

Capítulo 3 Efecto de la incorporación de Mo y Ag en las propiedades fotocatalíticas de TiO₂ para la degradación de contaminantes orgánicos en agua

Chapter 3 Effect of Mo and Ag incorporation on the photocatalytic properties of TiO₂ for the degradation of organic pollutants in water

ACOSTA-MENDIOLA, Ilse Larissa†, ZERMEÑO-RESENDIZ, Brenda Berenice MOCTEZUMA, Edgar* y GONZALEZ-PEREYRA, Daniela

Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Manuel Nava # 6, 78290 San Luis Potosí, S.L.P., Mexico

ID 1^{er} Autor: *Ilse Larissa, Acosta-Mendiola* / **ORC ID:** 0000-0002-4891-2899, **CVU CONACYT ID:** 822934

ID 1^{er} Coautor: *Brenda Berenice, Zermeño-Resendiz* / **ORC ID:** 0000-0003-0958-6450, **CVU CONACYT ID:** 169262

ID 2^{do} Coautor: *Edgar, Moctezuma* / **ORC ID:** 0000-0002-6350-3786, **CVU CONACYT ID:** 13492

ID 3^{er} Coautor: *Daniela, González-Pereyra* / **ORC ID:** 0000-0002-7098-2359, **CVU CONACYT ID:** 929577

DOI: 10.35429/H.2022.9.38.50

I. Acosta, B. Zermeno, E. Moctezuma y D. González

*edgar@uaslp.mx

S. Figueroa & J. Sierra (VV. AA.). Ingeniería y Materiales Aplicados al Medio Ambiente. Handbooks-TI - ©ECORFAN-Mexico, 2022.

Resumen

Actualmente el suministro de agua de buena calidad es un enorme desafío para la humanidad debido a problemas como, escases de agua y deterioro de su calidad a causa de la presencia de contaminantes. La fotocatalisis heterogénea es uno de los procesos de oxidación avanzada de gran eficiencia para la degradación y mineralización de micro contaminantes orgánicos presentes en agua. Entre los materiales semiconductores empleados como catalizadores en procesos fotocatalíticos destaca el TiO_2 . El diseño de materiales que tengan la capacidad de mejorar el proceso fotocatalítico, incrementando la absorción de la luz o mejorando la transferencia de las cargas es uno de los temas de gran interés. En este trabajo se explora el efecto del Mo y Ag en las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 para la remoción de contaminantes orgánicos en agua. La síntesis de los materiales Mo- TiO_2 se llevó a cabo empleando el método sol-gel (SG) y el método sol-gel asistido con ultrasonido (SG-U) incorporando el Mo *in-situ* en proporciones de 5 y 10% en mol de MoO_3 . Por otro lado, los materiales Ag- TiO_2 se sintetizaron por el método de foto-deposición de Ag en TiO_2 P25. Los fotocatalizadores se caracterizaron por espectroscopía FTIR, espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa y Difracción de rayos X. La evaluación de la actividad fotocatalítica se realizó con naranja de metilo y con 4-clorofenol con concentración inicial de 20 ppm. Como resultado se obtuvo que, los fotocatalizadores Ag- TiO_2 presentaron mayor actividad catalítica para la degradación de las moléculas orgánicas, pudiendo deberse a la deposición de Ag sobre la superficie del material que actúa como co-catalizador, mejorando la transferencia de cargas fotogeneradas. Por otro lado, de acuerdo con los resultados de caracterización, el Mo podría actuar como dopante, incrementando la absorción de luz de los materiales, pero generando un efecto adverso en la actividad catalítica.

Degradación fotocatalítica, Mo- TiO_2 , Ag- TiO_2

Abstract

Nowadays the good quality water supply is a great challenge for humanity because of problems such as lack of water and deterioration of its quality due to pollutants. Heterogeneous photocatalysis is one of the advanced oxidation processes of great efficiency for the degradation and mineralization of organic micropollutants present in water. Among the semiconductor materials employed as catalysts in photocatalytic processes, TiO_2 is the most studied material. The design of materials that can improve the photocatalytic process by increasing light absorption or improving charge transference is a topic of great interest. In this research work, the effect of Mo and Ag on the photocatalytic properties of TiO_2 for organic pollutants remotion of water has been studied. The synthesis of Mo- TiO_2 materials was carried out using the sol-gel method and ultrasound-assisted sol-gel method incorporating Mo species *In situ* in stoichiometric quantities of 5 and 10% weight. On the other hand, Ag- TiO_2 materials were synthesized by the photo deposition method of Ag over the TiO_2 P25 surface. The catalysts were characterized by FTIR spectroscopy, UV-vis reflectance diffuse spectroscopy, and X-ray diffraction. The photocatalytic activity was determined by the degradation of an aqueous solutions of methyl orange and 4-chlorophenol with an initial concentration of 20 ppm. As a result Ag- TiO_2 photocatalysts presented better catalytic activity for the degradation of the organic molecules. This may be due to the deposition of Ag over the material surface, which acts as a co-catalyst improving the charge transference. On the other side, according to material characterization results, Mo species could act as a dopant, increasing light absorption of the materials but generating an adverse effect on the catalytic activity.

Keywords: Photocatalytic degradation, Mo- TiO_2 , Ag- TiO_2

Introducción

El crecimiento de la población y el desarrollo urbano e industrial ha traído como consecuencia el deterioro de la calidad del agua y del aire. Entre los tipos de contaminantes comúnmente detectados en agua se encuentran los provenientes de la industria, los residuos municipales y de agricultura. Los principales contaminantes en aguas residuales son los contaminantes orgánicos e inorgánicos. La industria química es la principal fuente de este tipo de compuestos (Chong, Jin, Chow, & Saint, 2010). La eliminación de contaminantes tóxicos tal como, colorantes, compuestos fenólicos, productos farmacéuticos y de cuidado personal es una actividad bastante compleja que ha atraído considerable atención hoy en día.

El tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorantes es de gran relevancia debido al contenido de la materia prima utilizada en la síntesis de estos compuestos, como las aminas, empleadas en la producción de colorantes azoicos (Teh & Mohamed, 2011). La principal fuente de contaminación de colorantes es la industria textil. Por otro lado, la presencia de fenoles y sus derivados en agua es otro gran problema de contaminación. Los compuestos fenólicos son liberados a los ecosistemas acuáticos a través de una gran variedad de industrias, tales como, refinerías de petróleo, industrias de síntesis química, de papel, plástico, textiles, farmacéutica, así como industria de síntesis de herbicidas y plaguicidas (Teh & Mohamed, 2011). La exposición prolongada a este tipo de contaminantes puede provocar daños a la salud humana y la salud de la flora y fauna de los ecosistemas contaminados. La precipitación química, filtración, electrodeposición y adsorción son algunos de los métodos empleados para el tratamiento de agua (Teh & Mohamed, 2011). Sin embargo, estos métodos no son altamente efectivos para la eliminación de micro contaminantes emergentes.

La oxidación fotocatalítica es un Proceso de Oxidación Avanzada con la capacidad de oxidar una gran variedad de contaminantes recalcitrantes entre los que se incluyen los colorantes y compuestos fenólicos. El óxido de titanio ha sido ampliamente usado en reacciones fotocatalíticas debido a su elevada actividad catalítica para oxidar una gran variedad de sustratos orgánicos e inorgánicos presentes en agua y aire a través de procesos redox, además, es relativamente barato y químicamente estable (Kanakaraju, Glass, & Oelgemoeller, 2014). El TiO_2 Degusa (Evonik) P25 específicamente, es el material que ha demostrado la mayor eficiencia. Está compuesto por las fases cristalinas anatasa y rutilo en proporciones de 70:30 o 80:20.

A pesar de que el óxido de titanio es el semiconductor más empleado en fotocatálisis por su relación costo-eficiencia y ha sido estudiado en procesos de remoción de contaminantes orgánicos, inorgánicos y metálicos en agua, presenta como desventaja su amplio ancho de banda prohibida que lo limita a absorber una pequeña porción de radiación UV, además el material sufre una rápida recombinación de electrones y huecos formados. Con el fin de ampliar la respuesta del fotocatalizador al espectro solar, se han estudiado varias soluciones ingenieriles, como la incorporación de iones metálicos, el dopaje con no metales y el co-dopaje con una combinación metal/metal, no-metal/metal y no metal/no metal en la matriz del semiconductor.

Respecto al uso de metales de transición en procesos fotocatalíticos, se ha estudiado que el dopaje del semiconductor TiO_2 con Mo puede ampliar el intervalo del espectro de absorción del TiO_2 . El ion Mo tiene un radio similar al de los iones Ti, es ideal para dopar el catalizador sin generar grandes perturbaciones, y tiene la capacidad de promover la transferencia de cargas (Pirzada, Mehraj, Bhat, & Sabir, 2018). El dopaje con Mo introduce un nivel de donantes debajo de la banda de conducción causando una ligera perturbación, lo que puede reducir la recombinación de cargas (Nasi, y otros, 2019).

Algunos estudios sobre el dopaje de TiO_2 con Mo han sido realizados y probados en la degradación de colorantes como rodamina, naranja de metilo y azul de metileno (Pirzada, Mehraj, Bhat, & Sabir, 2018) (Nasi, y otros, 2019) (Wang, Bai, Sun, Jiang, & Lian, 2013). De manera adicional al estudio de materiales capaces de absorber luz visible, la separación de e^- y h^+ fotogenerados es de gran importancia para la actividad fotocatalítica. Con la síntesis de materiales híbridos se promueve la separación de cargas fotogeneradas. Entre los diseños de materiales que han sido explorados se encuentra el uso de co-catalizadores. Esta estrategia consiste en el uso de un metal semiconductor acoplado al óxido semiconductor, de tal manera que los electrones generados en el semiconductor migren a la superficie del metal, previniendo la recombinación de cargas (Wenderich & Mul, 2016).

Entre las técnicas ampliamente estudiadas para la síntesis de materiales se incluye el método sol-gel, el cual es una ruta versátil para la obtención de materiales cerámicos. El método involucra la obtención de redes inorgánicas a través de la formación de una suspensión coloidal (sol) y el proceso consiste en la transformación química del sol a un gel y el subsecuente postratamiento y transición al material sólido (Karatutlu, Barhoum, & Sapelkin, 2018). La técnica sol-gel presenta varias ventajas, tal como la pureza del producto, homogeneidad y la posibilidad de obtener materiales híbridos (orgánicos-inorgánicos) a escala micrométrica y nanométrica (Catauro & Pacifico, 2017). Por su parte, la síntesis por el método ultrasónico es una valiosa herramienta para la obtención de materiales nanoestructurados. La radiación ultrasónica tiene la capacidad de romper enlaces químicos y crear productos. Entre las ventajas de este método se incluye la rápida formación de nanopartículas con distribución de tamaño estrecho y elevada pureza.

Además, la sonicación puede reducir el tamaño de partícula del sólido y consecuentemente incrementar el área superficial reactiva (Ghows & Entezari, 2010). Con la combinación de los métodos de síntesis, se explotan las ventajas que tiene cada método en forma particular y se minimizan las desventajas de los mismos, para entonces, obtener materiales con propiedades únicas (Sánchez-Martínez, Juárez-Ramírez, Torres-Martínez, & de León-Abarte, 2016)

Por otro lado, el método de foto-deposición es uno de los métodos más sencillos para sintetizar nanocompuestos de metal noble/semiconductor. A diferencia de otros métodos, la técnica de foto-deposición no requiere el uso de elevadas temperaturas, agentes redox, potencial eléctrico, procesamiento con multietapas y métodos de reducción foto-inducida, solo requiere de una fuente de irradiación de luz (Wenderich & Mul, 2016). Para llevar a cabo la técnica se requiere que la energía del fotón incidente sea mayor a la energía de banda prohibida del catalizador, además de un semiconductor con propiedades texturales apropiadas para el depósito de las partículas metálicas sobre la superficie, para lo cual se usó el TiO₂ Evonik P25.

El objetivo de este trabajo es la síntesis de materiales semiconductores que permitan mejorar el proceso de degradación de contaminantes emergentes en agua mediante fotocatalisis heterogénea. Se explora el uso de métodos de síntesis combinados y su efecto en las propiedades fotocatalíticas de los óxidos semiconductores. Además, se aborda las distintas estrategias para mejorar la eficiencia del proceso, mediante la mejora de absorción de luz o la mejora en la transferencia de cargas fotogeneradas. El uso de los materiales sintetizados en el proceso fotocatalítico tiene el objetivo de remover micro contaminantes emergentes en agua tal como el colorante naranja de metilo y el compuesto aromático 4-clorofenol, moléculas orgánicas que han sido detectadas como contaminantes en distintos cuerpos de agua y se sabe que ocasionan daños potenciales a la salud humana.

Metodología experimental de síntesis de catalizadores

Se sintetizaron los catalizadores Mo-TiO₂ por el método sol-gel empleando como precursor metálico el butóxido de titanio y como solvente isopropanol. Para la preparación de TiO₂ puro, primeramente, se mezcló el butóxido de titanio con alcohol en cantidades estequiométricas para una relación molar alcohol/alcóxido=12. La mezcla se homogenizó durante una hora manteniendo constante agitación. Para iniciar la etapa de hidrólisis, se añadió gota a gota una mezcla de agua y alcohol. Se empleó una relación molar de agua/alcóxido=8. Una vez terminada la hidrólisis, la mezcla se mantuvo en agitación y reflujo durante dos horas a 65°C. Posterior a la reacción, el gel resultante se mantuvo en añejamiento por 40 horas aproximadamente y se secó en una estufa a 60°C por 24 horas para eliminar el exceso de alcohol. Por último, el material se sometió a un tratamiento térmico en un horno tubular y en atmósfera de oxígeno con una velocidad de calentamiento de 10°C/min manteniéndose 1 h a 100°C, 1 h a 200°C y 6 horas a 600°C.

Para la síntesis de los catalizadores de TiO₂ dopado con molibdeno se usó como precursor el molibdato de amonio tetra hidratado, el cual se disolvió completamente en agua y se añadió durante la reacción de síntesis. La cantidad de molibdato de amonio empleado fue con base a cálculos estequiométricos para obtener el TiO₂ con 5 y 10% mol de MoO₃. Concluida la hidrólisis, los materiales se mantuvieron reaccionando por dos horas a 65°C bajo agitación y reflujo. El gel resultante se sometió al mismo tratamiento térmico que el óxido de titanio puro.

Los materiales Mo-TiO₂ también fueron sintetizados por el método sol-gel asistido con una sonda de ultrasonido modelo GEX750, la cual trabaja con una potencia de 750 Watts y una frecuencia de 20 KHz. Para la síntesis de los materiales se emplearon los mismos reactivos con la relación estequiométrica utilizada para la preparación de los catalizadores por la técnica sol-gel convencional. Se mezcló el butóxido de titanio y el alcohol isopropílico, y se sometió a agitación por 30 minutos en una parrilla de agitación magnética. Posteriormente, la mezcla se transfirió al sistema de reacción, en donde se introdujo la sonda de ultrasonido. Para la etapa de hidrólisis, se agregó gota a gota la mezcla de agua/alcohol, manteniendo la agitación ultrasónica con una amplitud de 20%. Una vez terminada la hidrólisis, la mezcla se mantuvo en el procesador ultrasónico durante 2 horas. El material resultante se sometió al mismo tratamiento térmico antes descrito.

La síntesis de los materiales Ag-TiO₂ se realizó empleando la técnica de foto-deposición, para lo cual, se utilizó nitrato de plata como precursor. La metodología que se empleó consistió en suspender 1 gramo del material TiO₂ Evonik P25 en 300 mL de agua desionizada y sonicar durante 15 minutos, posteriormente, se adicionó la cantidad apropiada de nitrato de plata (1% en peso) disuelta en 10 mL de agua. La suspensión se transfirió a un reactor fotocatalítico (FCQ-UASLP) y se mantuvo en agitación en oscuridad durante 30 minutos, transcurrido este tiempo, el sistema se purgó empleando flujo de gas N₂ por 30 min. La reacción de foto-deposición se inició encendiendo las 4 lámparas UV del fotoreactor de λ_{max} de 365 nm y se continuó por 5 horas manteniendo agitación y flujo constante de N₂. Finalizando la reacción se recuperó el catalizador por filtración al vacío. El material se secó en una estufa a 60°C por 12 horas y posteriormente se somete a tratamiento térmico durante 4 horas a 200 °C.

Caracterización de catalizadores

Los materiales sintetizados se analizaron mediante Espectroscopía Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa con el fin de determinar su energía de banda prohibida (E_g). El análisis se realizó en un espectrofotómetro marca Thermo Scientific modelo Evolution 600. Las muestras se analizaron en el rango de 200 a 800 nm. Como resultado se obtuvo el espectro de absorción de los materiales sintetizados, así como la gráfica de $f(R)$ contra λ . Los análisis de espectroscopia FTIR se realizaron en un espectrofotómetro de infrarrojo con Transformada de Fourier marca Thermo Scientific Nicolet iS10-FT-IR. Los análisis de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro marca Rigaku, el cual emplea radiación correspondiente a CuK α con $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

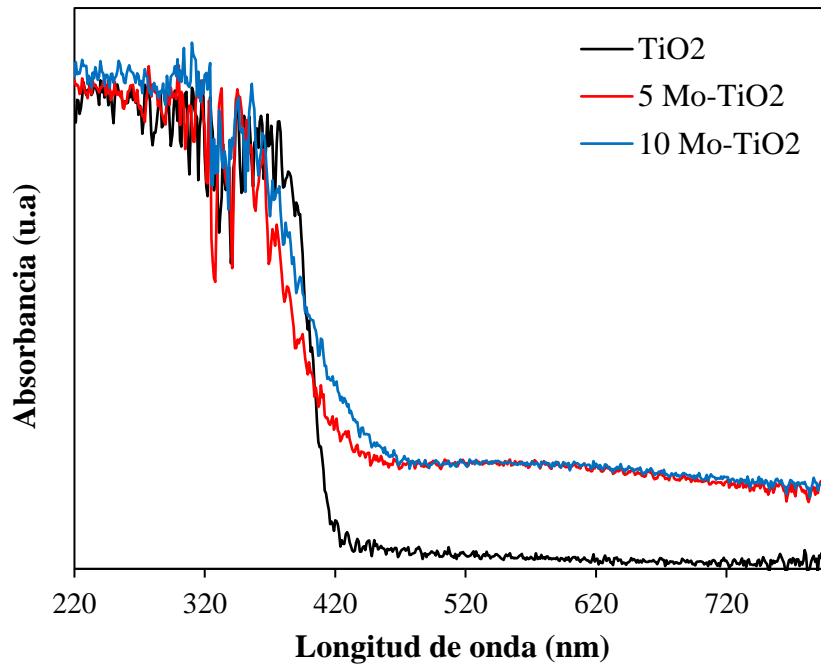
Evaluación de la actividad fotocatalítica

Se realizaron pruebas de degradación fotocatalítica de naranja de metilo y 4-clorofenol con los materiales Mo-TiO₂ sintetizados por el método sol-gel, empleando luz UV y luz visible. Mientras que, los materiales Ag-TiO₂ se evaluaron en la degradación fotocatalítica de naranja de metilo con concentración inicial de 20 ppm. Los experimentos de reacción fotocatalítica se llevaron a cabo en el reactor fotocatalítico (FCQ-UASLP), el cual ha sido previamente descrito en estudios de degradación fotocatalítica de algunos contaminantes orgánicos aromáticos con TiO₂ Evonik P25 (Moctezuma, Leyva, Palestino, & de Lasa, 2007). Para cada experimento de evaluación catalítica de los materiales se utilizaron 250 mL de solución acuosa de la molécula orgánica a degradar con concentración de 20 ppm y 0.5 g de catalizador. La mezcla se sonó durante 15 minutos y posteriormente se colocó la celda en el centro de la placa de agitación por un tiempo de 30 minutos para alcanzar el equilibrio adsorción-desorción en la superficie del catalizador. Luego, se procedió a encender las lámparas e iniciar el flujo constante de oxígeno de 100 mL min⁻¹. Se tomaron muestras en intervalos de tiempo previamente establecidos para determinar el avance de la reacción, el cual se monitoreó mediante las técnicas de espectroscopía UV-vis y análisis de Carbón Orgánico Total. Se empleó un espectrofotómetro marca Shimadzu, modelo UV-2600. Los espectros se corrieron en el intervalo longitud de onda de 185- 800 nm. El análisis de Carbono Orgánico Total (COT) se realizó en un equipo de marca Shimadzu modelo 5000A equipado con detector infrarrojo no dispersivo.

Resultados de caracterización de materiales

Espectroscopía UV-vis de Reflectancia Difusa

En la figura 1.1 se presenta el espectro de absorción de las muestras de dióxido de titanio puro y modificado con molibdeno sintetizadas por el método sol-gel convencional SG. En los espectros se observa la absorción de luz visible ($\lambda < 400 \text{ nm}$) por parte de todos los materiales sintetizados, también se observa que, la incorporación de molibdeno incrementa la absorción de los fotocatalizadores en la región de 400 a 460 nm. Por su parte, los materiales sintetizados por el método sol-gel asistido con ultrasonido presentaron resultados bastante similares. Con el gráfico de la función de Kubelka-Munk versus la energía del fotón se obtuvo el valor de la energía de banda prohibida para las muestras analizadas, valores que se muestran de forma condensada en la tabla 1.1.

Figura 1.1 Espectros de absorción de catalizadores TiO₂ y Mo-TiO₂ SG

Fuente: Elaboración Propia

Es posible observar que el valor de E_g disminuye con el aumento en la concentración de Mo. De acuerdo con literatura, la energía de banda prohibida del TiO₂ en fase anatasa es de 3.2 eV, mientras que la de la fase rutilo es de 3.0. Con la temperatura de calcinación (600°C) empleada en la síntesis de los materiales de este trabajo, se espera tener una combinación de fases anatasa y rutilo (Collins-Martinez, Ortiz, & Elguezabal, 2007). El incremento en el contenido de fase rutilo en el catalizador da como resultado el incremento de la absorción de luz visible.

Tabla 1.1 Valores de E_g de catalizadores TiO₂ y Mo-TiO₂

Material	E_g
TiO ₂ SG	2.98
5 Mo-TiO ₂ SG	2.76
10 Mo-TiO ₂ SG	2.7
TiO ₂ SG-U	3
5 Mo-TiO ₂ SG-U	2.8
10 Mo-TiO ₂ SG-U	2.65

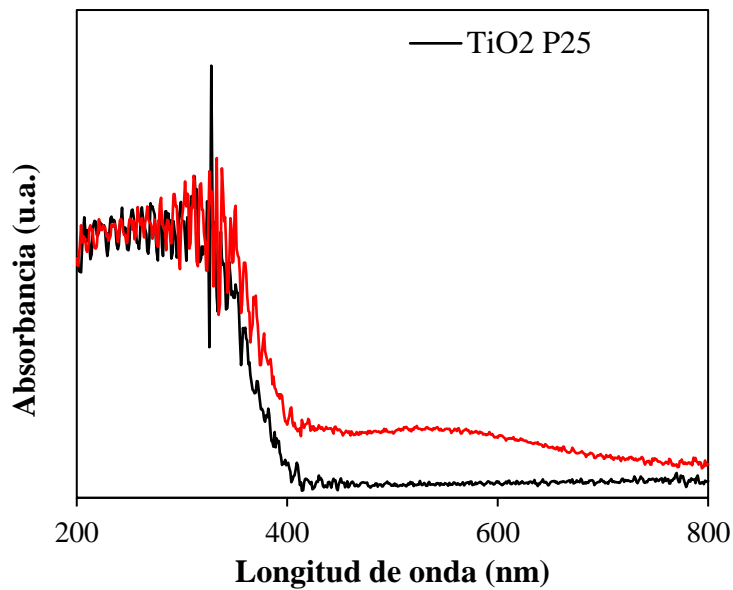
Fuente: Elaboración Propia

Adicionalmente, los resultados indican que la dispersión de Mo en la matriz de la titania propicia que el material requiera de menor energía para la generación de pares de hueco-electrón en los procesos fotocatalíticos, siendo la carga más alta de Mo la que presenta mejores resultados en esta técnica en particular.

Por otro lado, en la figura 1.2 se muestra el espectro de absorción del TiO₂ P25 y del material Ag-TiO₂ P25. Se observa que los espectros de ambos materiales son bastante similares, absorben luz a longitudes de onda alrededor de los 400 nm. No obstante, con la incorporación de plata es posible observar algunas modificaciones en las propiedades ópticas del óxido semiconductor.

El espectro del material Ag-TiO₂ muestra un ligero incremento en la absorbancia en el rango de 500 a 650 nm debido al efecto de resonancia plasmónica que podría ocurrir por la interacción entre partículas metálicas y el haz incidente. Además, la presencia de plata promueve la absorción de luz por parte del material a longitudes de onda ligeramente mayores que corresponden al espectro visible.

Figura 1.2 Espectros de absorción de los catalizadores TiO_2 y Ag-TiO_2

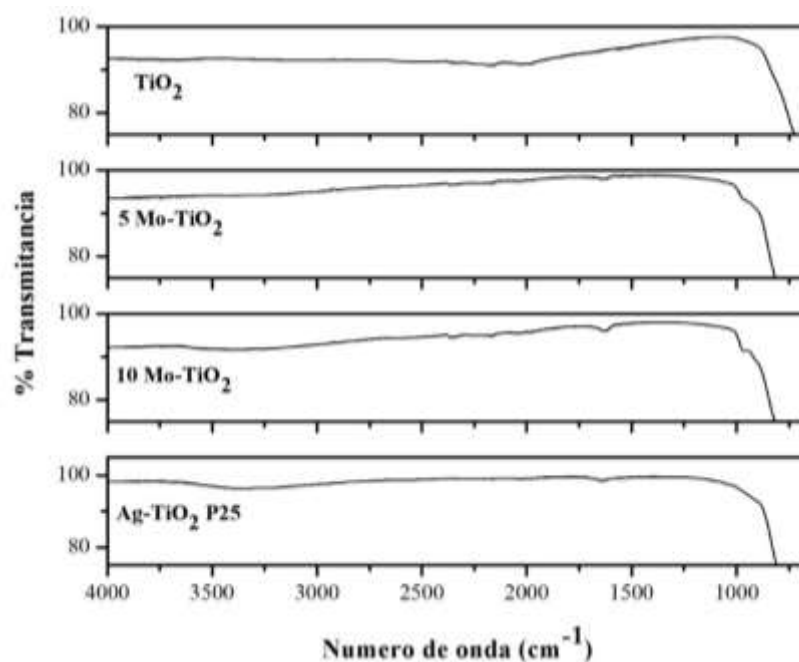


Fuente: Elaboración Propia

Espectroscopía FTIR

Los espectros FTIR de los materiales TiO_2 y Mo-TiO_2 presentados en la figura 1.3 muestran una intensa señal en la región de 400 a 700 cm^{-1} la cual es atribuida a la vibración de enlaces Ti-O , propios del material analizado. Adicionalmente en los materiales Mo-TiO_2 se observa una pequeña señal entre 960 - 970 cm^{-1} , cuya intensidad incrementa de forma directamente proporcional al incremento en la concentración de Mo . Esta señal puede atribuirse a la vibración de especies Ti-O-Mo , principalmente en forma tetraédrica, con lo que se corrobora la introducción de especies de molibdeno al material. De manera adicional, en los espectros FTIR se observan señales alrededor de 1620 cm^{-1} en los materiales Mo-TiO_2 , las cuales corresponden a la vibración de los enlaces H-O-H , debido a las moléculas de H_2O adsorbidas sobre la superficie del TiO_2 (Castaneda, Tzompantzi, Gomez, & Rojas, 2016) Por su parte, el espectro FTIR del material Ag-TiO_2 muestra únicamente la señal de enlaces M-O , metal-oxígeno propias del material.

Figura 1.3 Espectros FTIR de los catalizadores TiO_2 , Mo-TiO_2 y Ag-TiO_2

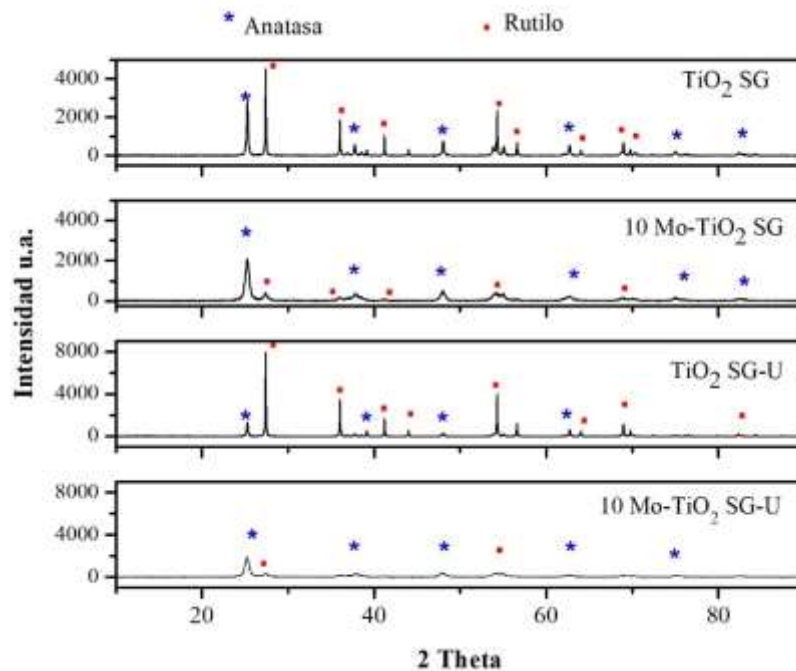


Fuente: Elaboración Propia

Difracción de rayos X

Mediante la técnica de difracción de rayos X se determinaron las fases cristalinas que presenta el dióxido de titanio sintetizado. De acuerdo con la temperatura de calcinación de los materiales (600°C), se espera tener la presencia de, predominantemente la fase anatasa y en menor proporción la fase rutilo. Sin embargo, contrario a esto, en los difractogramas de los materiales TiO_2 SG Y 10 Mo-TiO_2 (figura 1.4) se observa la formación de las fases cristalinas: predominantemente fase rutilo y en menor proporción fase anatasa. (líneas de difracción asignadas con la tarjeta PDF-01-086-0147 para la fase rutilo y tarjeta PDF-03-065-5714 para la fase anatasa).

Figura 1.4 Difractogramas de los materiales TiO_2 y 10 Mo-TiO_2



Fuente: Elaboración Propia

Los resultados de los análisis de las muestras de los materiales TiO_2 y 10 Mo-TiO_2 preparados por el método sol-gel asistido con ultrasonido muestran de manera similar, la combinación de fases rutilo y anatasa, sin embargo, se observa un menor número de señales correspondiente a la fase anatasa y señales de la fase rutilo de mayor intensidad, siendo esto un indicativo de que las ondas de ultrasonido a las que fueron sometidos los materiales durante su síntesis propiciaron cambios estructurales en el material que resultó en la estabilización de la fase rutilo. Además, la incorporación del precursor de molibdeno durante la síntesis de los materiales también generó cambios estructurales en los óxidos metálicos.

En los difractogramas de los materiales 10 Mo-TiO_2 sintetizados por ambos métodos SG y SG-U, se observó la disminución de la intensidad de las señales y el ensanchamiento de los picos, indicativo de la disminución en la cristalinidad de los materiales e inhibición del crecimiento de cristalito. En ninguno de los materiales se observó señales adicionales a las generadas por la titania.

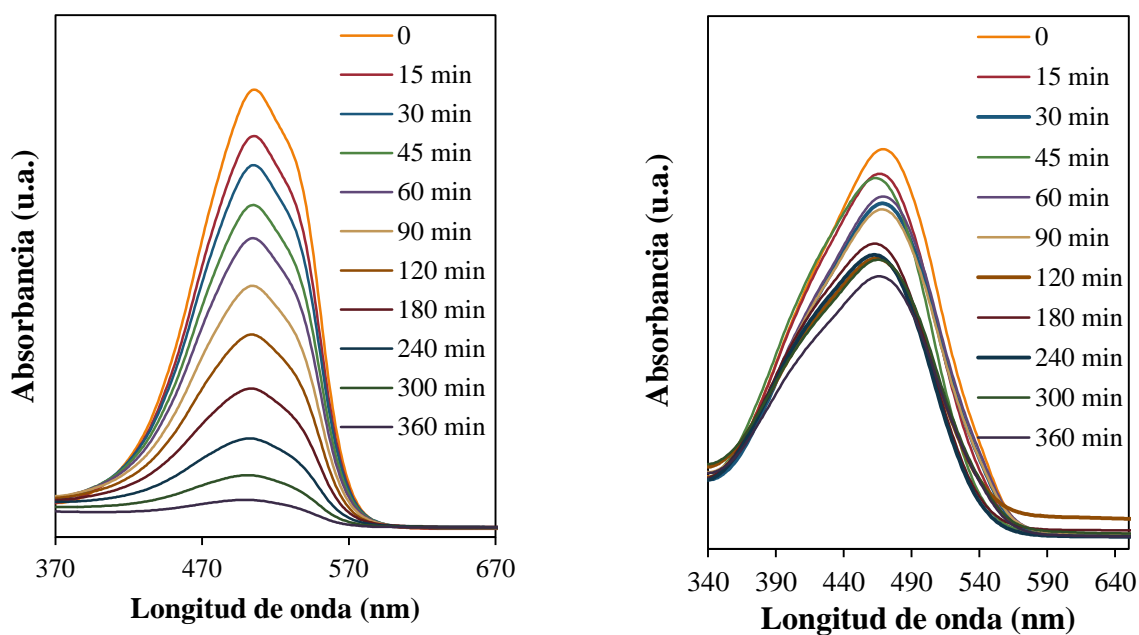
El radio iónico de los iones Mo^{6+} (0.059 nm) es bastante cercano al del ion Ti^{4+} (0.0605 nm), y se ha reportado que a bajas concentraciones del precursor de molibdeno, se obtiene principalmente el dopaje del TiO_2 con Mo por sustitución de los átomos de Ti por Mo, generando impurezas y/o defectos (Takahashi, Ngaotrakanwivat, & Tatsuma, 2004) En el caso de los materiales analizados en este trabajo, el hecho de no observar señales de óxido de molibdeno podría deberse a que la incorporación de Mo se logró mediante un dopaje sustitucional o que la concentración de cristales de óxido de molibdeno es muy baja y se encuentra altamente dispersada de tal forma que no se logró identificar con la técnica.

Evaluación de actividad fotocatalítica de TiO₂ y Mo-TiO₂

La actividad fotocatalítica de los materiales TiO₂, Mo-TiO₂ y Ag-TiO₂ se evaluó primeramente mediante experimentos de degradación del colorante naranja de metilo. Los resultados del análisis de muestras de reacción por espectroscopía UV-vis empleando los materiales TiO₂ y 5 Mo-TiO₂ SG se presenta en la figura 1.5. Los espectros muestran la señal alrededor de 465 nm que corresponde a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de los grupos azo (-N=N-) ligados a los átomos C con hibridación sp^2 del anillo aromático (Shang, Li, Zhang, Li, & Wang, 2013) (Al-Qaradawi & Salman, 2002). Los experimentos de degradación fotocatalítica de naranja de metilo empleando ambos materiales muestran la disminución de la señal característica del colorante con el avance de reacción, indicando la degradación de la molécula orgánica.

Con el uso de TiO₂ SG como fotocatalizador en la reacción, la intensidad de la señal característica de naranja de metilo disminuye hasta casi desaparecer después de seis horas de reacción, mientras que, al usar el material 5 Mo-TiO₂ la intensidad de la señal del colorante disminuye ligeramente después de seis horas de reacción. Estos resultados sugieren que la incorporación de molibdeno en la titania causó efectos adversos en cuanto a actividad fotocatalítica para la remoción del colorante en agua.

Figura 1.5 Espectros UV-vis de naranja de metilo obtenidos durante el monitoreo de la reacción de degradación con TiO₂ y 5 Mo-TiO₂

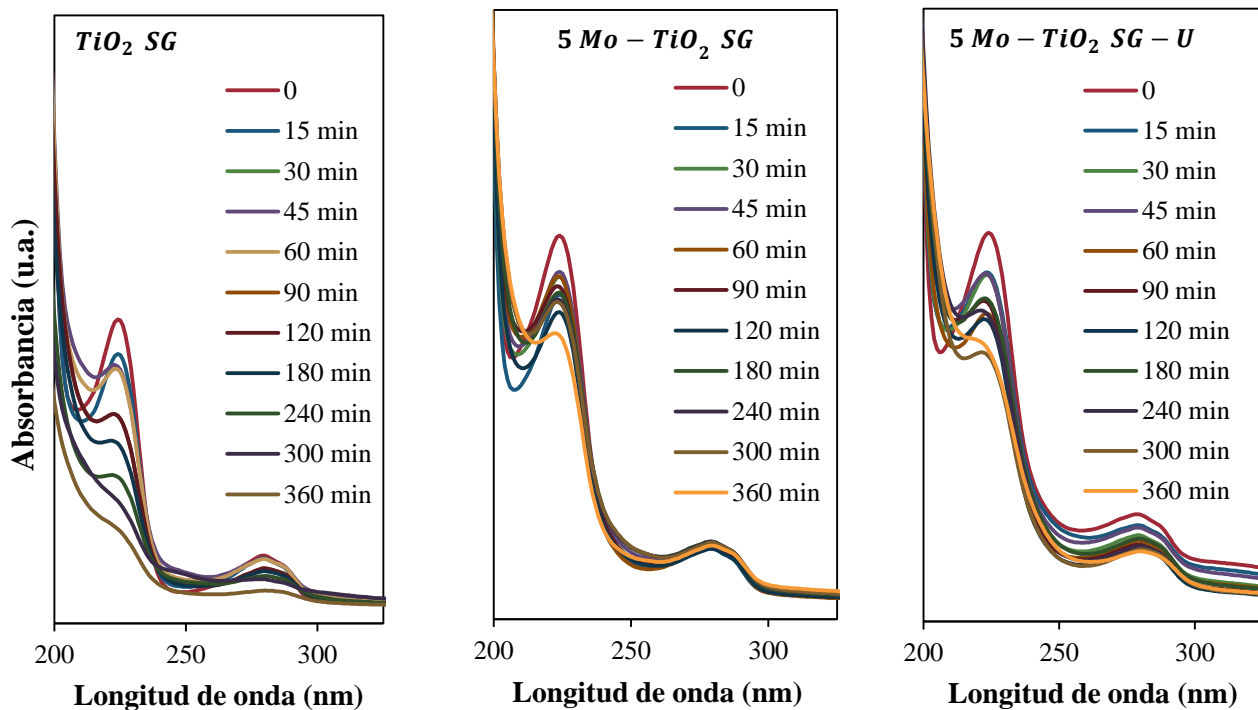


Fuente: Elaboración Propia

También se llevó a cabo la reacción de degradación de 4-clorofenol empleando los materiales sintetizados. En la figura 1.6 se observa los espectros de absorción ultravioleta de las muestras de la reacción de degradación de 4-clorofenol con los fotocatalizadores preparados por el método sol-gel. Se observa que la molécula de 4-clorofenol presenta bandas de absorción intensas en la región ultravioleta, centradas a 195, 225 y 280 nm. Las bandas con máximos de 195 y 225 nm corresponden a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del grupo aromático, mientras que, la señal centrada a 280 nm corresponde a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de los enlaces C-Cl. En el espectro UV-vis de la reacción empleando TiO₂, fácilmente se puede distinguir la disminución de la intensidad de las señales generadas por la molécula de 4-Clorofenol, especialmente de la banda característica centrada a 280 nm, la cual, después de seis horas de reacción su intensidad es casi nula.

Por otra parte, en los espectros UV-vis correspondientes a las muestras de degradación de 4-clorofenol empleando el catalizador 5 Mo-TiO₂ (figura 1.6) se observa la disminución en la intensidad de las señales generadas por la molécula 4-clorofenol, siendo menor a la disminución de las señales generadas por el catalizador TiO₂. La banda de absorción centrada a 280 nm no sufre cambios considerables durante las seis horas de reacción, con lo que se puede inferir que el anillo aromático no sufrió cambios en el sustituyente -Cl.

Figura 1.6 Espectros UV-vis de 4-clorofenol obtenidos durante el monitoreo de la reacción de degradación con TiO_2 y 5 Mo- TiO_2



Fuente: Elaboración Propia

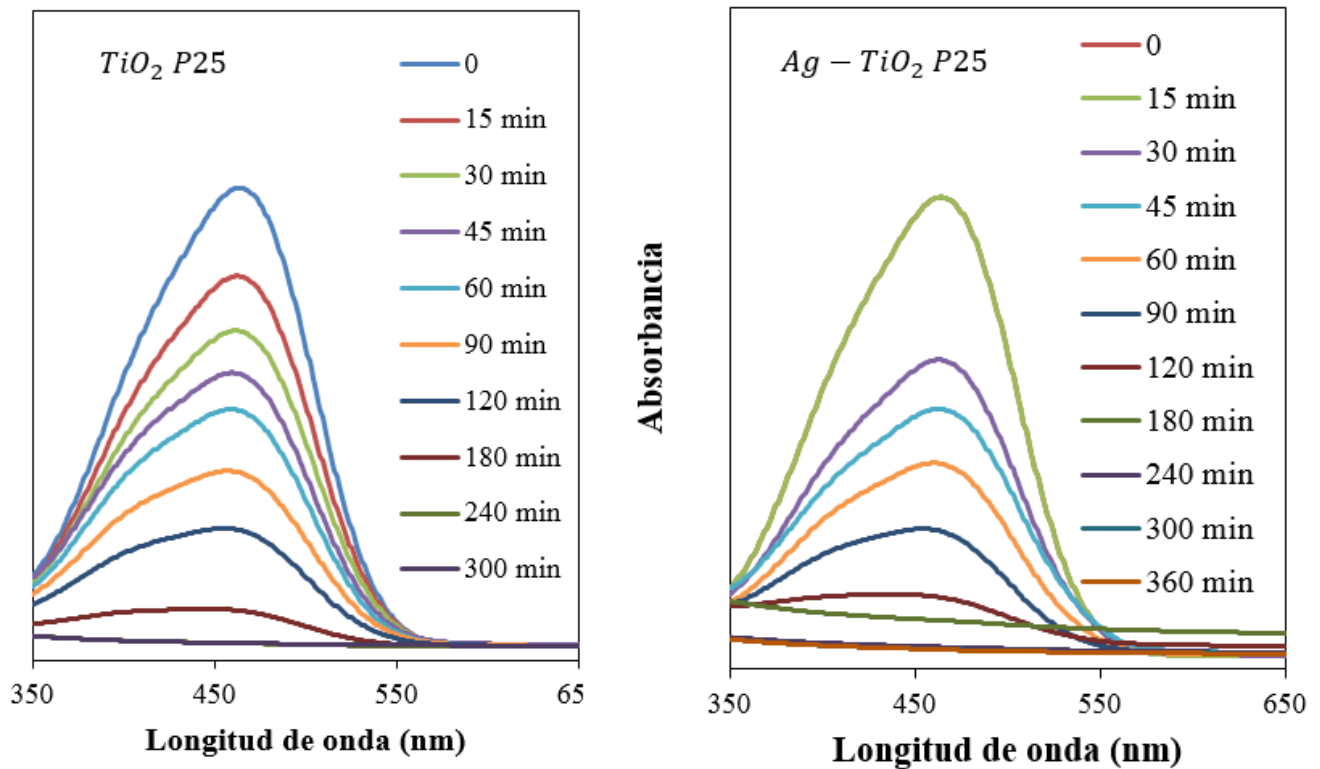
Los resultados muestran que el comportamiento catalítico de los materiales Mo- TiO_2 es similar en ambas reacciones, lo que sugiere que a pesar de que la presencia de Mo en la titania causa cambios favorables en las propiedades ópticas y cristalinas del material, no se promueve la eficiente degradación de la molécula orgánica. En literatura se ha reportado que el dopaje con metales de transición tal como el Mo introduce un nivel de donantes debajo de la banda de conducción causando una ligera perturbación, lo que puede reducir la recombinación de cargas y ampliar la respuesta del fotocatalizador al espectro visible (Nasi, y otros, 2019). Sin embargo, en catalizadores de TiO_2 mono-dopados tanto con metales o no metales el nuevo nivel de energía inducido por el ión dopante puede actuar como centro de recombinación, disminuyendo la actividad catalítica.

Debido a los cambios substanciales observados en los experimentos de reacción empleando los materiales TiO_2 y Mo- TiO_2 , se llevó a cabo el monitoreo de la reacción por la técnica de Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución. Mediante el análisis se observó que en la reacción con Mo- TiO_2 la concentración de 4-clorofenol disminuye, sin embargo, en seis horas de reacción no se logra la completa degradación de la molécula. En las reacciones con TiO_2 se identificó fenol como producto principal, mientras que en las reacciones con los materiales 5 Mo- TiO_2 SG y SG-U se identificó una mayor cantidad de productos intermediarios, tal como hidroquinona y bencenotriol y otros compuestos no identificados, moléculas que no desaparecen después de seis horas de reacción, es decir, no se mineralizan durante la reacción. Tal comportamiento indica que la molécula de 4-clorofenol se mineraliza siguiendo una ruta de reacción dependiente del fotocatalizador utilizado en el proceso.

Evaluación de actividad fotocatalítica de TiO_2 y Ag- TiO_2

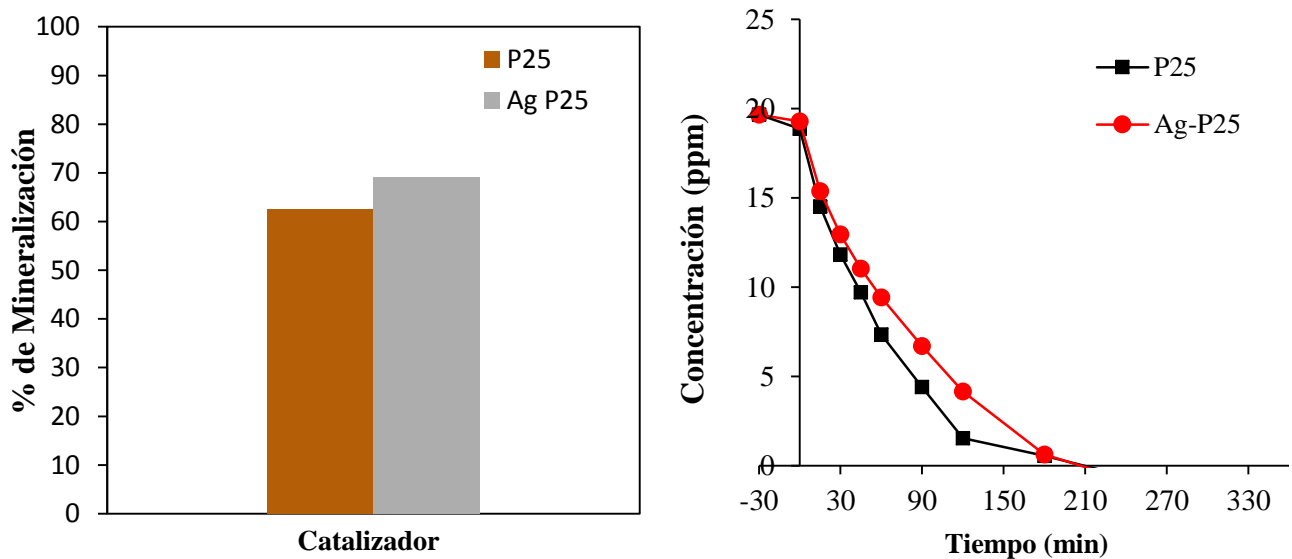
Por otro lado, la actividad fotocatalítica de los materiales TiO_2 P25 y Ag- TiO_2 P25 también fue evaluada en la reacción de degradación de naranja de metilo con concentración inicial de 20 ppm. La figura 1.7 muestra los resultados del monitoreo de la reacción por espectroscopía UV-vis. Se observa que la señal característica del colorante disminuye en intensidad y desaparece en un tiempo de reacción similar en ambas reacciones, siendo ligeramente más acelerada la reacción de degradación empleando el material TiO_2 P25. En la figura 1.8a se presenta el perfil de degradación de naranja de metilo con los materiales Ag-P25 y TiO_2 P25 en donde se observa que se logra la completa degradación del colorante en un tiempo de reacción de 4 horas con ambos fotocatalizadores. Adicionalmente, en la figura 1.8b, se muestra el porcentaje de mineralización alcanzado por ambos materiales en donde se observa que, con el material Ag- TiO_2 se logra una mayor mineralización del colorante.

Figura 1.7 Espectros UV-vis de naranja de metilo obtenidos durante el monitoreo de la reacción de degradación con TiO_2 y Ag-TiO_2 P25



Fuente: Elaboración Propia

Figura 1.8 Porcentaje de mineralización obtenido en la reacción de degradación con TiO_2 y Ag-TiO_2 P25



Fuente: Elaboración Propia

Se ha reportado que el método de síntesis de foto-deposición permite la obtención de co-catalizadores. El empleo de partículas de metales nobles interactuando con el óxido semiconductor TiO_2 como co-catalizador puede incrementar la actividad foto catalítica debido a la fuerte interacción entre el metal y el soporte que previene la recombinación de cargas fotogeneradas. En este trabajo se observó que el diseño del material en hetero-uniones dio como resultado un comportamiento catalítico ligeramente más eficiente que al emplear el dopaje del semiconductor.

Agradecimiento

El presente trabajo fue apoyado por Conacyt a través de la beca de estudios de posgrado de las estudiantes Ilse Larissa Acosta Mendiola (CVU: 822934) y Daniela González Pereyra (CVU: 929577).

Financiamiento

Este proyecto de investigación fue financiado por CONACYT [Proyecto PDCPN-2014-01, proyecto 248692 y proyecto CB-256795-2016] y UASLP [proyecto C17-FRC-04-06.06].

Conclusiones

Se sintetizó exitosamente el semiconductor, óxido de titanio modificado con molibdeno por el método sol-gel y sol-gel asistido con ultrasonido. Se observó que la incorporación de molibdeno en el semiconductor resultó en la modificación de las propiedades ópticas y estructurales del material, reduciendo el ancho de banda prohibida y la cristalinidad de los materiales. La asistencia con ondas de ultrasonido durante la síntesis de los fotocatalizadores por el método sol gel resultó en la estabilización de la fase rutilo del semiconductor. Sin embargo, a diferencia de los materiales Mo-TiO₂, los materiales TiO₂ puros fueron más activos y eficientes para la degradación de naranja de metilo y 4-clorofenol. No se observaron diferencias substanciales con la variación del método de síntesis. El material Ag-TiO₂ por otra parte, fue más eficiente en la degradación del colorante. Con el uso del co-catalizador Ag-TiO₂ P25 se logró un mayor porcentaje de mineralización que con su homólogo, el TiO₂ puro. En este trabajo, la estrategia de usar un co-catalizador para modificar el comportamiento catalítico del material TiO₂ resultó más efectivo que el dopaje del óxido semiconductor.

Referencias

- Al-Qaradawi, S., & Salman, S. R. (2002). Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 161–168. Obtenido de [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00086-2](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00086-2)
- Castaneda, C., Tzompantzi, F., Gomez, R., & Rojas, H. (2016). Enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol on in situ phosphated sol-gel TiO₂. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2170-2178. doi:10.1002/jctb.4943. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.4943>
- Catauro, M., & Pacifico, S. (2017). Synthesis of Bioactive Chlorogenic Acid-Silica Hybrid Materials via the Sol-Gel Route and Evaluation of their Biocompatibility. *Materials*, 10(840), 1-13. doi:10.3390/ma10070840
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water research*, 2997-3027. doi:10.1016/j.watres.2010.02.039. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135410001739?via%3Dihub>
- Collins-Martinez, V., Ortiz, A. L., & Elguezabal, A. A. (2007). Influence of the anatase/rutile ratio on the TiO₂ photocatalytic activity for the photodegradation of light hydrocarbons. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. doi:10.2202/1542-6580.1613
- Ghows, N., & Entezari, M. H. (2010). Ultrasound with low intensity assisted the synthesis of nanocrystalline TiO₂ without calcination. *Ultrasonics Sonochemistry*, 878-883. doi:10.1016/j.ultsonch.2010.03.010. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1350417710000544?via%3Dihub>
- Kanakaraju, D., Glass, B. D., & Oelgemoeller, M. (2014). Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 27-47. doi:10.1007/s10311-013-0428-0. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10311-013-0428-0>

- Karatutlu, A., Barhoum, A., & Sapelkin, A. (2018). Chapter 1 - Liquid-phase synthesis of nanoparticles and nanostructured materials. En A. Barhoum, & A. S. Hamdy Makhoulouf, *Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures* (págs. 1-28). Amsterdam, Netherlands: Elsevier. doi:10.1016/B978-0-323-51254-1.00001-4. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51254-1.00001-4>
- Moctezuma, E., Leyva, E., Palestino, G., & de Lasa, H. (2007). Photocatalytic degradation of methyl parathion: Reaction pathways and intermediate reaction products. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 71-84. doi:10.1016/j.jphotochem.2006.07.014. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1010603006004011?via%3Dihub>
- Nasi, R., Esposito, S., Freyria, F. S., Armandi, M., Gadhi, T. A., Hernandez, S., Bonelli, B. (2019). Application of Reverse Micelle Sol-Gel Synthesis for Bulk Doping and Heteroatoms Surface Enrichment in Mo-Doped TiO₂ Nanoparticles. *Materials*. doi:10.3390/ma12060937. <https://www.mdpi.com/1996-1944/12/6/937>
- Pirzada, B. M., Mehraj, O., Bhat, S. A., & Sabir, S. (2018). Efficient visible-light-driven Photocatalytic activity and enhanced charge transfer properties over Mo-doped WO₃/TiO₂ nanocomposites. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3204-3212. doi:10.1016/j.jece.2018.05.004. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343718302495?via%3Dihub>
- Sánchez-Martínez, D., Juárez-Ramírez, I., Torres-Martínez, L. M., & de León-Abarte, I. (2016). Photocatalytic properties of Bi₂O₃ powders obtained by an ultrasound-assisted precipitation method. *Ceramics International*, 2013-2020. doi:10.1016/j.ceramint.2015.10.007. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884215018854?via%3Dihub>
- Shang, X., Li, B., Zhang, T., Li, C., & Wang, X. (2013). Photocatalytic Degradation of Methyl Orange with Commercial Organic Pigment Sensitized TiO₂. *Procedia Environmental Sciences*, 478 – 485. doi: 10.1016/j.proenv.2013.04.064
- Takahashi, Y., Ngaotrakanwivat, P., & Tatsuma, T. (2004). Energy storage TiO₂-MoO₃ photocatalysts. *Electrochimica Acta*, 2025-2029. doi:10.1016/j.electacta.2003.12.032. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S001346860301051X?via%3Dihub>
- Teh, C. M., & Mohamed, A. R. (2011). Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 1648-1660. doi:10.1016/j.jallcom.2010.10.181. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838810027118?via%3Dihub>
- Wang, S., Bai, L. N., Sun, H. M., Jiang, Q., & Lian, J. S. (2013). Structure and photocatalytic property of Mo-doped TiO₂ nanoparticles. *Powder Technology*, 9-15. doi:10.1016/j.powtec.2013.03.054. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S003259101300257X?via%3Dihub>
- Wenderich, K., & Mul, G. (2016). Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis: A Review. *Chemical Reviews*, 14587-14619. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00327. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.6b00327>