia difusa, para TiO₂ y TiO₂-P25 dopado con Ag preparados a 500 °C.

Fotocatalizador	Área Específica (m ² /g)	Fase Cristalina	Tamaño promedio de cristal (nm)	Eg (eV)
TiO ₂	78.71	Anatasa (100%)	16.08	3.03
Ag 0.1/TiO ₂	95.43	Anatasa (100%)	11.12	3.01
Ag 0.3/TiO ₂	96.61	Anatasa (100%)	10.16	3.08
Ag 0.5/TiO ₂	66.75	Anatasa (100%)	8.21	2.90
Ag 0.7/TiO ₂	64.56	Anatasa (100%)	5.85	2.93
TiO ₂ -P25	46.90	Anatasa (62.8%) Rutilo (37.2%)	13.53 (anatasa)	2.72
Ag 0.1/TiO ₂ -P25	48.73	Anatasa (71.9%) Rutilo (28.1%)	19.14 (anatasa)	2.82
Ag 0.3/TiO ₂ -P25	50.23	Anatasa (81.9%) Rutilo (18.1%)	22.61 (anatasa)	2.62
Ag 0.5/TiO ₂ -P25	51.07	Anatasa (68.0%) Rutilo (32.0%)	17.85 (anatasa)	2.75
Ag 0.7/TiO ₂ -P25	47.17	Anatasa (65.1%) Rutilo (34.9%)	15.52 (anatasa)	2.84

La morfología del TiO₂-P25 dopado con Ag a 0.3 se observa en la Figura 31 c). Se aprecia una superficie amorfa sin la presencia de porosidad aparente, lo cual coincide con las isothermas de adsorción-desorción de la Figura 28 b). El mapeo elemental descrito por el contraste de electrones retrodispersados (incisos a y b), nos describe una superficie dispersa con el elemento dopante (Ag), haciendo notar la efectividad del método de preparación para insertar este dopante. El espectro elemental por EDS determinó la cantidad de cada elemento en la muestra denotando los siguientes valores: C= 6.66%, O = 46.47%, S= 0.04%, Cl= 0.18%, Ti=45.83% y Ag= 0.33%. La presencia de impurezas en el análisis es evidente, pero esto es a consecuencia del contenido del P25, el cual es sabido que manifiestan muchas impurezas en su fabricación y debido a los tratamientos térmicos posteriores brindados a las muestras después de su fabricación, estas impurezas

se eliminan y se generan vacancias de oxígeno que ayudan al desplazamiento de las bandas de absorción hacia la región visible [54].

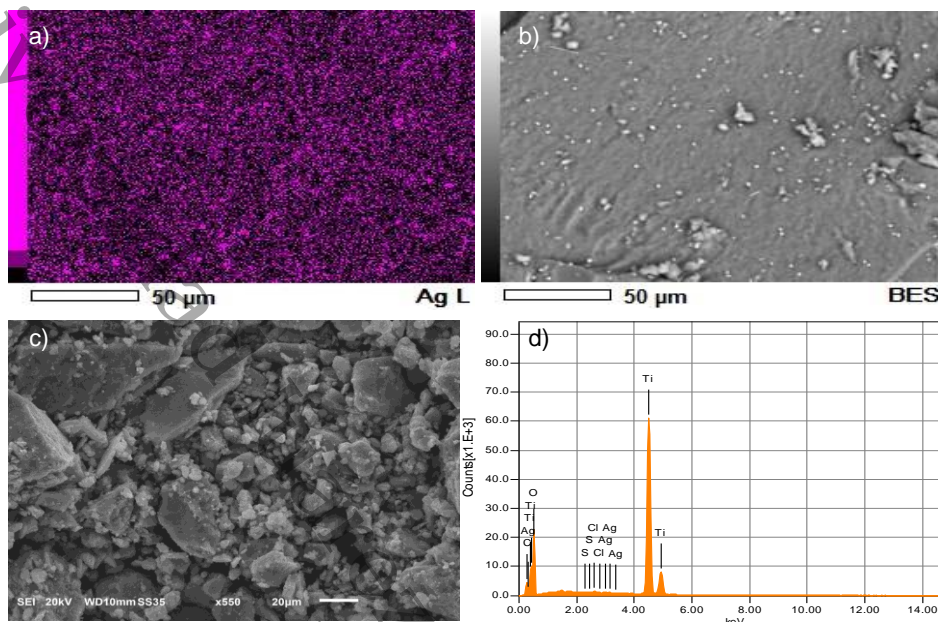


Figura 31. Resultados obtenidos por Microscopia electrónica de barrido para la Ag 0.3/TiO₂-P25: a) Mapeo elemental de la Ag, b) contraste por electrones retrodispersados, c) morfología y d) espectro elemental por EDS.

4.4.2 Evaluación Fotocatalítica

Esto se llevó a cabo siguiendo la cinética de reacción a 300 minutos en la fotodegradación de metil paratión en medio acuoso a 50 ppm. En la Figura 32 se muestran las gráficas que describen el comportamiento fotocatalítico de los catalizadores de TiO₂ dopado con Ag por sol-gel (a) y del TiO₂-P25 impregnado con Ag (b). Todas revelan un comportamiento cinético de un Pseudo-orden 1, característico para evaluaciones fotocatalíticas, transformando los datos de concentración a $\ln C_0/C$ con respecto al tiempo, la pendiente de estas graficas determinaron las constantes de velocidad (k) en cada material evaluado.

Es evidente resaltar que los materiales impregnados con Ag tuvieron un mejor comportamiento fotocatalítico que los materiales dopados por sol-gel. Aquí observamos que la muestra menos activa en los impregnados supera al TiO₂ puro y al Ag 0.5/TiO₂ preparados por sol-gel. Además, los materiales con 0.1, 0.3 y 0.7%

apenas superan en actividad a los sólidos menos activos por impregnación (0.5% y 0.7%).

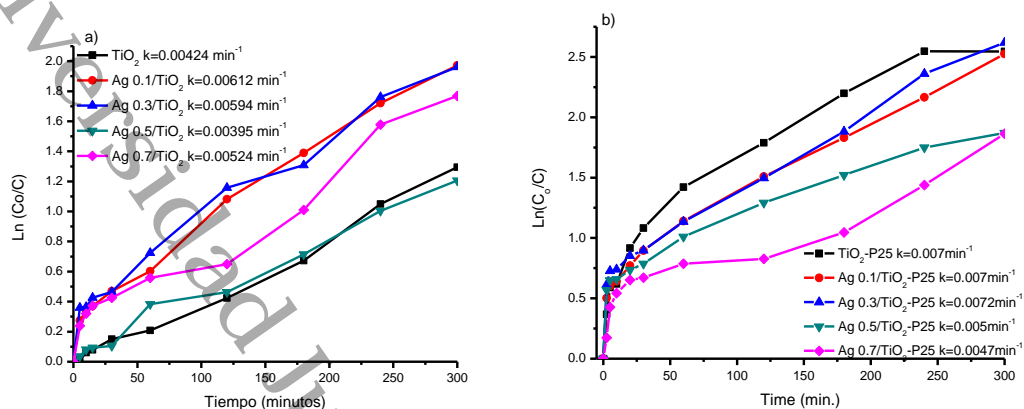


Figura 32.- Cinética de reacción con metil paratión para: a) TiO_2 dopado con Ag por sol-gel. b) TiO_2 -P25 impregnado con Ag

El dopaje de Ag en la Titania por sol-gel muestra que la mayoría de los materiales dopados son más activos que el TiO_2 sin dopar, excepto con el sólido Ag 0.5/ TiO_2 . Esta reducción en la actividad por parte de este material se debe principalmente a la obstrucción de poros y a su baja área específica. Si analizamos al fotocatalizador con 0.7 % de Ag, aunque es más activo que el TiO_2 puro no se manifiesta entre los más eficientes, al igual que el sólido antes descrito, también presenta un área específica baja. Los cual nos indica que a concentraciones menores del 0.5% encontramos la cantidad óptima de Ag como dopante en el dióxido de titanio. Cantidades de Ag por arriba del óptimo provoca que este dopante actúe como centro de recombinación de pares electrón-hueco fotogenerados, lo que en consecuencia reduce la actividad fotocatalítica [62].

Por otro lado, la impregnación de Ag en el P25 describe que cantidades de este dopante por arriba del 0.3% resulta perjudicial debido a disminución de la actividad fotocatalítica. Los materiales de P25 sin dopar y dopados con Ag a 0.1 y 0.3% fueron los más activos de la serie, siendo el mejor material el dopado con 0.3%.

Esta conducta principalmente se puede atribuir al tamaño promedio de cristal, debido a que fue el único material que manifestó el mayor valor para este parámetro, lo cual coincide con otros reportes de materiales dopados con Ag en el TiO_2 [60], estos autores no describen que la actividad fotocatalítica depende del tamaño de partícula, pero en sus resultados es evidente que el tamaño de cristal aumenta considerablemente con el contenido de Ag y N como dopantes.

El aumento de la actividad fotocatalítica de acuerdo con la cantidad Ag como dopante se debe en cierta medida a la concentración óptima del dopante que mejora la separación de los pares electrón-hueco y por ende su tiempo de vida [63]. Esto, por atracción de los fotoelectrones a la banda de conducción de la Ag, para capturarlos en la superficie y transferirlos directamente al O_2 disponible en el medio con la finalidad de convertirlos en especies altamente oxidantes de superóxidos o peróxidos [60], que combinados con los radicales hidróxilos fotoproducidos por los huecos, favorecen considerablemente a un mejor proceso de oxidación del metil paratió en nuestro caso, y en consecuencia mejora el rendimiento de la Titania debido a la Ag como dopante.

Debido a la alta dispersión que manifestó por microscopia electrónica de barrido el material más activo en esta serie, es posible que la Ag generara una mayor cantidad de vacancias de oxígeno superficiales en comparación con el resto, lo cual mejoró en el P25 la respuesta espectral en la región visible y en consecuencia se redujo el valor de la E_g . Esto mismo ha sido descrito por Pan y Xu, ellos describen que los metales nobles como la Ag, Pd y Pt influyen notablemente en la capacidad de absorción de la Titania creando vacancias de oxígenos superficiales que modifican la absorción de luz de este semiconductor en la región visible [64]. Esta idea complementada con la eficiente separación de los electrones y huecos fotogenerados descritos anteriormente, sin lugar a duda describe el porqué de la mejora en la eficiencia de la Titania-P25 bajo la luz visible.

La eficacia en el proceso de oxidación del metil paratió por efecto de los catalizadores de TiO_2 -P25 dopado con Ag bajo irradiación solar se observa en la Figura 33. Aquí se corroboran las tendencias observadas en la fotodegradación.

Nuevamente el material más activo fue el dopado con Ag a 0.3%, cabe destacar que fue la única muestra que manifestó una mezcla de fases cristalinas 81.9% de anatasa y 18.1% de rutilo. Lo cual, es muy cercano a lo reportado por el fabricante cuando no se somete el P25 a un tratamiento térmico después de su fabricación, por lo que esta cantidad de Ag reordena la distribución de las fases cristalinas a una relación óptima para el P25, esto complementa a las contribuciones anteriormente descritas producidas por el dopante en el semiconductor y lo hacen más eficiente.

La reducción en la actividad fotocatalítica por arriba de la cantidad óptima de Ag en la Titania P25 se atribuye a la reducción de los sitios disponibles de irradiación cubiertos por la Ag [63].

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede finalizar la discusión de esta sección mencionando que la impregnación superficial de la Ag en el TiO_2 es más sobresaliente que el dopado por sol-gel. Ya que, proporciona mejores propiedades estructurales, morfológicas, electrónicas y fotocatalíticas. La cantidad óptima de Ag como dopante es sin lugar a duda a 0.3, debido a que a esta cantidad de mostraron las mejores cualidades de la Titania bajo luz solar para oxidar contaminantes en medio acuoso.

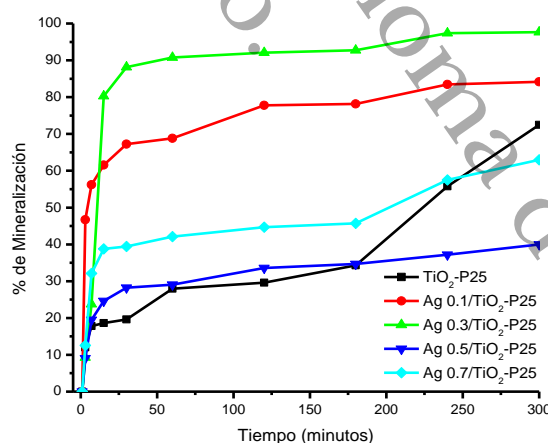


Figura 33.- Determinación de la mineralización del metil paratión utilizando $\text{TiO}_2\text{-P25}$ dopado con Ag.

4.4.3 Argumento

El dopado con Ag en el TiO₂ por sol-gel y el TiO₂-P25 por impregnación mostró variadas diferencias en las propiedades morfológicas, estructurales, electrónicas y fotocatalíticas.

Por sol-gel, la adición de la Ag mejoró la estructura superficial y mesoporosa de la Titania hasta un contenido de 0.3%. La única fase cristalina determinada para estos materiales fue la anatasa, no se determinaron señales correspondientes a la Ag por DRX, conforme aumentó el contenido de la Ag se redujo significativamente el tamaño promedio de cristal. Este incremento del dopante provocó que a dosis altas se promoviera un cambio en las bandas de absorción de luz hacia la región visible y lo contrario a dosis bajas. Esto contradice a los resultados de la evaluación fotocatalítica, los cuales describen que por arriba del 0.3 de Ag la actividad disminuye y por debajo de ese valor la eficiencia mejora notablemente, mostrando un mejor comportamiento cinético y cercano entre el 0.1 y 0.3% de Ag.

La impregnación de Ag en la Titania-P25 se mejoró superficialmente de manera muy ligera hasta un contenido de 0.5% excediendo esta cantidad se manifestaron bloqueos de poros. Por DRX no se manifestaron señales características de la Ag, eso sí, todas las muestras dopadas presentaron mezclas de fases cristalinas debido a las características de fábrica del P25. El tamaño de cristal para la fase anatasa fue variado para los materiales dopados, donde el sólido dopado con 0.3% manifestó el mayor tamaño, esto coincide significativamente con el valor de la Eg debido a que esta muestra obtuvo el menor valor de este parámetro, considerando que el resto de los catalizadores tienen valores de Eg cercanos. La actividad fotocatalítica revela que por arriba del 0.3% de Ag como dopante resulta perjudicial y por debajo se aporta el mejor comportamiento fotocatalítico, lo cual coincide con los materiales dopados por sol-gel. Pero estos últimos no son tan activos como los impregnados.

La eficiencia en los materiales dopados e impregnados a 0.3% de Ag se debe principalmente al dopante, que mejora la separación de los pares electrón-hueco y

por ende su tiempo de vida. Atrayendo fotoelectrones para capturarlos en la superficie y transfiriéndolos directamente al O_2 disponible con el objetivo de transformarlos en especies superóxidos o peróxidos, que combinados con los radicales hidróxilos fotoproducidos por los huecos, favorecen al proceso de fotooxidación completa del metil paratión a CO_2 . No obstante, la Ag produce la existencia de vacancias de oxígeno que desplazan las bandas de absorción de la Titania hacia longitudes de ondas correspondientes al visible. También, a este contenido de Ag se reordenan las fases cristalinas en el P25 de acuerdo con las especificaciones de fábrica. Esto en conjunto describe el incremento en la fotodegradación y mineralización del metil paratión. Ahora, ya se tiene la certeza de que la Ag a esta cantidad como dopante superficial se desempeña mejor en el TiO_2

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

4.5 Efecto de la relación Ag-Ce como dopantes en el TiO₂ aplicado en fotocatalisis heterogénea solar.

Aquí se analizó el comportamiento de la Ag como dopante superficial, tanto en estado oxidado y reducido, en la Titania y su interacción con un ion trivalente de lantánido como el Ce, añadido *in situ* durante la síntesis del TiO₂ por el método sol-gel. De acuerdo con las revisiones bibliográficas, se encontró que aplicando el método deposito-precipitación para insertar superficialmente la Ag se mejoran considerablemente los atributos de la Ag en la Titania debido a su interacción con bases fuertes, tales como el NaOH [65]. Por lo que, a una muestra de Ce 0.3%/TiO₂ fue sintetizada con este procedimiento para compararlo con el método de impregnación. Además, se caracterizó y se evaluó la actividad fotocatalítica de estos materiales siguiendo la degradación y mineralización solar de una solución de fenol.

4.5.1 Caracterizaciones

Por fisisorción de N₂ se obtuvieron las isotermas de adsorción-desorción y la distribución del diámetro de poros para los materiales analizados, esto se observa en la Figura 34. En el inciso a) vemos que la presencia de la Ag en cualquiera de sus estados (oxidado y reducido) mejora la superficie de la Titania, incrementando su área específica y su volumen de poros, lo cual ya ha sido descrito y reportado anteriormente. Pero la mezcla de TiO₂-Ce perjudica a la superficie del semiconductor debido a que se pierde la capacidad de adsorción y por lo tanto el área se reduce significativamente. Un caso similar ha sido reportado por Zheng *et al*, al describir la interacción Sm-TiO₂ por una formación de una estructura núcleo-coraza, ellos reportan que al incorporar la Ag a este sistema la superficie cambia, disminuyendo el área específica y el volumen de poros [66]. Para nuestro caso al igual que en este estudio, la presencia del lantánido y la Ag en estado oxidado aumenta, de manera separada, el diámetro de poros de la Titania como se aprecia en el inciso b) de la Figura 34. Pero la interacción Ag-Ce en la superficie de la Titania se reduce el valor del diámetro de poros, lo cual se describe en la Tabla 1, sobre

todo con la muestra preparada por dp, lo cual coincide con el comportamiento descrito por Zheng *et al.*

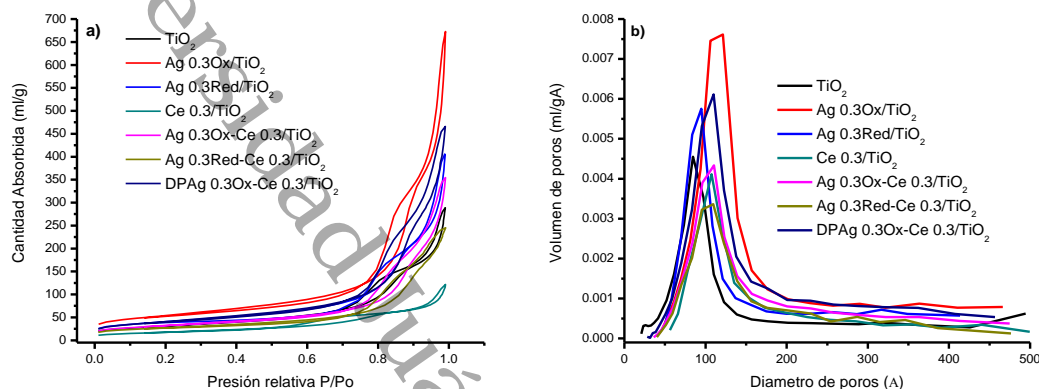


Figura 34. Resultados obtenidos por fisisorción de N₂: a) isothermas de adsorción-desorción y b) distribución del diámetro de poros, para los materiales analizados.

El análisis por DRX revela que en todas las muestras se manifiestan las señales correspondientes a la fase cristalina anatasa de la Titania. No se manifestaron señales o picos que indiquen la presencia de alguna fase cristalina para la Ag y el Ce, esto debido a la baja cantidad de estos iones empleados y a la buena dispersión de los métodos de síntesis utilizados, lo cual ha sido previamente reportado por el grupo de investigación [67, 68]. La Figura 35 muestra los difractogramas correspondiente a cada muestra analizada, con la ayuda de éstos se estimó el tamaño promedio de cristal para la fase anatasa de la Titania y se aprecia en la Tabla 1.

El dopaje con Ag en la Titania reduce significativamente el tamaño promedio de cristal, ya sea en estado oxidado o reducido, tal y como se aprecia en la Tabla 7, esta tendencia que coincide con lo reportado por Devi y Nagaraj [69]. Debido al tamaño del radio iónico de la Ag no puede difundirse en la red de la Titania, por lo cual el dopaje con este metal no modifica los parámetros de red del semiconductor. Lo mismo sucede al dopar el TiO₂ con el Ce, la incorporación de este lantánido solo es superficial debido al gran radio iónico que posee. Este ion retarda la coalescencia

de los cristales de la anatasa en el tratamiento térmico durante la síntesis [70]. Para el sistema Ce/TiO₂ la incorporación superficial de Ag disminuye el tamaño de cristal ligeramente, impidiendo la nucleación de los cristales de la anatasa. Pero al utilizar el dopado de Ag por el método dp, vemos que el tamaño de cristal aumenta con respecto al Ce/TiO₂, aunque no alcanza el valor de la Titania sin dopar. Esto confirma, lo supuestos esperados, debido a que este método de preparación se mejora la dispersión de la Ag por efecto del NaOH comparado con la impregnación [71] y bajo estas condiciones los cristales de anatasa crecen.

Tabla 7. Resultados de las caracterizaciones por fisisorción de N₂, DRX, espectroscopia UV-Vis. con reflectancia difusa y cinética de reacción con fenol bajo luz solar.

Fotocatalizador	Área Específica (m ² /g)	Diámetro de poros (Å)	Fase cristalina	Tamaño promedio de cristal (nm)	Eg (eV)	Constante cinética "k" (minutos ⁻¹)
TiO ₂	112.17	108.47	Anatasa (100%)	16.08	3.14	0.0020
Ag 0.3 ox/TiO ₂	119.99	142.24	Anatasa (100%)	9.56	3.10	0.0069
Ag 0.3red/TiO ₂	144.76	126.24	Anatasa (100%)	9.93	3.21	0.0033
Ce 0.3/TiO ₂	82.27	139.16	Anatasa (100%)	10.91	3.01	0.0083
Ag 0.3-Ox-Ce 0.3/TiO ₂	116.22	139.31	Anatasa (100%)	7.09	3.00	0.0013
Ag 0.3-Red-Ce 0.3/TiO ₂	96.56	132.69	Anatasa (100%)	10.05	3.23	0.0018
Dp Ag 0.30 Ox-Ce 0.3TiO ₂	92.12	123.34	Anatasa (100%)	12.67	2.93	0.0049

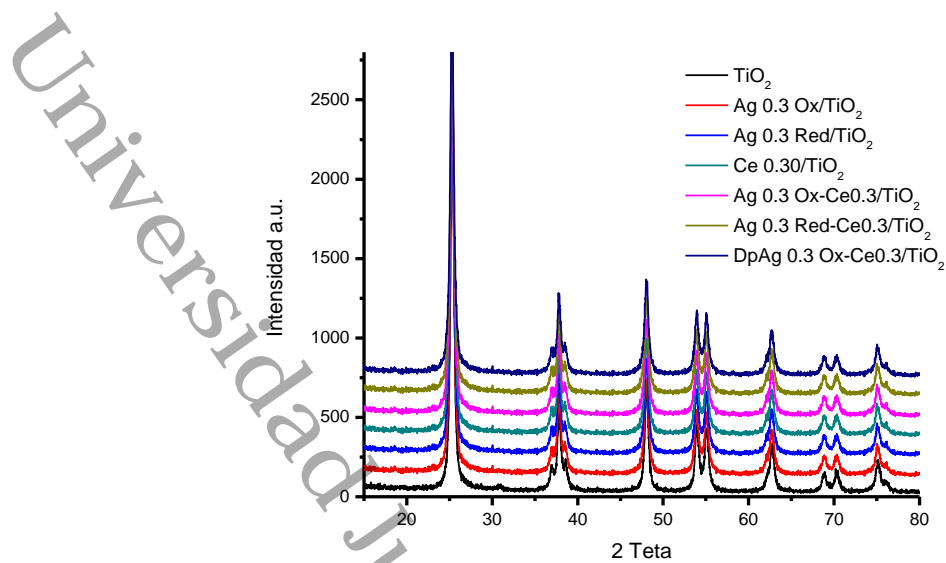


Figura 35. Patrones de difracción de rayos X para los fotocatalizadores analizados.

Las bandas de absorción para los materiales dopados con Ag en estado reducido no tuvieron un desplazamiento hacia la región visible, por lo cual no se colocaron en la Figura 36. Aquí se puede observar que tanto la presencia de Ce y Ag mejoran el corrimiento de las bandas de absorción de la Titania hacia longitudes de onda larga, debido a esto los valores de la E_g para estas muestras disminuyeron con respecto al TiO_2 sin dopar, tal y como se aprecia en la Tabla 7. La presencia solo de Ag apenas desplaza la banda de absorción, lo cual fue inferior al desplazamiento que produjo el Ce. Sin embargo, la interacción Ag-Ce, en estado oxidado del primer elemento, incrementa este desplazamiento, comparado esto con la muestra preparada por dp, vemos que la mayor absorción en la región visible lo provoca este material preparado por dp. La misma tendencia se manifiesta con la reducción de la E_g .

Anteriormente ya se ha discutido que tanto la presencia de Ag y Ce como dopante en la Titania de manera individual mejoran la absorción de luz hacia la región visible. El primer elemento debido a la formación de vacancias de oxígeno superficiales y el segundo debido a la eficiente separación que se produce en los pares electrón-hueco para evitar su recombinación. En conjunto era de esperarse este tipo de interacción mejorara el proceso de absorción hacia el visible, lo cual se

comprueba con la muestra Ag-Ce/TiO₂, y se ha reportado por Fan *et al*, con nanotubos de TiO₂ dopados con Ce y Ag para la generación de hidrógeno por fotocatalisis con luz visible [72].

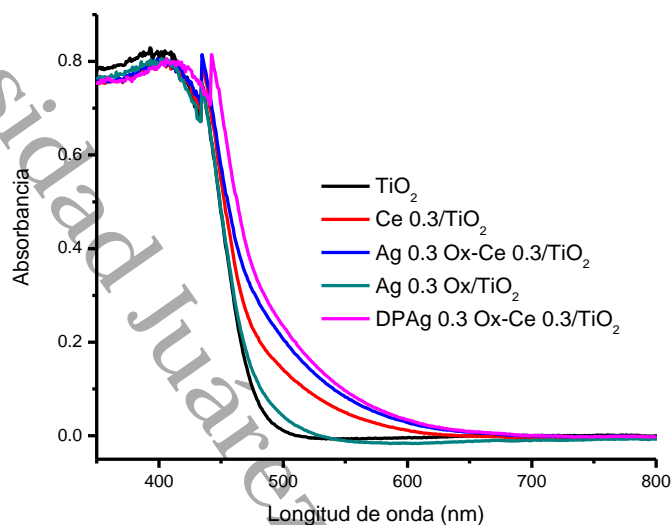


Figura 36. Espectros de absorción UV-Vis, con reflectancia difusa para el TiO₂ puro y el TiO₂ dopado con Ag y Ce.

La efectividad en el método de preparación para el material la Ag 0.3 Ox-Ce 0.3/TiO₂ se pudo corroborar por los resultados de microscopia electrónica de barrido que se muestran en la Figura 37, aquí se observa, que la estructura superficial del material es amorfa, además el mapeo para la Ag, revela una gran dispersión de este elemento, el espectro EDS proporciona las señales correspondientes a los elementos que constituyen al fotocatalizador y describen proporciones muy cercanas a las establecidas teóricamente en la síntesis. Aunque no se realizó este mismo análisis al sólido preparado por dp, no se puede garantizar la efectividad de este método, debido a que en procedimiento de síntesis es muy difícil controlar la cantidad de Ag en el material debido a los constantes lavados que se realizan a la muestra con el objetivo de eliminar excedentes del NaOH, el cual sino se elimina modifica y envenena al sustrato. Se ha reportado que, con este método para lograr una cantidad deseada de dopante, hay que colocar un excedente de este, con la finalidad de compensar las pérdidas del dopante por efecto de los lavados [73].

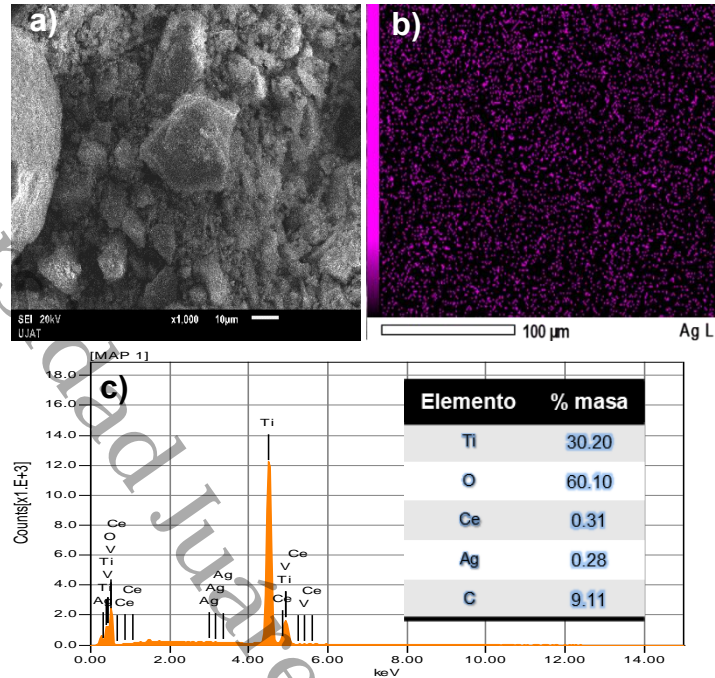


Figura 37.- Resultados obtenidos por Microscopia electrónica de barrido para la Ag 0.3 Ox-Ce 0.3/TiO₂: a) Morfología, b) mapeo elemental para la Ag y c) espectro EDS con el contenido de elemental.

4.5.2 Actividad Fotocatalítica

Las pruebas de fotoactividad se llevaron a cabo siguiendo el proceso de degradación y mineralización de una solución acuosa de fenol a 50 ppm, bajo irradiación solar simulada empleando cada catalizador estudiado.

La Figura 38 muestra el comportamiento cinético que manifestaron los materiales en este estudio. No se esperaba que los materiales con interacción Ag-Ce tuvieran una eficiencia menor que la del TiO₂ sin dopar y que el TiO₂ dopado con Ce y Ag respectivamente, mostrando valores en la constante de velocidad inferiores, lo cual se aprecia en la Tabla 7. Este resultado fue sorprendente si consideráramos las tendencias encontradas en las bandas de absorción de la Figura 36. Entre las muestras con presencia de Ag-Ce, observamos que los sólidos preparados por impregnación de Ag y dopado con Ce por sol-gel tiene una menor actividad que el material preparado por dp, siendo la muestra con Ag en estado reducido la menos activa de toda la serie. Este comportamiento puede explicarse, a causa de la

interacción negativa que se manifestó entre la Ag y el Ce, ya que posiblemente el Ce al doparse en la Titania es muy activo, y la deposición superficial de Ag incrementó los centros de recombinación de los pares electrón-hueco que minimizó la eficiencia.

Además, es probable que el estado reducido de la Ag se vio afectado por la presencia del Ce, ya que, al observar la muestra dopada con Ag en estado reducido, su actividad es mucho mayor con respecto a la que tiene Ce, inclusive la muestra con Ag-Ce en estado oxidado es más activa. Este fenómeno aunado a la rápida tasa de recombinación de los pares electrón-hueco son las posibles causas de la interacción negativa en estos materiales. Ante esto, el grado de mineralización que se muestra en la Figura 39, confirma el mismo comportamiento reflejado en la cinética de reacción.

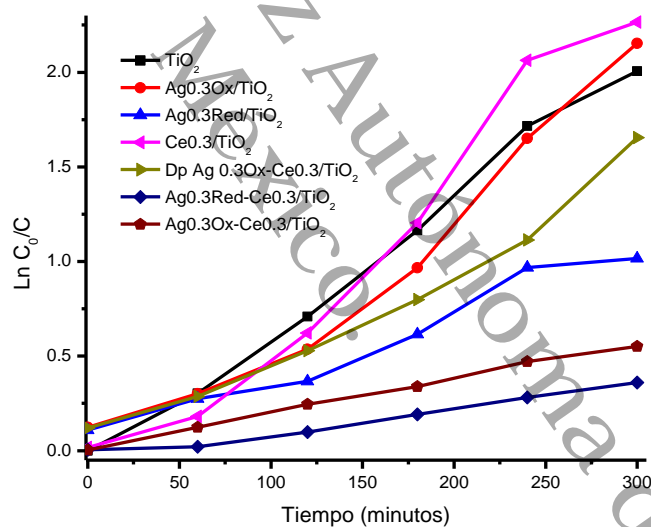


Figura 38. Pruebas de cinética de reacción bajo luz solar simulada para evaluar la fotoactividad de los materiales analizados.

Fan et al, mencionan que la interacción entre la Ag-Ce en nanotubos de TiO₂, es favorable debido a que el Ce modifica las propiedades del semiconductor y se incorpora a la red, esto es posible, solo debido al método de preparación ya que para la síntesis de nanotubos de este material se requieren método electroquímico que suministran una gran cantidad de energía eléctrica [72]. En nuestro caso, es

evidente que la diferencias entre métodos de síntesis, no permiten que el Ce entre a la red de la Titania, lo cual mantiene un contacto más cercano entre ambos elementos, por lo cual no se puede llevar a cabo una interacción positiva con la Ag.

Por lo anterior, esta interacción se puede mejorar alejando el contacto superficial entre la Ag y el Ce en la Titania, para lo cual se propondría cambiar el método de síntesis del semiconductor para forzar que el Ce como dopante se incorpore a la red del TiO_2 , obligando a cambiar los parámetros de red en el material. Esto se podría realizar utilizando un procedimiento que requieran de calor y presión en el proceso, tal y como se presenta en el método hidrotermal [74].

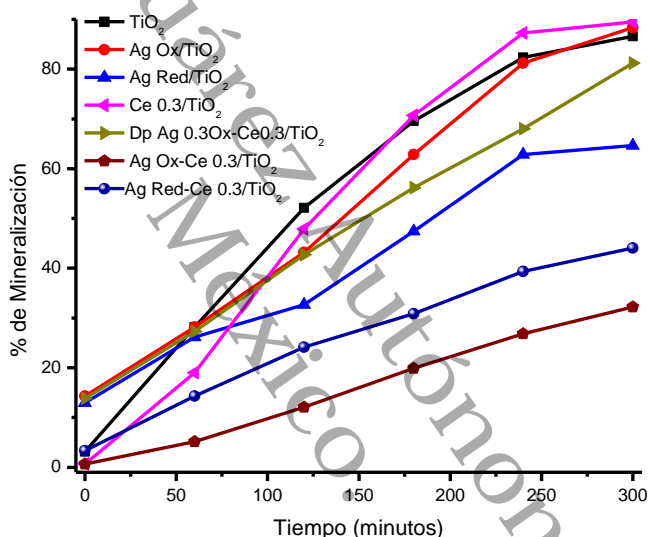


Figura 39. Determinación del grado de mineralización del fenol bajo luz solar simulada para evaluar la fotoactividad de los materiales analizados.

4.5.3 Argumento

La interacción Ag-Ce en la Titania reduce el diámetro de poros con respecto al sistema Ce/ TiO_2 . Debido a los métodos de síntesis utilizados y a las cantidades pequeñas de Ag y Ce que se usaron en la preparación de los materiales, no se detectaron por DRX señales características de estos elementos en el TiO_2 , el cual solo manifestó la fase cristalina anatasa. Por otra parte, el tamaño promedio de cristal se reduce por la presencia de la Ag y el Ce de manera separada. Sin

embargo, la interacción Ag-Ce incrementa el tamaño de partícula cuando se usó en la síntesis el método dp, lo cual pone en evidencia su alta capacidad de dispersión. Las bandas de absorción de luz se benefician hacia la luz visible cuando están presente los dopantes de manera separada en estado oxidado y se mejora aún más cuando se tiene la interacción Ag-Ce en el semiconductor, esto conduce a una reducción de la E_g en los materiales y por lo tanto se esperaría una mayor actividad en el visible. Se mostró la evidencia de la efectividad del método de preparación para el material Ag-Ce/TiO₂ dopado por sol-gel e impregnado con Ag, debido a que el análisis elemental determinó que cada elemento constituyente tiene las cantidades descritas teóricamente. Las pruebas de actividad fotocatalítica mostraron un comportamiento contrario al descrito por las E_g , ya que los materiales con Ag-Ce tuvieron el más bajo rendimiento en la fotodegradación y mineralización del fenol. Esta mínima actividad se puede atribuir al estrecho contacto que existió entre la Ag y el Ce, lo cual sirvió como centros de recombinación de los pares electrón-hueco que redujeron la actividad fotocatalítica. Este contacto entre Ag-Ce en el TiO₂ se puede evitar utilizando métodos de preparación diferentes al empleado en este estudio, tales como el proceso hidrotérmal, cuyas condiciones de presión y temperatura puede permitir incorporar al Ce en la red de la Titania y así reducir el contacto superficial entre ellos.

4.6 Bibliografía

- [1] R. Silveyra, L. De La Torre Sáenz, W.A. Flores, V.C. Martínez, A.A. Elguézabal. "Doping of TiO₂ with nitrogen to modify the interval of photocatalytic activation towards visible radiation", *Catalysis Today*, Vol. 107–108, 602-605, pp. 2005.
- [2] K. Yamada, H. Yamane, S. Matsushima, H. Nakamura, K. Ohira, M. Kouya, et al. "Effect of thermal treatment on photocatalytic activity of N-doped TiO₂ particles under visible light". *Thin Solid Films*, Vol. 516, 2008.
- [3] D. De la Cruz Romero, J. G. Torres, J.C. Arévalo, R. Gomez, A. Aguilar-Elguézabal. "Synthesis and characterization of TiO₂ doping with rare earths by sol-gel method: photocatalytic activity for phenol degradation," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 56, pp. 219-226, 2010.
- [4] Y. Zhang, H. Xu, Y. Xu, H. Zhang, Y. Wang. "The effect of lanthanide on the degradation of RB in nanocrystalline Ln/TiO₂ aqueous solution," *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, Vol. 170, pp. 279-285, 2005.
- [5] P. Du, A. Bueno-López, M. Verbaas, A.R. Almeida, M. Makkee, J.A. Moulijn, et al. "The effect of surface OH-population on the photocatalytic activity of rare earth-doped P25-TiO₂ in methylene blue degradation," *Journal of Catalysis* Vol. 260, pp. 75-80, 2008.
- [6] D.W. Hwang, J.S. Lee, W. Li, S.H. Oh. "Electronic Band Structure and Photocatalytic Activity of Ln₂Ti₂O₇ (Ln = La, Pr, Nd)," *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 107, pp. 4963-4970, 2003.
- [7] M. Saif, M.S.A. Abdel-Mottaleb. "Titanium dioxide nanomaterial doped with trivalent lanthanide ions of Tb, Eu and Sm: Preparation, characterization and potential applications," *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 360, pp. 2863–2874, 2007.
- [8] D. De la Cruz, J.C. Arévalo, J.G. Torres, R.G. Bautista Margulis, C. Ornelas, A. Aguilar-Elguézabal. "TiO₂ doped with Sm³⁺ by sol – gel: Synthesis, characterization and photocatalytic activity of diuron under solar light," *Catalysis*

Today, Vol. 166, pp. 152–158, 2011.

[9] Z.M. El-Bahy, A.A. Ismail, R.M. Mohamed. "Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue)," Journal of Hazardous Materials Vol. 166, pp. 138–143, 2009.

[10] F.B. Li, X.Z. Li, M.F. Hou, K.W. Cheah, W.C.H. Choy. "Enhanced photocatalytic activity of Ce³⁺-TiO₂ for 2-mercaptobenzothiazole degradation in aqueous suspension for odour control," Applied Catalysis A: General. Vol. 285, pp. 181-189, 2005.

[11] N. Saqib, R. Adnan, I. Shah. "A mini-review on rare earth metal-doped TiO₂ for photocatalytic remediation of wastewater," Environmental Science and Pollution Research, Vol. 23, pp. 15941–15951, 2016.

[12] Y. Zhang, H. Zhang, Y. Xu, Y. Wang. "Europium doped nanocrystalline titanium dioxide: preparation, phase transformation and photocatalytic properties," Journal of Materials Chemistry, Vol. 13, pp. 2261–2265, 2003.

[13] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller. "Photoinduced reactivity of titanium dioxide," Progress in Solid State Chemistry, Vol. 32, pp. 33–177, 2004.

[14] K.A. Hassal, "The biochemistry and uses of pesticides," Second ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990.

[15] C. Tomlin, "The pesticide manual," eleventh ed., British Crop Protection Council, Farnham Surrey, United Kingdom, 1997.

[16] D.M. Revitt, J.B. Ellis, N.R. Llewellyn, "Seasonal removal of herbicides in urban runoff, Urban Water, Vol. 4, pp. 13-19, 2002.

[17] M. Zhang, S. Geng, S.L. Ustin, K.K. Tanji. "Pesticide occurrence in groundwater in Tulare county, California," Environmental Monitoring and Assessment, Vol. 45, pp. 101-127, 1997.

[18] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, D. Alarcon, M.I. Maldonado, J. Caceres, "Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview," Solar energy, Vol. 75, pp. 329-336, 2003.

- [19] M. Carrier, M. Besson, C. Guillard, E. Gonze, "Removal of herbicide diuron and thermal degradation products under catalytic wet air oxidation conditions," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 91, 275-283, 2009.
- [20] J. Zhang, Z. Zheng, T. Zhao, Y. Zhao, L. Wang, Y. Zhong, Y. Xu, "Radiation-induced reduction of diuron by gamma-ray irradiation," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 151, pp. 465-472, 2008.
- [21] O. Bouras, J.C. Bollinger, M. Baudu, H. Khalaf, "Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays," *Applied Clay Science*, Vol. 37, pp. 240-250, 2007.
- [22] S. Bazot, P. Bois, C. Joyeux, T. Lebeau, "Mineralization of diuron [3-(3,4-dichlorophenyl)-1, 1-dimethylurea] by coimmobilized *Arthrobacter* sp. and *Delftia acidovorans*," *Biotechnology Letters*, Vol. 29, pp. 749-754, 2007.
- [23] S. Malato, J. Caceres, A.R. Fernandez, L. Piedra, M.D. Hernando, A. Aguera, J. Vial, "Photocatalytic Treatment of Diuron by Solar Photocatalysis: Evaluation of Main Intermediates and Toxicity," *Environmental Science and Technology*, Vol. 37, pp. 2516-2524, 2003.
- [24] A. Fujishima, T.N. Rao, T. A. Donald, "Titanium dioxide photocatalysis," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry. Reviews*, Vol. 1, pp. 1-21, 2000.
- [25] V. Stengl, S. Bakardjieva, N. Murafa, Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics Materials Chemistry and Physics*, 2009, 114: 217, (2009) 217-226.
- [26] A.-W. Xu, Y. Gao, H.Q. Liu, "The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare earth doped TiO₂ nanoparticles," *Journal of Catalysis*, Vol. 207, pp. 151-157, 2002.
- [27] K.M. Parida, N.Sahu, "Visible light induced photocatalytic activity of rare earth titania nanocomposites," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 287, pp. 151-158, 2008.

- [28] A.K. Datye, G. Riegel, J.R. Bolton, M. Huang, M.R. Prairie, "Microstructural Characterization of a Fumed Titanium Dioxide Photocatalyst," *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 115, pp. 236-239, 1995.
- [29] M. Ettliger, Highly Dispersed Metallic "Oxides Produced by the AEROSIL® Process," *Degussa's Technical Bulletin Pigments*, Vol. 56, 1995, Frankfurt, Germany.
- [30] P. Du, A. Bueno-López, M. Verbaas, A.R. Almeida, M. Makkee, J.A. Moulijn, et al. "The effect of surface OH-population on the photocatalytic activity of rare earth-doped P25-TiO₂ in methylene blue degradation," *Journal of Catalysis* Vol. 260, pp. 75-80, 2008.
- [31] J.Y. Ying, Z. Zhang, C.C. Wang, R. Zakaria, "Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalysts," *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 102, pp. 10871-10878, 1998.
- [32] H. Katsumata, M. Sada, Y. Nakaoka, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, "Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution by platinized TiO₂," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 171, pp. 1081-1087, 2009.
- [33] K. Mogyorosi, G. Vereb, Z. Ambrus, Zs. Pap, A. Kmetyko, A. Dombi, V. Danciu, A. "Cheesmand, Comparative study on UV and visible light sensitive bare and doped titanium dioxide photocatalysts for the decomposition of environmental pollutants in water." *Applied Catalysis A: General*, Vol. 417-418, pp. 26-36, 2012.
- [34] K. Yamada, H. Yamane, S. Matsushima, H. Nakamura, K. Ohira, M. Kouya, K. Kumada, "Effect of thermal treatment on photocatalytic activity of N-doped TiO₂ particles under visible light," *Thin Solid Films*, Vol. 516, pp. 7482-7487, 2008.
- [35] D. De la Cruz, J.C. Arevalo, G. Torres, R. G. Bautista, C. Ornelas, A. Aguilar, "TiO₂ Doped with Sm³⁺ by sol-gel: synthesis, characterization and photocatalytic activity of Diuron under solar light," *Catalysis Today*, Vol. 166, 152-158, 2011.
- [36] S. Sakthivel, M.V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D.M. Bahnemann, V. Murugesan, Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition:

characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂, Water Research 38 (2004) 3001-3008.

[37] T. Peng, D. Zhao, M. Liu, L. Lu, P. Cai, "Fabrication, characterization and photocatalytic activity of Gd³⁺ doped titania nanoparticles with mesostructure," Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 114, pp. 166-174, 2008.

[38] U.G. Akpan, H.B. Hameed, "The advancements in Sol-Gel method of doped-TiO₂ photocatalyst," Applied Catalyst A: General, Vol. 375, pp. 1-11, 2010.

[39] Y. Wang, H. Cheng, L. Zhang, Y. Hao, J. Ma, B. Xu, W. Li, "The preparation, characterization, photoelectrochemical and photocatalytic properties of lanthanide metal-ion-doped TiO₂ nanoparticles," Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 151, pp. 205-216, 2000.

[40] E. López Cuellar, A. Martínez-De La Cruz, N. Cávez Torres, J. Olicares Cortez, "Deposition of BiOBr thin films by thermal evaporation and evaluation of its photocatalytic activity," Catalysis Today, Vol. 252, pp. 2–6, 2015.

[41] A. Ismail, H. Bouzid, "Synthesis of mesoporous ceria/titania thin films for self-cleaning applications," Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 404, pp. 127-134, 2013.

[42] A. Lewkowicz, A. Synak, B. Grobelna, P. Bojarski, R. Bogdanowicz, J. Karczewski, K. Szczodrowski, M. Behrendt, "Thickness and structure change of titanium (IV) oxide thin films synthesized by the sol–gel spin coating method," Optical Materials, Vol. 36, pp. 1739-1744, 2014.

[43] F.B. Li, X.Z. Li, M.F. Hou, K.W. Cheah, W.C.H. Choy, "Enhanced photocatalytic activity of Ce³⁺-TiO₂ for 2-mercaptobenzothiazole degradation in aqueous suspension for odour control," Applied Catalysis A: General, Vol. 285, pp. 181-189, 2005.

[44] I. Sta, M. Jlassi, M. Hajji, M.F. Boujmil, R. Jerbi, M. Kandyla, M. Kompitsas, H. Ezzaouia, "Structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by spin coating," J Sol-Gel Sci Technol, Vol. 72, pp.421-427, 2014.

- [45] L. Chung, W.F. Chen, P. Koshy, C.C. Sorrell, "Effect of Ce-doping on the photocatalytic performance of TiO₂ thin films," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 197, pp. 236-239, 2017.
- [46] A. Verma, A.G. Joshi, A.K. Bakhshi, S.M. Shivaprasad, S.A. Agnihotry, "Variations in the structural, optical and electrochemical properties of CeO₂-TiO₂ films as a function of TiO₂ content," *Applied Surface Science*, Vol. 252, pp.5131-5142, 2006.
- [47] H. Oh, J. Krantz, I. Litzov, T. Stubhan, L. Pinna, C.J. Brabec, "Comparison of various sol-gel derived metal oxide layers for inverted organic solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 95, pp.2194-2199, 2011.
- [48] R. Mechiakh, N. Ben Sedrineb, R. Chtouroub, R. Bensahac, "Correlation between microstructure and optical properties of nano-crystalline TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating," *Applied Surface Science*, Vol. 257, pp.670-676, 2010.
- [49] D. De la Cruz Romero, G.T. Torres, J.C. Arévalo, R. Gomez, A. Aguilar-Elguezabal, "Synthesis and characterization of TiO₂ doping with rare earths by sol-gel method: photocatalytic activity for phenol degradation", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 56, pp. 219–226, 2010.
- [50] Q. Chen, D. Jiang, W. Shi, D. Wua, Y. Xu, "Visible-light-activated Ce-Si co-doped TiO₂ photocatalyst", *Applied Surface Science*, Vol. 255, pp. 7918–7924, 2009.
- [51] C. Belver, J. Bedia, M.A. Álvarez-Montero, J.J. Rodriguez, "Solar photocatalytic purification of water with Ce-doped TiO₂/clayheterostructures", *Catalysis Today*, Vol. 266, pp. 36–45, 2016.
- [52] J. Hoon Park, W. Sung Kim, D.-H. Jo, J. Sang Kim, J. Myung Park, "Effect of Ce conversion underlayer coating on the photo-catalytic activity of TiO₂ sol-gel film deposited on hot-dip GI", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, pp. 1965–1972, 2014.

- [53] Q.-Z. Yana, X.-T. Sua, Z.-Y. Huangb, C.-C. Gea, "Sol-gel auto-igniting synthesis and structural property of cerium-doped titanium dioxide nanosized powders", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 26, pp. 915–921, 2006.
- [54] A.A. Ashkarran, S.M. Aghigh, M. kavianipour, N.J. Farahani, "Visible light photo- and bioactivity of Ag/TiO₂ nanocomposite with various silver contents", *Current Applied Physics*, Vol. 11, pp. 1048–1055, 2011.
- [55] J.C. Arévalo Pérez, J.G. Torres, A. Cervantes Uribe, H. Perez Vidal, A.C. García, A.I. Colorado, A.A. Silahua Pavón, W.M. Contreras Sánchez, "Use of Multivariable Analysis (ANOVA) to Compare Irradiation Sources on Diuron Destruction by Photocatalysis Using TiO₂-P25 Impregnated with Sm³⁺, Eu³⁺ and Gd³⁺", *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, Vol. 9, 374, 2018.
- [56] R. Vinu, G. Madras, "Photocatalytic activity of Ag-substituted and impregnated nano-TiO₂", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 366, 130–140, 2009.
- [57] L. Ellselami, F. Dappozze, A. Houas, C. Guillard, "Effect of Ag⁺ reduction on the photocatalytic activity of Ag-doped TiO₂", *Superlattices and Microstructures*, Vol. 366, pp. 511–518, 2017.
- [58] P. Dong, F. Yang, X. Cheng, Z. Huang, X. Nie, Y. Xiao, X. Zhang, "Plasmon enhanced photocatalytic and antimicrobial activities of Ag-TiO₂ nanocomposites under visible light irradiation prepared by DBD cold plasma treatment", *Materials Science & Engineering C*, Vol. 96, pp. 197–204, 2019.
- [59] M. A. Behnajady, H. Eskandarloo, "Silver and copper co-impregnated onto TiO₂-P25 nanoparticles and its photocatalytic activity", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 228, pp. 1207–1213, 2013.
- [60] L.G. Devi, B. Nagaraj, K. E. Rajashekhar, "Synergistic effect of Ag deposition and nitrogen doping in TiO₂ for the degradation of phenol under solar irradiation in presence of electron acceptor", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 181-182, pp. 259–266, 2012.
- [61] P. Du, A. Bueno-López, M. Verbaas, A.R. Almeida, M. Makkee, J.A. Moulijn, G. Mul, "The effect of surface OH-population on the photocatalytic activity of rare earth-

doped P25-TiO₂ in methylene blue degradation”, Journal of Catalysis, Vol. 260, pp. 75–80, 2008.

[62] A. Sclafani, J.M. Herrmann, “Influence of metallic silver and of platinum-silver bimetallic deposits on the photocatalytic activity of titania (anatase and rutile) in organic and aqueous media”, Journal of Photochemistry and Photobiology .4 Chemistry, Vol. 113, pp. 181–188, 1998.

[63] H.T. Rena, S.Y. Jia, J.J. Zoua, S.H. Wua, X. Han, “A facile preparation of Ag₂O/P25 photocatalyst for selective reduction of nitrate”, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 176, pp. 53–61, 2015.

[64] X. Pan, Y.J. Xu, “Defect Mediated Growth of Noble Metal (Ag, Pt and Pd) Nanoparticles on TiO₂ with Oxygen Vacancies for Photocatalytic Redox Reactions under Visible Light”, Journal of Physical Chemistry C, Vol. 117, pp. 17996–18005, 2013.

[65] S. Oros-Ruiz, R. Zanella, B. Prado, “Photocatalytic degradation of trimethoprim by metallic nanoparticlessupported on TiO₂-P25”, Journal of Hazardous Materials, Vol. 263, pp. 28-35, 2013.

[66] X. Zheng, X. Li, H. Peng, J. Wen, “Ag-decorated core-shell Sm₂O₃@TiO₂ nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic performance”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 123, pp. 206-215, 2018.

[67] D. De la Cruz Romero, G.T. Torres, J.C. Arévalo, R. Gomez. A. Aguilar-Elguezabal. “Synthesis and characterization of TiO₂ doping with rare earths by sol-gel method: photocatalytic activity for phenol degradation”, Journal of Sol-Gel Science and Technology; Vol.56, pp. 219–226, 2010.

[68] D. De la Cruz, J.C. Arevalo, G. Torres, R. G. Bautista, C. Ornelas, A. Aguilar, “TiO₂ Doped with Sm³⁺ by sol-gel: synthesis, characterization and photocatalytic activity of Diuron under solar light”, Catalysis Today, Vol. 166, pp. 152-158, 2011.

[69] L.G. Devi, B. Nagaraj, “Disinfection of Escherichia Coli Gram Negative Bacteria Using Surface Modified TiO₂: Optimization of Ag Metallization and Depiction of

Charge Transfer Mechanism”, *Photochemistry and Photobiology*, Vol. 90, pp. 1089-1098, 2014.

[70] Q.Z. Yana, X.T. Su, Z.Y. Huang, C.C. Ge, “Sol–gel auto-igniting synthesis and structural property of cerium-doped titanium dioxide nanosized powders”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 26, pp. 915-921, 2006.

[71] M. Skaf, S. Aouad, S. Hany, R. Cousin, E. Abi-Aad, A. Aboukaïs, “Physicochemical characterization and catalytic performance of 10% Ag/CeO₂ catalysts prepared by impregnation and deposition–precipitation”, *Journal of Catalysis*, Vol. 320, pp. 137-146, 2014.

[72] X. Fan, J. Wan, E. Liu, L. Sun, Y. Hu, H. Li, X. Hu, J. Fan, “High-efficiency Photoelectrocatalytic Hydrogen generation Enabled by Ag deposited and Ce doped TiO₂ nanotube arrays”, *Ceramics International*, Vol. 41, pp. 5107-5116, 2015.

[73] R. Zanella, E. Avella, R.M. Ramírez Zamora, F. Castellón Barraza, J.C. Durán-Álvarez, “Enhanced photocatalytic degradation of sulfamethoxazole by deposition of Au, Ag and Cu metallic nanoparticles on TiO₂”, *Journal Environmental Technology*, Vol. 39, pp. 2353-2364, 2018.

[74] L. Yu, X. Yang, J. He, Y. He, D. Wang, “One-step hydrothermal method to prepare nitrogen and lanthanum co-doped TiO₂ nanocrystals with exposed {001} facets and study on their photocatalytic activities in visible light”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 637, pp. 308-314, 2015.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco
México.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

“Modificación superficial con Ag del TiO₂ dopado con lantánidos en fotocatalisis heterogénea solar”

5.1 Conclusiones Generales

Los iones trivalentes de lantánidos tales como el La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu y Gd, al ser empleados como dopantes a bajas concentraciones en el TiO_2 en forma de polvos, utilizando en la preparación el método sol-gel, modifican y mejoran las propiedades texturales, estructurales y electrónicas de este sólido, para favorecer la respuesta espectral e incrementar la actividad fotocatalítica hacia longitudes correspondientes a la región visible; y así emplear el recurso renovable de la luz solar para proceso de fotodegradación de contaminantes en medio acuoso. Los materiales dopados con mayor actividad fueron aquellos que se estabilizaron térmicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$, para generar en la Titania la fase cristalina más activa, la anatasa. Bajo estas condiciones los iones dopantes de La y Ce presentaron el mejor comportamiento fotocatalítico empleando la menor cantidad de éstos, pero el Ce debido a la capacidad que tiene al variar en su estado de oxidación y al fácil acoplamiento que tiene su estructura cristalina en la anatasa presenta una ligera ventaja. Esta conducta no se reflejó al cambiar la molécula a degradar, ya que al emplear metil paratión como contaminante, el material dopado con Eu a 0.3% en peso exhibió la actividad más elevada, por lo que se puede establecer una afinidad por parte de los dopantes hacia los grupos funcionales que componen a las moléculas modelo contaminantes, ya que es posible la formación de complejos afines a los dopantes, por la presencia de los orbitales f en estos materiales.

Empleando una ruta diferente de preparación de fotocatalizadores dopados en polvos, se utilizó el método de impregnación, para analizar el efecto superficial de los lantánidos como dopantes en una versión comercial de la Titania (TiO_2 -P25). Se encontró que al suministrar un tratamiento térmico al sólido comercial, la eliminación de impurezas propicia cambios en las bandas de absorción hacia la luz visible, debido a la formación de vacancias de oxígeno en el material, que en sinergia con los iones de los lantánidos incrementan significativamente la fotoactividad de la Titania, para lo cual se realizó un diseño experimental completamente aleatorio con la finalidad de establecer las condiciones experimentales en las cuales se manifiesta un mejor comportamiento fotocatalítico

en la degradación de contaminantes como el diuron. De acuerdo con los resultados, utilizando como dopante Gd a 0.3% en peso, bajo luz solar se obtiene el mejor proceso de degradación y mineralización del contaminante.

Debido a la mínima cantidad de dopante que se emplea en el TiO_2 y por las ventajas que ofrece el ion Ce^{3+} como dopante fue elegido para la fabricación, caracterización y evaluación fotocatalítica de películas dopadas de Titania dopada sobre vidrio de borosilicato. La presencia este ion como dopante en películas delgadas mejora las propiedades fotocatalíticas y morfológicas de la Titania, similar a lo que ocurre en la forma de polvos. Sin embargo, al incrementar el contenido de Ce el espesor de la película aumenta, pero disminuye su rugosidad, al colocar solo una capa. Cuando las capas se incrementan, la rugosidad sigue disminuyendo, pero con un contenido de dopante mayor la rugosidad aumenta. Esto favorece al comportamiento fotocatalítico porque evita procesos de adsorción de la molécula contaminante que limite el proceso y la presencia del Ce causa un desbalance de cargas y manifestando una coexistencia de estados Ce^{3+} - Ce^{4+} y Ti^{3+} - Ti^{4+} , lo que en consecuencia desencadena la aparición de vacancias de oxígeno, lo que sin duda permite disminuir la E_g y aumentar la capacidad de la Titania para absorber radiación de correspondiente a la luz visible. La ventaja principal de los sistemas en películas delgadas es la facilidad para separar el material fotocatalítico del medio en reacción y la posibilidad de emplear el material durante varios ciclos de reuso sin que se pierda la actividad con el uso constante.

Por otra parte, se analizó el comportamiento de la Ag como dopante en el TiO_2 , considerando los dos métodos de síntesis empleados en los materiales dopados con lantánidos y el uso de una forma comercial de la Titania. El dopado con Ag utilizando los diferentes métodos de síntesis muestra una mejora en las propiedades morfológicas, estructurales, electrónicas y fotocatalíticas del semiconductor, similar a lo presentado con el dopaje con lantánidos. Tanto los materiales preparados por sol-gel e impregnación manifestaron un mejor comportamiento fotocatalítico por debajo de 0.3% en peso de Ag como dopante, excediendo esta cantidad de plata la actividad fotocatalítica de la Titania sintetizada y comercial se reduce significativamente. El mejoramiento en la fotoactividad de

estos materiales dopados con Ag a 0.3% se debe principalmente a la eficiente separación de los pares electrón-hueco generados en el proceso y a su tiempo de vida prolongado. Lo que atrae fotoelectrones para capturarlos en la superficie del semiconductor y transfiriéndolos directamente al O₂ disponible con el objetivo de transformarlos en especies oxidantes, que combinados con los radicales hidróxilos fotoproducidos por los huecos, incrementan la efectividad en el proceso.

Ya descrita la efectividad y la cantidad ideal del Ce³⁺ y la Ag⁺ como dopantes en la Titania se analizó la interacción entre ellos en un mismo sólido fotocatalítico. La presencia de ambos iones en el TiO₂ incrementa el tamaño de partícula, al modificar la incorporación de la Ag por el método deposito-precipitación, posiblemente por la buena dispersión que se presenta. Por otro, lado ambos iones producen un mejor corrimiento de las bandas de absorción hacia el visible, lo que disminuye considerablemente la E_g del semiconductor. En la evaluación catalítica no se manifestó el mismo comportamiento que describieron las caracterizaciones, debido a la baja efectividad que obtuvo el material con ambos iones dopantes, posiblemente esto se puede atribuir al estrecho contacto entre los iones, que sirvieron como centros de recombinación de los pares electrón-hueco que redujeron la actividad fotocatalítica. Reduciendo este contacto o mejorando la dispersión de los iones en la Titania se puede favorecer el comportamiento fotocatalítico utilizando luz visible o solar.

5.2 Perspectivas

Para mejorar la interacción de los iones Ce^{3+} y Ag^+ se intentó modificar el proceso de impregnación de la Ag, preparando en un paso previo la estructura y forma de las partículas de Ag, para ello se empleó la metodología reportada por Vigneshwaran *et al*, la cual requirió de una solución de almidón acuoso que a condiciones de esterilización (120 °C y 15 psi) en presencia de una solución precursora de Ag soluble en agua durante 5 minutos [1]. Este procedimiento fue validado y se sintetizaron nanopartículas de Ag en estado metálico estabilizadas en almidón, la cuales presentaron un color amarillo, característico de este tipo de soluciones, debido al plasmón superficial de resonancia que generan las nanopartículas metálicas de Ag en medio acuoso. En la Figura 1 se muestran las bandas de absorción correspondientes al plasmón superficial de las nanopartículas de Ag, las cuales aumentaron de acuerdo con el contenido de Ag.

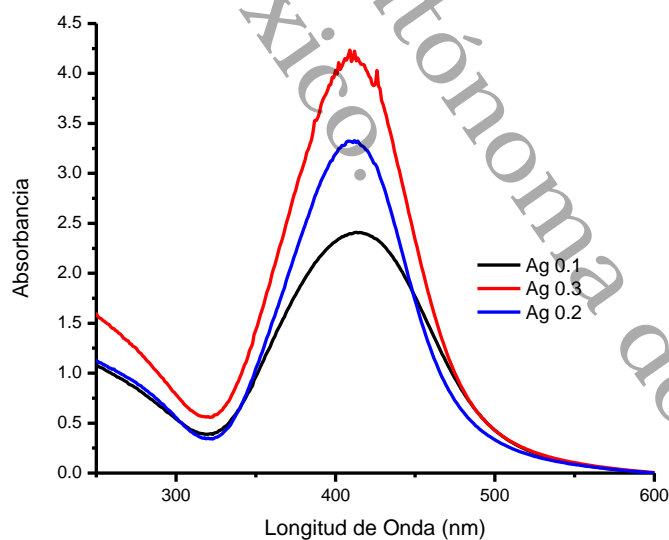


Figura 1. Banda de absorción correspondiente al plasmón superficial de resonancia producido por nanopartículas metálicas de Ag disueltas en almidón acuoso.

Al colocar en contacto estas nanopartículas de Ag con el contenido deseado en la Titania, se presentó un fenómeno no esperado, ya que al intentarlas impregnar

la superficie de semiconductor actuó como oxidante, modificando el aspecto y el color de la solución cambiando de color amarillo a gris, evidenciando la formación de Ag_2O por este cambio. La Figura 2 visualiza esta transformación.



Figura 2. Cambio en el estado de oxidación de las nanopartículas de Ag en contacto con el TiO_2 .

Como perspectiva se podría mejorar esta interacción entre las nanopartículas metálicas de Ag y la Titania, hidroxilando la superficie de este semiconductor, lo cual mantendría grupos hidroxilos disponibles, los cuales son necesarios para mantener el estado metálico de la Ag, éstos sin lugar a duda los proporciona el almidón por eso en solución acuosa se mantiene el estado metálico. Se sabe que el TiO_2 estructurado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ no posee grupos hidroxilos superficiales, lo adquiere al entrar en contacto con el agua, pero en este caso al entrar en contacto con las nanopartículas disueltas en almidón, el TiO_2 absorbe esos grupos OH, desprotegiendo a la Ag obligando a este metal a oxidarse.

Otra solución para este inconveniente sería aplicar un método de reducción de la Ag en medio acuoso que este en contacto con el TiO_2 , lo cual recientemente se ha elaborado aplicando la metodología de síntesis por fotodeposición [2].

Valdría la pena a futuro explorar la actividad fotocatalítica de los materiales con interacción Ag-Ce/ TiO_2 con una molécula modelo diferente al fenol, ya que se ha reportado que este compuesto en el proceso oxidación catalítica vía húmeda a concentraciones elevadas produce fenómenos de polimerización en catalizadores de TiO_2 modificados con metales nobles como el Pt y el Ru [3]. Lo cual posiblemente suceda en este estudio, sin tener la certeza de que exista envenenamiento del catalizador por parte del fenol. Aunque el proceso fotocatalítico se realiza a condiciones suaves la concentración empleada para su degradación fue de 50 mg/L ,

lo cual es elevado con respecto a otros reportes que describe la degradación de este compuesto a concentraciones de 10 mg/L [4]. La reducción en la concentración inicial del fenol en la evaluación fotocatalítica podrían influir en la actividad de los materiales analizados en este trabajo, por lo que esta variable se puede tomar en cuenta para mejorar la eficiencia de estos materiales.

5.3 Bibliografía

- [1] N. Vigneshwaran, R. P. Nachane, R. H. Balasubramanya and P. V. Varadarajan, "A novel one-pot 'green' synthesis of stable silver nanoparticles using soluble starch" *Carbohydrate Research*, Vol. 341, pp. 2012-2018, 2006.
- [2] K. Wenderich, G. Mul, "Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis: A Review, *Chemical Reviews* Vol. 116, pp. 14587–14619, 2016.
- [3] A. Espinosa de los Monteros, G. Lafaye, A. Cervantes, G. Del Angel, J. Barbier Jr, G. Torres, "Catalytic wet air oxidation of phenol over metal catalyst (Ru, Pt) supported on TiO₂-CeO₂ oxides", *Catalysis Today*, Vol. 258, pp. 564–569, 2015.
- [4] H. Li, J. Ji, C. Cheng, K. Liang, "Preparation of phenol-formaldehyde resin-coupled TiO₂ and study of photocatalytic activity during phenol degradation under sunlight", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 122, pp. 25-30, 2018.