



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA GENERAL

TESIS:

“Caracterización de la Mezcla Portland y Nanomateriales de $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ ”

PRESENTADA COMO REQUISITO PARA
OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIATURA EN QUÍMICA

PRESENTA:
p. Q. GILDA TORRES ROMÁN

DIRECTOR DE TESIS:
Ph. D. JOSÉ ALBINO MORENO RODRÍGUEZ.
Depto. de Química General. FCQ. BUAP

ASESORES DE TESIS:
Dr. EFRAÍN RUBIO ROSAS.
CUV y TT

M.C. JOSÉ GENARO CARMONA GUTIÉRREZ.
Depto. de Química General. FCQ. BUAP

Abril 2016



AGRADECIMIENTOS

- ❖ **A Dios, “Porque de él, y por él, y para él, son todas las cosas. A él sea la gloria por los siglos. Amén.” Romanos 11:36**

- ❖ **Al Ph D. José Albino Moreno Rodríguez por su disposición y paciencia.**

- ❖ **Al M. C. José Genaro Carmona Gutierrez por toda la amabilidad y atenciones.**

- ❖ **Al Dr. Efraín Rubio Rosas por las facilidades que me brindo.**

- ❖ **A mi padre Juan Arturo Torres, por animarme, por ser ejemplo de fe y constancia.**

- ❖ **A mi madre Blanca Román, que me muestra cada día a amar las pequeñas cosas con gran pasión.**

- ❖ **A mi hermana Vania Torres, por ser consejera, apoyo, asesora y amiga, entre otras cosas**

- ❖ **A Timothy y Dana Aguiar, por guiarme con paciencia y cariño, por brindarme su amistad y comprensión.**

- ❖ **A mis amigas, Saraí y Jeess por su gran corazón, por sus oraciones.**

CONTENIDO

I. INTRODUCCIÓN	4
II. ANTECEDENTES	
2.1 Óxido de Titanio (TiO ₂)	5
2.2.1 Dióxido de Titanio (TiO ₂) como fotocatalizador	6
2.2.2 Factores que afectan el efecto fotocatalítico	7
2.3 Cloruro Férrico (FeCl ₂)	8
2.4 Cemento Portland	9
III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	11
IV. JUSTIFICACIÓN	11
V. HIPÓTESIS	13
VI. OBJETIVOS	
6.1 Objetivo general	13
6.2 Objetivos particulares	13
VII. ESTADO DEL ARTE	14
VIII. MÉTODO DE SÍNTESIS FINA (SOL-GEL)	16
8.1 Coloides	17
8.2 Precursores	18
8.3 Preparación del sol	18
8.4 Gelación del sol	20
8.5 Remoción del Disolvente	20

IX. PARTE EXPERIMENTAL	
9.1 Obtención del nanocatalizador de TiO ₂ -70 y Fe ³⁺ /TiO ₂ -3-70	21
9.2 Síntesis del Nanocatalizador de TiO ₂ -70	22
9.3 Síntesis del nanocatalizador de Fe ³⁺ /TiO ₂ -3-70	22
9.4 Síntesis del nanocatalizador Portland blanco y Fe ³⁺ /TiO ₂ -3-70 (Portland-Fe/TiO ₂ -1-1-70)	23
X. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	
10.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-VIS)	25
10.2 Espectroscopía Infrarroja (IR)	25
10.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	26
10.4 Difracción de Rayos X (DRX)	27
XI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
11.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-VIS)	27
11.2 Espectroscopía Infrarroja (IR)	30
11.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	36
11.4 Espectrómetro de energía dispersiva (EDS)	40
11.5 Difracción de Rayos X (DRX)	44
XII. CONCLUSIONES	48
XIII. PERSPECTIVAS	49
XIV. REFERENCIAS	50

“CARACTERIZACIÓN DE LA MEZCLA PORTLAND Y NANOMATERIALES DE Fe³⁺/TiO₂”

I. INTRODUCCIÓN

En el mundo existen más de 80 centros urbanos con una población de más de tres millones de habitantes, según información recopilada por el Banco Mundial (2001), 15 de ellas han sido llamadas mega ciudades pues su población excede a los 10 millones. En concordancia con el número de habitantes la contaminación ha venido a ser un grave problema, los recursos naturales se han visto afectados por la presencia humana. Uno de estos factores es la calidad del aire. Los valores de la media anual según la Organización Mundial de la Salud (OMS) para las normas de calidad del aire son 90 µg/m³ de partículas suspendidas totales (PST), de 50 µg/m³ de bióxido de azufre (SO₂) y de 40 µg/m³ de bióxido de nitrógeno (NO₂). Sin embargo, la ciudad de México que cuenta con 18.13 millones de habitantes tiene una concentración de PST de 279 µg/m³, de 74 µg/m³ para SO₂ y de 130 µg/m³ en el caso del NO₂[1], estas sustancias son precursoras del smog fotoquímico, la lluvia ácida y el calentamiento global.

Por lo tanto es necesario reconocer y priorizar el problema para lograr solucionarlo en el menor tiempo posible bajo condiciones realizables dentro de la vida cotidiana de las ciudades y por supuesto a un costo accesible. El deterioro en la calidad del aire tiene, entre sus principales causas, las emisiones atmosféricas provenientes de los sectores de transporte, industrial y agrícola, el proceso de deposición de desechos, los incendios

forestales y las fuentes domésticas, por lo tanto es coherente pensar en el desarrollo de los materiales de construcción con nanopartículas como una alternativa viable para tratar de disminuir esta polución.

Entre los nanomateriales, se encuentran aquellos que contienen TiO_2 que es bastante atractivo pues es químicamente muy estable, no es tóxico y presenta un costo relativamente menor en comparación con otros óxidos metálicos. Es así como la adición de nanopartículas de TiO_2 a los materiales de la construcción, puede ayudar a la degradación de contaminantes hallados en el aire [2] y en el agua [3], descomposición de bacterias (efecto bactericida) [4] y efectos de autolimpieza [5, 6] que evitan que el polvo y las manchas se queden adheridas a las superficies de las construcciones.

II. ANTECEDENTES

2.1 Óxido de Titanio (TiO_2)

El titanio es el noveno elemento más abundante de la corteza terrestre, en su forma más estable se presenta como óxido. El óxido de titanio es un semiconductor, que tiene tres disposiciones de cristal: anatasa, rutilo, y brookita, como se muestra en la figura 1.

Es utilizado en pastas dentales, bloqueadores solares, pinturas, plásticos, cosméticos y otros muchos productos [11].

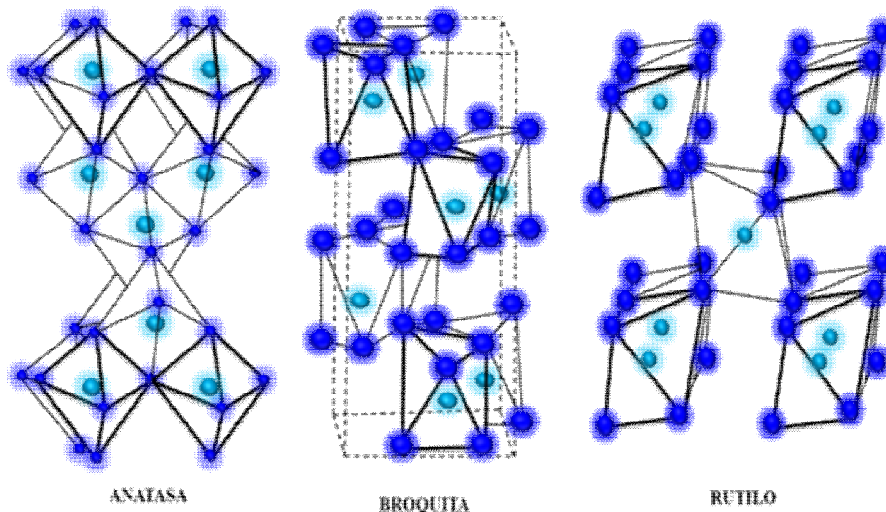
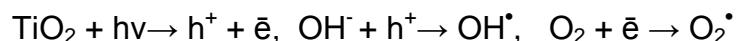


Figura 1. Estructuras cristalinas del TiO₂. Brookita, Anatasa y rutilo.

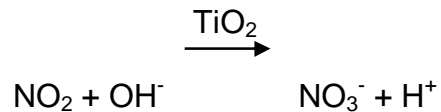
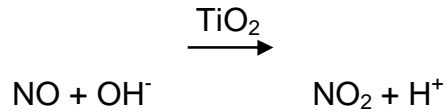
2.2.1 Dióxido de Titanio (TiO₂) como fotocatalizador

El potencial de TiO₂ como fotocatalizador fue manifiesto por Fujishima y Honda en 1972 [12]. De las tres disposiciones, las investigaciones han demostrados que el dióxido de titanio en las muestras de la fase anatasa tiene la más alta fotoactividad en la purificación del medio ambiente [13]. Siendo un semiconductor, cuando el TiO₂ está expuesto a la energía de la irradiación UV ($h\nu$), oxidación de agujeros (h^+), y los electrones foto generados (\bar{e}) crear radicales hidroxilo y superóxidos que se muestran en el siguiente esquema de reacción:



Los radicales hidroxilo y superóxidos han demostrado jugar un papel importante en las reacciones de fotodegradación a través de los procesos de oxidación o de reducción, respectivamente [14].

La oxidación de óxido de nitrógeno por medio de este proceso fotocatalizador se describe como sigue:



Los nitratos solubles en agua resultantes son lavados por la lluvia. Se encontró que las concentraciones de nitratos solubles en agua producidas como resultado de la oxidación fotocatalítica para alcanzar un nivel 10 veces inferior a la del nivel de la contaminación original [15].

El potencial de TiO_2 como un purificador de aire en las áreas urbanas y metropolitanas, que sufren de una alta concentración de contaminantes del aire, ha sido reconocido en la literatura [16]. Por lo tanto, este se produce en una forma de polvo y es incorporado en la mezcla de cemento que se aplica a los pavimentos de hormigón como revestimiento a base de cemento.

2.2.2 Factores que afectan el efecto fotocatalítico.

La fotocatálisis puede ser afectada por los efectos ambientales, tales como la longitud de onda e intensidad de la luz, la humedad relativa, temperatura, y el viento. Los mejores resultados se han obtenido a altas temperaturas e intensidades de luz mayores a 300 nm [17]. Entonces, podríamos decir que las condiciones óptimas para

remover los contaminantes del aire se necesitaría un caluroso día de verano, con baja humedad relativa y sin viento.

2.3 Cloruro Ferroso (FeCl_2)

El cloruro ferroso cuya fórmula es FeCl_2 , es un cloruro de hierro (II) que tiene mucha tendencia a oxidarse a cloruro férrico (FeCl_3); es un polvo o cristal parecido a la sal de color pálido o verdoso, figura 2. Se utiliza en el teñido de textiles, metalurgia, industria farmacológica y tratamiento de aguas residuales.



Figura 2. Apariencia física del FeCl_2 .

Esta sustancia presenta efectos agudos sobre la salud:

- A. A corto plazo: Es irritante y puede llegar a quemar la piel, nariz y garganta.
- B. A largo plazo: Causa decoloración en los ojos a marrón, conduce a una acumulación excesiva de hierro, causando náuseas, dolor de estómago, vómitos, estreñimiento y heces negras, también puede causar daños al hígado.

Algunas propiedades físicas del cloruro ferroso se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades físicas del Cloruro Ferroso

Nombre IUPAC	Cloruro de hierro (II)
Fórmula	FeCl ₂
Apariencia	Blanco Verdoso
Masa molar	126.75 g/mol
Densidad	3162 kg/m ³ ; 3.162 g/cm ³
Punto de fusión	674°C (947 K)
Punto de ebullición	1023°C (1296 K)

2.4 Cemento Portland

El cemento Portland es un ligante hidráulico inorgánico, polifásico artificial, que se obtiene a partir de un producto intermedio denominado Clinker, el cual se produce mediante la cocción a, aproximadamente, 1480 °C, generalmente en hornos rotatorios, de una mezcla en proporciones preestablecidas de carbonato de calcio (caliza) y de un aluminosilicato (arcillas o margas) u otros materiales de una composición global similar y con la reactividad suficiente, previamente molidos y homogeneizados. Durante el proceso de cocción se produce una fusión parcial y una recombinación de los componentes de las materias primas dando lugar a nódulos de Clinker de 5-50 mm. de diámetro, que esencialmente consisten en silicatos de calcio hidráulicos. Posteriormente el CLINKER mezclado con un 5 % de yeso (Sulfato de calcio dihidrato) se somete a un proceso de molienda del cual resulta el cemento portland, en la figura 3 se muestra la apariencia de los polvos resultantes en cada proceso.



Figura 3. Apariencia física de los polvos durante el proceso de producción

El motivo de añadir yeso es el de retardar (Controlar) el fraguado, ya que si solo se muele el Clínter al mezclarlo con el agua fraguaría, casi inmediatamente y no permitiría ni su manipulación, ni su instalación. La retardación de la hidratación inicial del cemento depende de la presencia de los iones SO_4^{2-} en el agua de amasado.

Durante el proceso de molienda, pueden añadirse algunas adiciones: escorias siderúrgicas, puzolanas naturales, cenizas volantes y piedra caliza molida. Estas adiciones consiguen que el cemento tenga propiedades especiales, generalmente resistencia al ataque por agresivos químicos. El proceso general de producción es representado en la figura 4.



Figura 4. Proceso general del proceso de producción del Cemento tipo Portland

La manera más frecuente de caracterizar un Clinker de cemento Portland es por análisis químico de los elementos más abundantes, expresados como óxidos. Sin embargo, para obtener una comprensión más profunda de las características de un Clinker, con respecto a las propiedades del cemento, es ventajoso considerar el clinker como lo que realmente es: una agrupación de diferentes compuestos químicos o minerales formado por los elementos presentes.

III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La contaminación del aire y el agua es un gran problema que las sociedades modernas enfrentan. Sobre una base diaria, las actividades civiles, industriales y militares generan una enorme cantidad de contaminantes orgánicos e inorgánicos, entre estos últimos se sabe que el bióxido de azufre (SO_2) y los óxidos de nitrógeno (NO_x), provenientes de los combustibles, los vehículos y las industrias, son dos de los más grandes contaminantes del aire, tienen un tiempo de permanencia que puede ser de horas o días, e inevitablemente terminan en nuestra atmósfera, teniendo un efecto perjudicial sobre la salud humana en las vías respiratorias y degradando los materiales.

IV. JUSTIFICACION

Debido al gran problema de contaminación del aire en las ciudades se presenta la necesidad de alternativas viables, accesibles y de bajo costo para la purificación del aire. Por otro lado es inevitable que estas megaciudades sigan creciendo, de ahí la idea de utilizar materiales de construcción inteligentes, en edificios y caminos como un medio de purificación del aire. De lo anterior deducimos el uso de cementos tratados

con fotocatalizadores como una alternativa, pues han demostrado ser efectivos en la remoción de las impurezas del aire.

La obra de Fujishima y Honda a principios de los años setenta sobre las propiedades fotocatalíticas de dióxido de titanio [7], TiO_2 , abrió un nuevo y amplio campo de investigación, una de las vertientes es el uso de los materiales de construcción para que las estructuras puedan realizar un proceso de limpieza y fotocátalisis, estos materiales cuentan con algunas ventajas:

- A. Un efecto de auto-limpieza debido a las reacciones redox promovidas por la luz solar (o, en general por la luz U.V.) en la superficie del fotocatalizador [8]
- B. La hidrofiliidad foto-inducida en la superficie del catalizador, lo que mejora el efecto de auto-limpieza [9,10] (compuestos inorgánicos causantes de suciedad y manchas en superficies puede ser fácilmente eliminadas causadas por la lluvia empapando entre la sustancia adsorbida y el TiO_2 superficie).
- C. Las principales razones por las TiO_2 es, hasta ahora, el fotocatalizador más utilizado para tales aplicaciones son:
 - i. El color blanco brillante, muy adecuado para concreto de cemento blanco.

- ii. El TiO_2 es muy barato en comparación con otros semiconductores fotocatalizadores.
- iii. El TiO_2 es extremadamente estable, no se somete a la corrosión fotoanódica (al igual que otros semiconductores utilizados en la fotocatalisis, por ejemplo: CdS_4) y no reacciona con fases cementicias.

En este trabajo se sintetizó y caracterizó una mezcla que es propuesta para el fin mencionado anteriormente, de un cemento tipo Portland con Dióxido de Titanio y Hierro, esto con el fin de potencializar las características del material.

V. HIPÓTESIS

Los iones de hierro (III), modifican el tamaño promedio de la partícula de TiO_2 y su respectiva textura.

VI. OBJETIVOS

6.1 Objetivo general

Sintetizar nanocatalizadores de óxido de titanio y óxido de titanio dopado al 1% en peso de iones férrico, a una temperatura 70°C .

6.2 Objetivos particulares

1. Sintetizar nanocatalizadores de TiO_2 dopados con iones Fe^{3+} al 3% en peso por el método de sol-gel.

2. Estabilizar la fase anatasa del TiO_2 y los dopados con iones férrico a una temperatura de 550°C .
3. Identificar los modos de vibración que presenta el portland blanco (cemento) y nanocatalizadores de TiO_2 -70, $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70 y los tratados térmicamente a 550°C .
4. Identificar la textura y tamaño promedio de partícula que presenta el nanocatalizador de TiO_2 en función del dopaje con iones férrico.
5. Determinar la magnitud del nanocatalizador de TiO_2 -70 en función de la impureza presenta en su malla.

VII. ESTADO DEL ARTE

Los sectores de actividad más relevantes en Nanomateriales incluyen Materiales nanoestructurados, nanopartículas, nanopolvos, materiales nanoporosos, nanofibras, fullerenos, Nanotubos de Carbono, nanohilos, dendrímeros, Electrónica Molecular, Puntos Quánticos y Láminas Delgadas. La actividad en cada uno de ellos está fuertemente condicionada por la demanda de cada sector socio-económico mencionado anteriormente.

Como ejemplo tenemos a los desarrollos fotocatalíticos, fundamentalmente basados en el óxido de titanio, están teniendo notable impacto en sectores tan diversos como el de la industria cosmética, medio ambiente y cerámica. La incorporación de nanomateriales funcionales a las fibras textiles está dando lugar a una nueva generación de fibras

funcionales con capacidad de responder a estímulos exteriores con nuevas propiedades.

La importancia de los Nanomateriales no sólo está en su tamaño, situado entre la escala macroscópica y la escala atómica, que bien da lugar a propiedades nuevas y mejora otras ya existentes. Estos materiales tienen además la potencialidad de ser disruptivos, pudiendo dar lugar a tecnologías que sustituyan otras ya existentes con costes muy inferiores, tanto de materias primas como de producción.

El desarrollo de materiales de construcción con nanopartículas fotocatalíticas presenta ciertas dificultades como la falta de información que se tiene sobre las variables a controlar tales como el porcentaje de adición de las nanopartículas en el cemento, el porcentaje óptimo de las fases cristalográficas (anatasa y rutilo) presentes en el dióxido de titanio, el efecto del tiempo de curado en las reacciones fotocatalíticas, la forma de dispersión de las nanopartículas en el sustrato y los medios adecuados para caracterizar las propiedades fotocatalíticas.

Debido a estos problemas se plantea el presente trabajo de investigación en donde se propone dar respuesta, al menos dentro de las condiciones experimentales planteadas, a estas incógnitas mediante el estudio de las propiedades fotocatalíticas de pastas de cemento adicionadas con nanopartículas de dióxido de titanio.

VIII. MÉTODO DE SÍNTESIS FINA (SOL-GEL)

El proceso sol-gel permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. Su utilidad radica en que necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales. El sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material, figura 5.

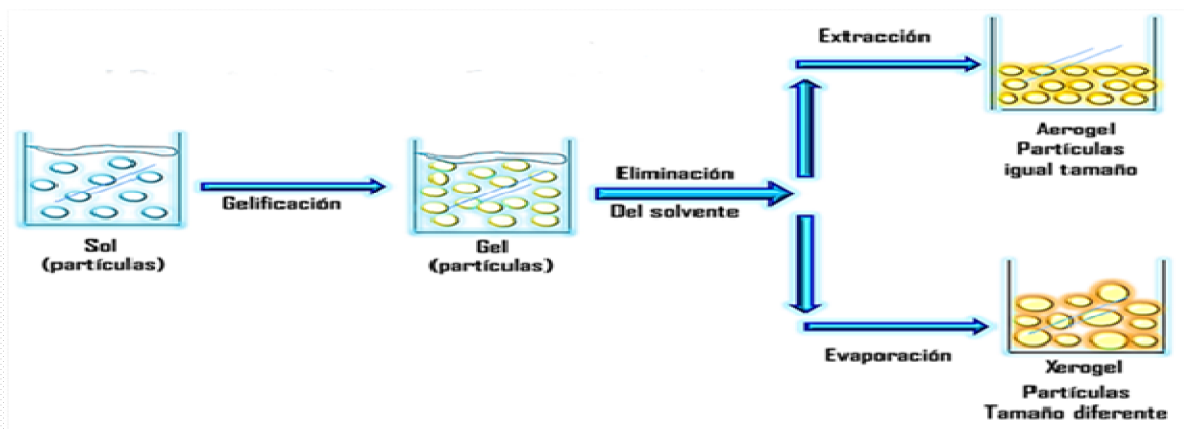


Figura 5. Resumen del proceso sol-gel

El sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual [6]. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada. El proceso sol-gel se esquematiza en la figura 5.

8.1 Coloides

Un coloide es una mezcla homogénea compuesta por una fase continua que contiene a la fase dispersa. La fase dispersa se halla en menor proporción y en un coloide posee un tamaño de partícula lo suficientemente pequeño (de 1 a 1000 nm) para que las fuerzas gravitacionales sean depreciables frente a las interacciones moleculares de corto alcance, como las fuerzas de van der Waals y las cargas superficiales. La inercia de la fase dispersa es muy pequeña, de modo que se mantiene suspendida por efecto del movimiento browniano, un desplazamiento molecular aleatorio originado por las colisiones de las partículas con las moléculas de la fase continua. En la tabla 2 se presentan las combinaciones de fases continua y dispersa, de acuerdo con el estado de agregación de la materia.

Un sol es un coloide formado por un sólido disperso en un líquido. Un gel consiste en un líquido distribuido uniformemente en un medio sólido.

Tabla 2. Posibles combinaciones de fases en los componentes de un coloide.

		Fase Dispersa		
F a s e C o n t.		Gas	Líquido	Sólido
	Gas	Todos los gases son solubles entre sí	Aerosol líquido (Niebla)	Aerosol sólido (humo)
	Líquido	Espuma (para afeitarse)	Emulsión (Leche, Mayonesa)	Sol (pintura)
Sólido	Espuma sólida (Piedra Pómez)	Gel (Gelatina)	Sol sólido (Cristal de rubí)	

8.2 Precursores

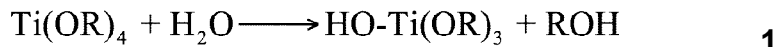
Los compuestos iniciales o precursores en la técnica de sol-gel consisten en elementos metálicos o semimetálicos rodeados de varios enlaces. Estos compuestos pueden ser inorgánicos (TiCl_4) u orgánicos ($\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$). Este último llamado alcóxidos la clase de compuestos ampliamente más usados en la investigación con el sol-gel. La tabla 3 presenta algunos de los radicales alcoximas comúnmente empleados.

Tabla 3. Radicales comunes empleados como precursores orgánicos.

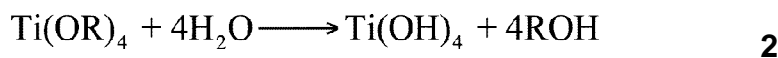
Nombre	Fórmula	Nombre	Fórmula
Metil	$-\text{CH}_3$	Metoxi	$-\text{OCH}_3$
n-propil	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	n-propoxi	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$
Iso-propil	$\text{H}_3\text{C}-(-\text{C})\text{H}-\text{CH}_3$	Iso-propoxi	$\text{H}_3\text{C}-(-\text{O})\text{CH}-\text{CH}_3$
Iso-butil	$-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$	Iso-butoxi	$-\text{OCH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$
Ter-butil	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Ter-butoxi	$-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$

8.3 Preparación del sol

El uso de alcóxido metálicos como precursores se debe a que reaccionan fácilmente con agua por medio de una reacción de hidrólisis, en la que un ion hidroxilo se une al átomo metálico como se muestra en la ecuación número 1.



Donde, R representa un átomo de H o un radical alquilo. Dependiendo de la cantidad de agua y del catalizador presentes, la reacción de hidrólisis puede continuar hasta que todos los grupos *R* sean reemplazados por radicales *OH*, como se observa en la ecuación número 2.



Posteriormente, dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse en una reacción de condensación, originando agua o alcohol, como lo muestra las ecuaciones número 3 y 4 respectivamente.



Por definición, la reacción de condensación libera una molécula pequeña, como alcohol o agua. Esta reacción puede continuar y formar moléculas cada vez más largas que contienen al metal en un proceso de polimerización.

8.4 Gelación del sol

Cuando los agregados moleculares producto de la condensación alcanzan una escala macroscópica, se dice que la sustancia es un gel. Las moléculas formadas en el gel pueden estar unidas mediante enlaces covalentes (gel polimérico), enroscamiento de moléculas (gelatinosos) o fuerzas de van der Waals (gel de partículas).

Las condiciones de reacción que limitan la formación de agregados moleculares, permiten la obtención de un gel de partículas y controlando el crecimiento de las mismas es posible producirlas en escala nanométrica.

La formación de enlaces no se detiene con la aparición del gel. Existe un sol dentro de la red de polímeros o partículas y el sólido disperso en este sol continúa agregándose a la red del gel, cambiando sus propiedades. Algunos geles presentan una contracción espontánea denominada sinéresis, provocada por la atracción de partículas y dando lugar a la expulsión de líquido.

8.5 Remoción del Disolvente

El secado mediante evaporación bajo condiciones normales provoca un aumento en la presión capilar y la contracción de la red del gel, resultando en un xerogel, que posee la mitad del volumen del gel húmedo original.

Si el gel húmedo es secado en una autoclave a condiciones supercríticas, no existe interfaz líquido vapor, por lo que no existe presión capilar y se presenta muy poca contracción de la red (secado supercrítico). El producto se denomina aerogel, el

cual posee un volumen similar al gel original y está compuesto principalmente por aire con fracciones de sólido tan bajas como 1%.

La mayoría de los geles son amorfos aún después del secado, pero muchos cristalizan mediante tratamiento térmico, como es el caso del TiO_2 . Cuando el objetivo es producir materiales libres de poros, es necesario calentar el gel a una temperatura lo suficientemente elevada para lograr el sinterizado, proceso definido en el colapso de moléculas impulsado por energía superficial.

IX. PARTE EXPERIMENTAL

9.1 Obtención del nanocatalizador de TiO_2 -70 y $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70

La obtención de los nanocatalizadores de TiO_2 -70 y $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70 se realizó por el método sol-gel, utilizando un sistema a reflujo a 70°C y agitación constante, figura 6.

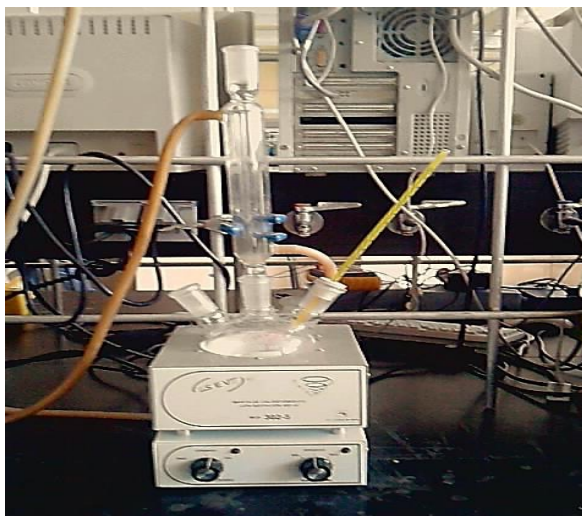


Figura 6. Equipo para la síntesis de los nanocatalizadores TiO_2 -70 y $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70.

9.2 Síntesis del nanocatalizador de TiO₂-70.

Se preparará una solución homogénea que contiene 150 mL de alcohol metílico (CH₃OH, reactivo, Sigma-Aldrich), 5 mL de agua desionizada y 1 g de polivinilpirrolidona (PVP, 29 000, Sigma-Aldrich). Esta solución se adiciona a un reactor de vidrio (matraz) de tres bocas, el cual se encuentra en una parrilla con manta de calentamiento integrada, se aumenta la temperatura de ambiente a 70°C y con agitación constante. Posteriormente se agrega gota a gota 15 mL de solución isopropóxido de titanioIV (98% Sigma-Aldrich).

La solución final con propiedades de gel, se sumergirá en un recipiente que contiene agua con hielo con una temperatura de 3°C por 15 min. Después se elimina el solvente en un rotavapor (marca D402-2, ESEVE) y el nanocatalizador de óxido de titanio a 70°C se le da un tratamiento térmico a 550°C por 24 horas en un horno (marca MF-1000, ESEVE). El nanocatalizador se etiqueta como: TiO₂-550.

9.3 Síntesis del nanocatalizador de Fe³⁺/TiO₂-3-70.

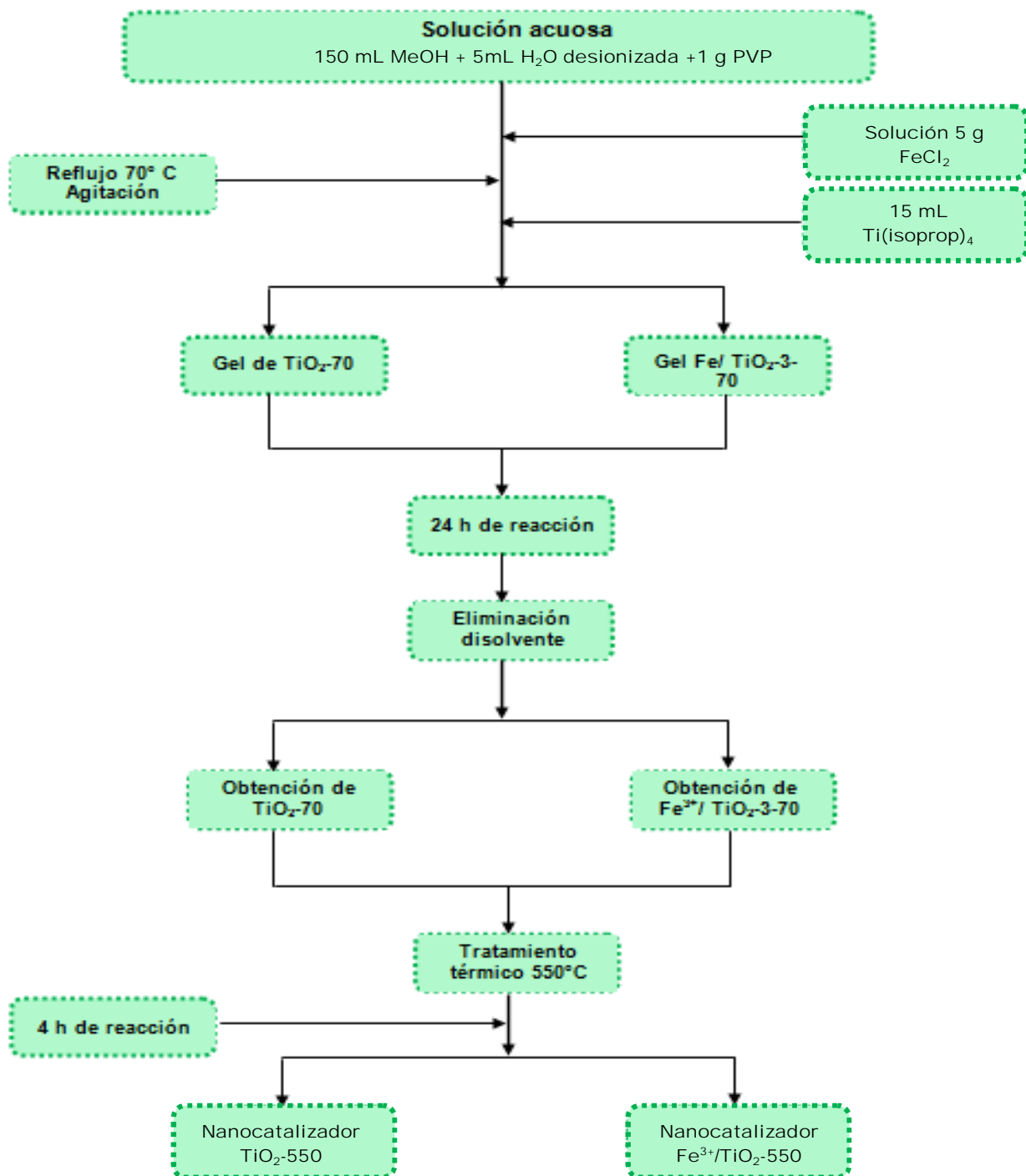
De forma similar al punto anterior (7.2), se sintetiza el nanocatalizador de óxido de titanio dopado al 3% en peso de cloruro férrico. Solo que a la solución inicial se le adiciona la cantidad de 5 g de cloruro férrico (98% Sigma-Aldrich) Se siguen el procedimiento anteriormente descrito y el correspondiente tratamiento térmico. El nanocatalizador se etiqueta como: Fe³⁺/TiO₂-3-70, figura 7.



Figura 7. Obtención del nanocatalizador de $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-3-70}$

9.4 Síntesis del nanocatalizador Portland blanco y $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-3-70}$ (Portland- $\text{Fe}/\text{TiO}_2\text{-1-1-70}$).

La síntesis del nanocatalizador Portland- $\text{Fe}/\text{TiO}_2\text{-1-1-70}$ se realiza mediante la mezcla física de 1 g de Portland blanco con 1 g del nanocatalizador $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-3-70}$ en un sistema de agitación constante. El esquema 1, representa la síntesis, tratamiento térmico de los nanocatalizadores de $\text{TiO}_2\text{-70}$ y $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-3-70}$ y la mezcla física del Portland blanco y el nanocatalizador $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-3-70}$.



Esquema 1. Diagrama de flujo de la obtención de los nanocatalizadores.

X. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

10.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-VIS)

La espectroscopia de UV-VIS con reflectancia difusa, es una técnica empleada sobre materiales para poder describir los comportamientos de las transiciones electrónicas y proporciona información sobre el tipo y la naturaleza (electrónica) de los enlaces de la muestra. La técnica se basa en la incidencia de la radiación electromagnética (REM) sobre el sólido, barriendo desde un intervalo de longitud de onda de 200 nm a 400 nm (región ultravioleta) y de 400 nm a 800 nm (región visible). La espectroscopia UV-VIS, estudia las transiciones electrónicas que se presentan en los materiales estudiados y las propiedades ópticas de los mismos. Figura 8.



Figura 8. Espectrofotómetro UV-VIS

10.2 Espectroscopía Infrarroja (IR)

La caracterización de los nanocatalizadores TiO_2 -70, $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70 y Portland- Fe/TiO_2 -1-1-70, se realizó con ayuda de un espectrofotómetro Infrarrojo con transformada de Fourier, VERTEX 70, Bruker. Los espectros de infrarrojo nos

proporcionan información de los grupos funcionales presentes en los nanocatalizadores sintetizados. Figura 9.



Figura 9. Espectrofotómetro IR.

10.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En esta técnica se utiliza para determinar la textura que presentan los nanomateriales sintetizados y también nos da la información del tamaño promedio de partícula de los mismos. Figura 10.



Figura 10. Equipo de SEM

11.4 Espectrómetro de energía dispersiva (EDS).

El análisis EDS es un procedimiento estándar para identificar y cuantificar la composición elemental de áreas de muestra hasta con tamaño tan pequeño como de algunos micrómetros cúbicos. El material de muestra es bombardeado con electrones de un SEM y los rayos X producidos son medidos con un espectroscopio de rayos X. Cada elemento tiene una longitud de onda característica y puede ser identificado por esta.

10.5 Difracción de Rayos X (DRX)

La determinación de las fases cristalinas de los nanocatalizadores obtenidos se realiza mediante un Difractómetro de Rayos X (DRX) 08-DISCOVER, BRUKER, con una intensidad de corriente de 40 mA y una tensión de 40 Kv, empleando radiación de Cu-K α de longitud de onda de 1.54 Å. Las muestras fueron analizadas a temperatura ambiente en donde cada muestra se empaqueta en polvo en un contenedor de polímero. La intensidad fue determinada escaneando por pasos en el intervalo de 2θ entre 5° a 90° con un tamaño de paso de 0.005° y un tiempo de incidencia de 1 segundo. Figura 11.



Figura 11. Equipo de Difracción de Rayos X.

XI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

11.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-VIS)

La figura número 12, muestra los espectros de UV-VIS de los nanocatalizadores TiO_2 -70, TiO_2 -550, $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70, $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550 y Portland- $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70.. De acuerdo a los espectros de UV-VIS de la mezcla de Portland blanco y el nanocatalizador $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70 (Portland- $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70) se observa un desplazamiento hacia el espectro electromagnético visible, con una longitud de onda igual a 598.3 nm, correspondiendo a un color amarillo, respecto al nanocatalizador de TiO_2 -70 cuya longitud de onda es de 401.0 nm (violeta) y del nanocatalizador $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70, con longitud de onda igual a 517.4 nm (verde), como se muestra en la tabla 8.

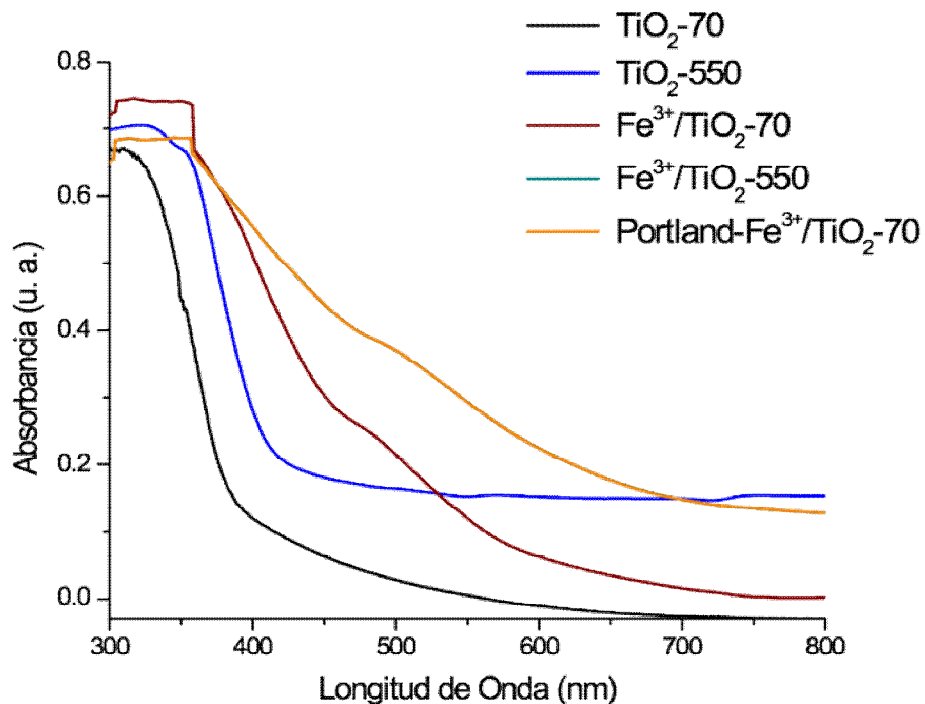


Figura 12. Espectros de ultravioleta-visible de los nanocatalizadores TiO_2 -70, TiO_2 -550, $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70, $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550 y Portland- $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70

La magnitud de la longitud de onda de los nanocatalizadores a 550°C: TiO₂-550 y Fe³⁺/TiO₂-3-550 es de 417.1 nm y 470.3 nm respectivamente. El desplazamiento de la longitud de onda hacia regiones de menor energía (región visible), de los nanocatalizadores dopados con iones hierro (III) y tratados térmicamente a 550°C respecto al nanocatalizador TiO₂-70 se debe a la impureza y al tratamiento térmico, como se presenta en la tabla 4.

Tabla 4. Datos de las propiedades ópticas y electrónicas de los nanocatalizadores TiO₂-70, TiO₂-550, Fe³⁺/TiO₂-3-70, Fe³⁺/TiO₂-3-550 y Portland-Fe³⁺/TiO₂-3-70.

Nanomaterial	λ (nm)	E_g (eV)	ν (Hz)	Región espectral
TiO₂-70	401.0	3.1	7.48×10^{14}	UV-VIS
TiO₂-550	417.1	3.0	7.19×10^{16}	UV-VIS (violeta)
Fe³⁺/TiO₂-3-70	517.4	2.4	5.80×10^{16}	VIS (verde)
Fe³⁺/TiO₂-3-550	470.3	2.6	6.39×10^{16}	UV-VIS (azul)
Portland-Fe³⁺/TiO₂-3-70	598.3	2.1	5.01×10^{16}	VIS (amarillo)

Respecto a la tabla 4, los nanocatalizadores dopados con iones de hierro (III), el valor de la energía prohibida (E_g) disminuyen respecto al nanocatalizador de óxido de titanio sin dopar y a 70°C (TiO₂-70). De forma similar los nanocatalizadores tratados térmicamente a 550°C y la mezcla de Portland-Fe³⁺/TiO₂-3-70 el valor de la energía de banda prohibida (E_g) disminuye hasta 2.1 eV respecto al valor de la E_g del nanocatalizador TiO₂-70 de 3.1 eV.

11.2 Espectroscopía Infrarroja (IR)

En la figura número 13, se muestran los espectros de FTIR de los nanocatalizadores de TiO_2 -70; TiO_2 -550; Fe/TiO_2 -3-70; Fe/TiO_2 -3-550, Portland- Fe/TiO_2 -1-1-70 y Portland blanco (cemento).

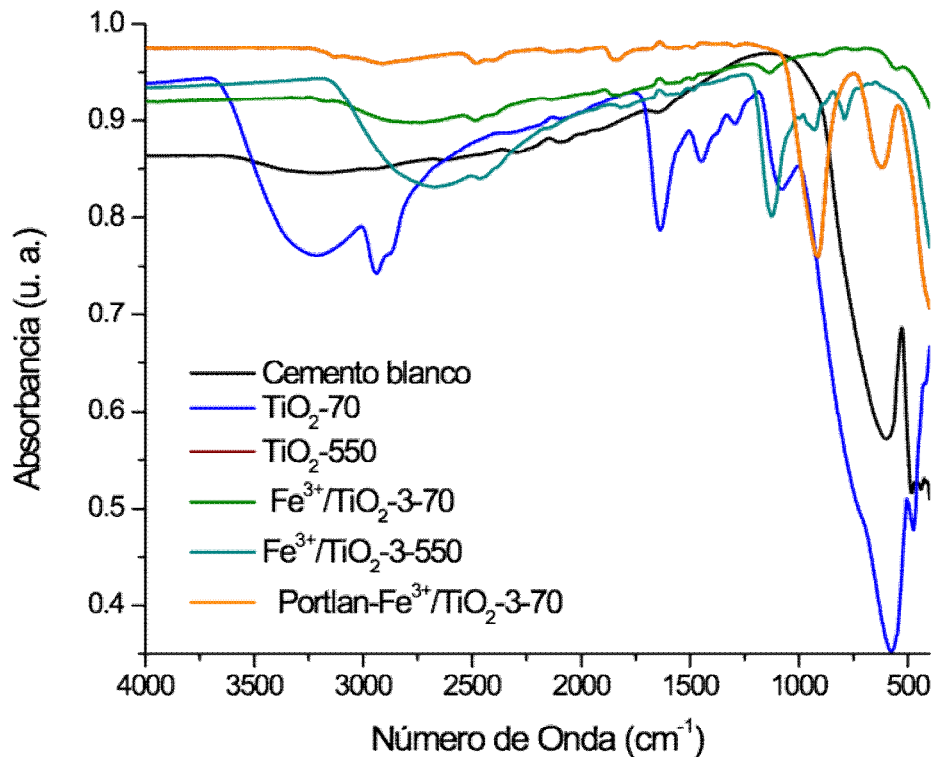


Figura 13. Espectros de IR de los nanocatalizadores obtenidos.

El espectro de IR del Portland blanco (cemento) figura 14, muestra las bandas de vibración en $3\,623.2\text{ cm}^{-1}$ y $3\,412.0\text{ cm}^{-1}$, que corresponden a los modos de vibración de alargamiento de tipo $\nu_{\text{O-H}}$, que identifica los grupos hidroxilos (OH^-) del agua contenida en el Portland blanco.

Las bandas de absorción ubicadas en $2\,973.6\text{ cm}^{-1}$ y $2\,887.1\text{ cm}^{-1}$ corresponden a los modos de vibración tipo alargamiento ($\nu_{\text{C-H}}$) de los grupos metilos y metilenos simétricos y asimétricos respectivamente. La banda de vibración ubicada en $1\,987.2\text{ cm}^{-1}$ corresponde al modo de vibración $\nu_{\text{O=F}}$ del halógeno enlazado al oxígeno,

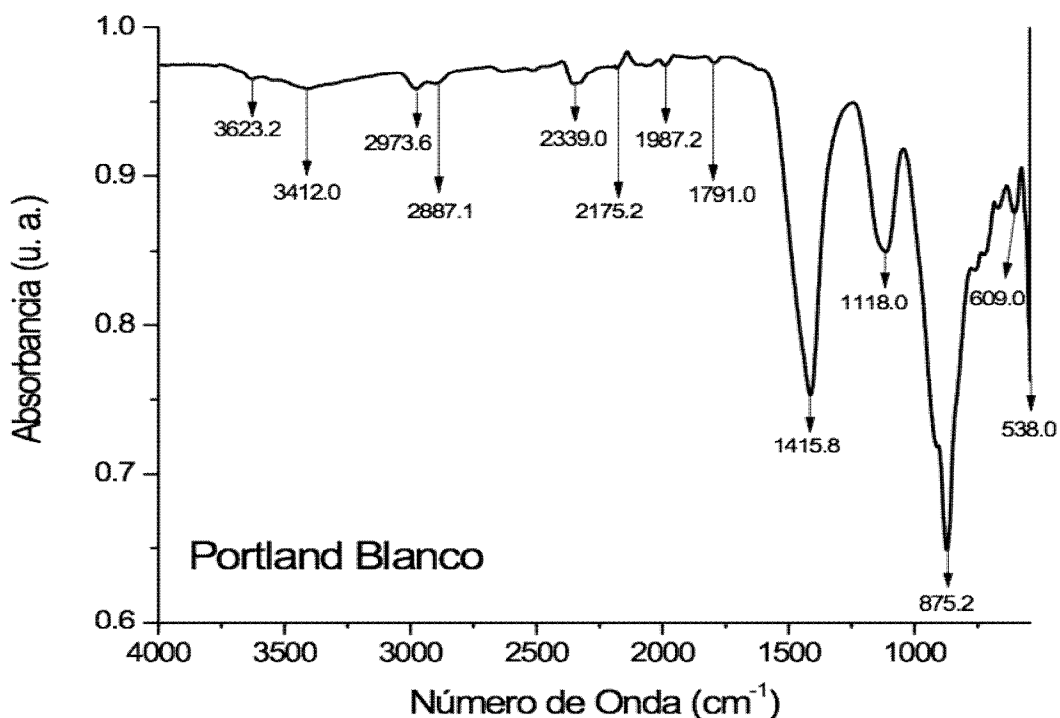


Figura 14. Espectros de IR del Portland blanco

La banda de vibración ubicada en $1\,415.8\text{ cm}^{-1}$ identifica al modo de vibración ν_{CH_3} de tipo simétrico y el modo de vibración de formación $\nu_{\text{CH}_3}^{\text{TM}}$ degenerado. Hacia $1\,118.0\text{ cm}^{-1}$ se localiza la banda de absorción del modo de vibración $\nu_{\text{C-O}}$ tipo tensión de las especies C-O. Las bandas de vibración ubicadas en 868.3 cm^{-1} , 875.2 cm^{-1} , 609.8 cm^{-1} y 538.0 cm^{-1} corresponden a los modos de vibración $\nu_{\text{Me-O}}$ asignados a la interacción metal-oxígeno.

De acuerdo a los espectros de infrarrojo de la figura 15, el espectro de IR del nanocatalizador de TiO_2 -70, presenta una banda de absorción en $3\ 213.4\ \text{cm}^{-1}$, correspondiendo al modo de vibración de alargamiento de tipo $\nu_{\text{O-H}}$, que identifica los grupos hidroxilos (OH^-), de la hidroxilación del gel (Ti-OH), agua (H-OH) y del alcohol (R-OH).

Las bandas de absorción ubicadas en $2\ 943.4\ \text{cm}^{-1}$ y $2\ 864.6\ \text{cm}^{-1}$ corresponden a los modos de vibración tipo alargamiento ($\nu_{\text{C-H}}$) de los grupos metilos y etilos simétricos y asimétricos respectivamente. En $1\ 634.0\ \text{cm}^{-1}$, se presenta el modo de vibración de tipo flexión (ν_{OH}), de los grupos hidróxilos del solvente y el modo de formación TM_{HOH} del agua coordinada. El modo de vibración ubicado en $1\ 451.4\ \text{cm}^{-1}$ y la banda de absorción en $1\ 284.4\ \text{cm}^{-1}$, corresponde a las vibraciones de tipo flexión: simétricas ν_{COO^-} , $\nu_{\text{C-H}}$ y de formación tipo tijera TM_{CH_3} .

La banda de vibración localizada en $1\ 078.5\ \text{cm}^{-1}$, corresponde a los modos de vibración tipo alargamiento de los grupos C-C ($\nu_{\text{C-C}}$), y C-O ($\nu_{\text{C-O}}$), las cuales se deben a especies metoxi puente. En la región de baja energía del espectro infrarrojo, la banda de absorción ubicada en 570.5 y $458.8\ \text{cm}^{-1}$, se presenta el modo vibración de tipo flexión ($\nu_{\text{Ti-O}}$) de las especies Ti-O^{\cdot} .

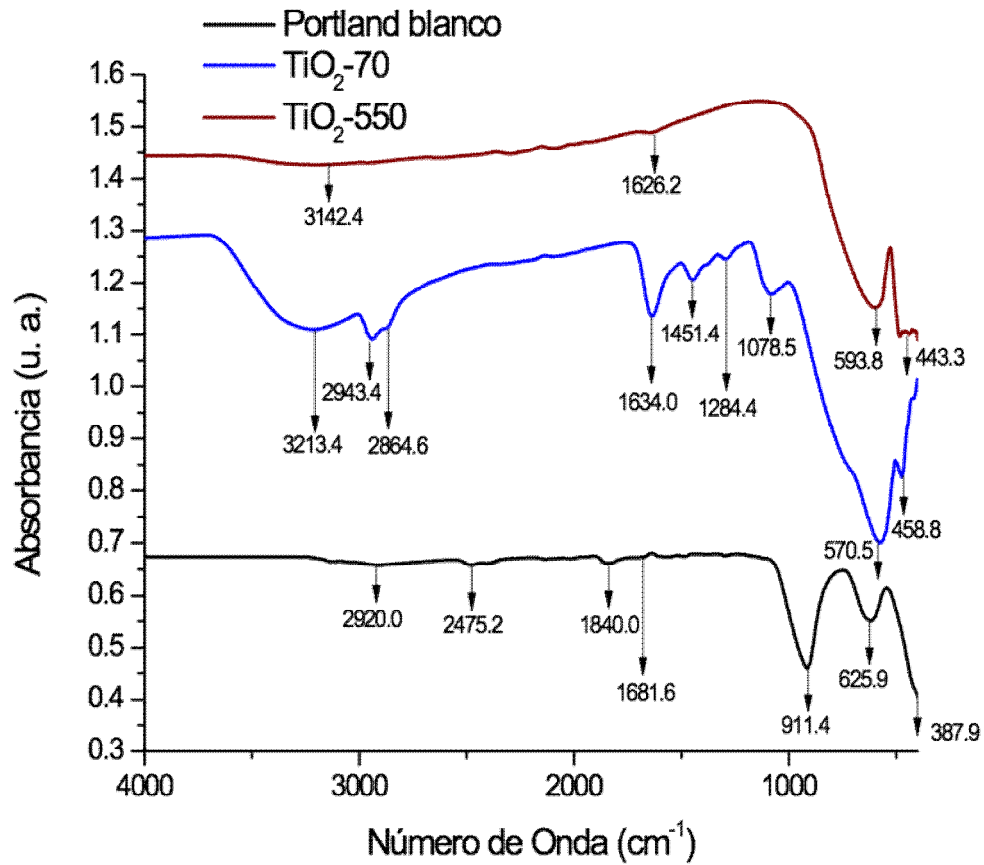


Figura 15. Espectros de IR del Portland blanco y de los nanomateriales de TiO₂-70 y TiO₂-550.

La figura 16, muestran los espectros de IR de los nanocatalizadores de Fe³⁺/TiO₂-3-70 y Fe³⁺/TiO₂-3-550. El espectro del nanocatalizador a 70°C, se observa una banda de absorción en 3 166.8 cm⁻¹, la cual corresponde al modo de vibración de alargamiento de tipo $\nu_{\text{O-H}}$, que identifica los grupos hidroxilos (OH⁻), de la hidroxilación del gel (Ti-OH), agua (H-OH) y del alcohol (R-OH). En 2 959.0 cm⁻¹, se ubica el modo de vibración tipo alargamiento ($\nu_{\text{C-H}}$) de los grupos metilos simétricos.

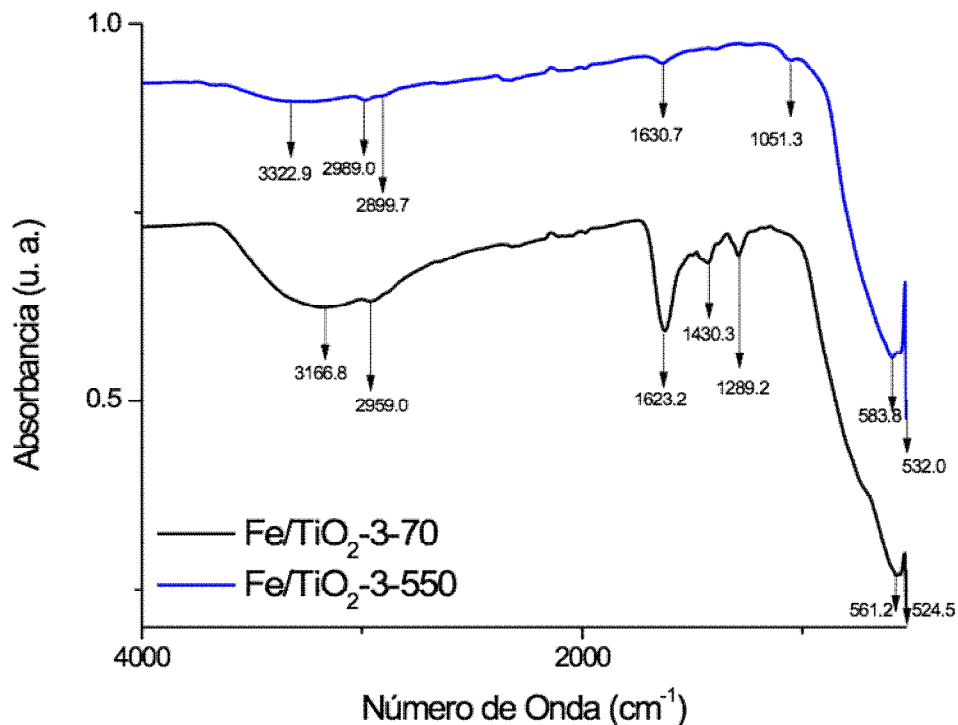


Figura 16. Espectros de IR de los nanomateriales de Fe/TiO₂-3-70 y Fe/TiO₂-3-550.

En la región de 1 623.2 cm⁻¹ se localiza el modo de vibración $\delta_{\text{O-H}}$ de flexión que identifica los grupos hidroxilos del solvente y el modo de formación $\nu_{\text{HOH}}^{\text{TM}}$ del agua coordinada. La banda de absorción en 1 430.3 cm⁻¹ es asignada al modo de vibración ν_{CH_3} de tipo simétrico y el modo de vibración de de formación $\nu_{\text{CH}_3}^{\text{TM}}$ degenerado. En 1 289.2 cm⁻¹ se ubica el modo de vibración de tipo flexión: simétricas δ_{COO^-} , $\delta_{\text{C-H}}$ y de formación tipo tijera $\nu_{\text{CH}_3}^{\text{TM}}$. La banda de vibración ubicada en 561.2 cm⁻¹ y 534.5 cm⁻¹, corresponden al modo de vibración $\delta_{\text{Me-O}}$; el primer valor es asignado a la interacción Ti-O y el segundo valor a la interacción entre el hierro y oxígeno Fe-O.

Al tratar térmicamente el nanocatalizador de Fe/TiO₂-3-70 a 550°C, se puede observar que el espectro coincide con el tratado térmicamente a 70°C, las bandas de absorción correspondientes a los grupos OH⁻¹ de los modos de vibración alargamiento y flexión, así como las bandas de absorción de las especies orgánicas se ven disminuidas en absorbancia y otras casi totalmente desaparecen, esto se debe al tratamiento térmico a 550°C que se le dio al nanocatalizador de Fe/TiO₂-3-70.

Las bandas de interacción metal-oxígeno se del nanocatalizador Fe/TiO₂-3-550, respecto al tratado térmicamente a 70°C, desdoblan en pequeños picos en la región de baja energía como se muestra en la figura 16. Esto es debido al aumento de temperatura de 70°C y 550°C.

En el espectro de IR del nanocatalizador Portland-Fe/TiO₂-3-70, presenta una similitud al espectro de IR del Portland blanco, figura 17. Los modos vibración tipo alargamiento, flexión y deformación casi coinciden.

En el espectro de IR del nanocatalizador Portland-Fe³⁺/TiO₂-3-70, se observa una pequeña banda de absorción ubicada en 1640.1 cm⁻¹ correspondientes a los modos de absorción del grupo OH⁻¹ y en 879.6 cm⁻¹ se observa la disminución en absorbancia del modo de vibración tipo flexión de la interacción Metal-oxígeno. Esta disminución puede deberse al efecto de pantalla de las interacción Fe-O y Ti-O.

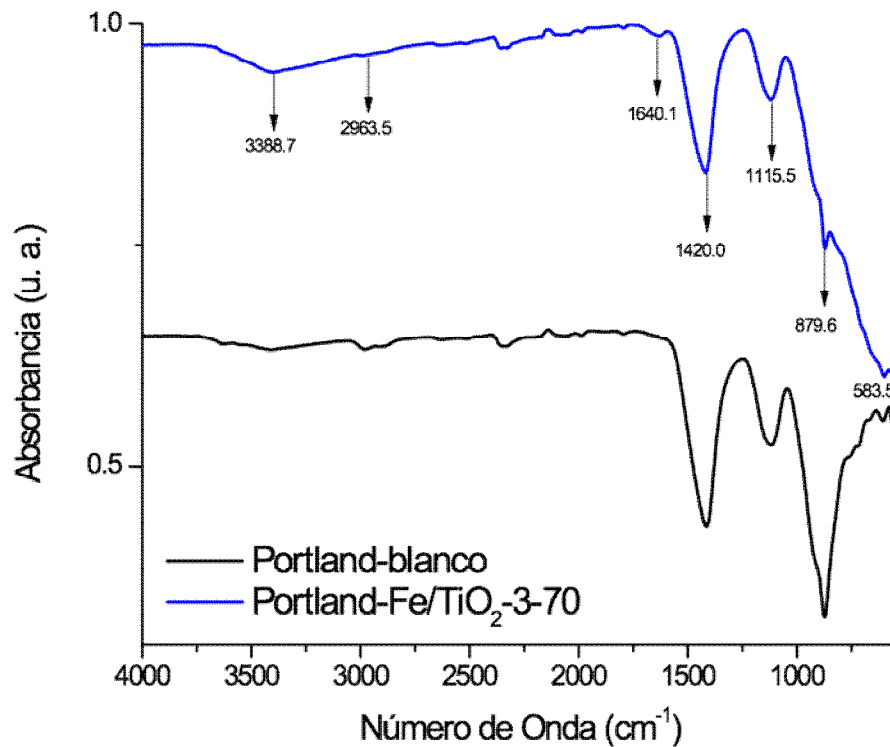


Figura 17. Espectros de IR del nanomaterial Portland-Fe/TiO₂-3-70 y del Portland blanco.

11.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El estudio textural de los nanocatalizadores de TiO₂-70, TiO₂-550, Fe³⁺/TiO₂-70, Fe³⁺/TiO₂-550 y Portland-Fe³⁺/3-70 se estudia con la técnica de Micrografía Electrónica de Barrido (SEM). Las micrografías de los nanocatalizadores obtenidos se muestran en las figuras número 18, 19, 20, 21 y 22 respectivamente.

La micrografía del Portland blanco, de la figura 18, muestra aglomerados de partículas con un tamaño promedio de partículas igual a 115.0 nm

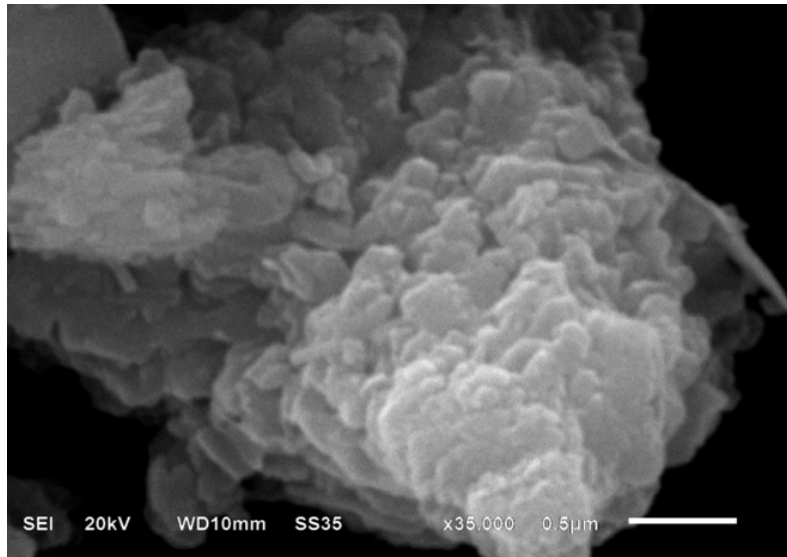


Figura 18. Micrografía del Portland blanco.

La micrografía del nanocatalizador TiO_2 -70 presenta una textura amorfa de partículas aglomeradas. El tamaño promedio de la partícula es de 7.0 nm. Figura 19. Al tratar térmicamente a 550°C el nanocatalizador de TiO_2 -70°C (figura 20), éste presenta una textura cristalina tetragonal de aglomerados de partículas semiesféricas con un diámetro promedio de partícula de 50 nm.

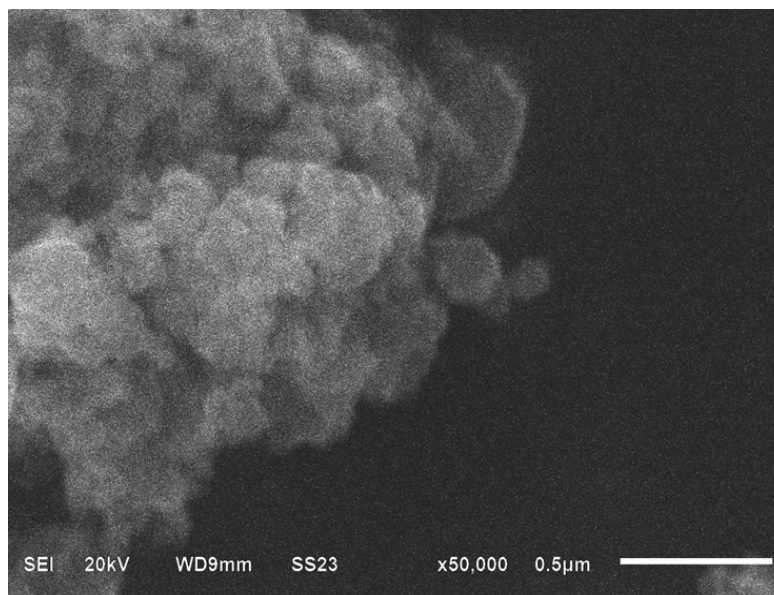


Figura 19. Micrografía del nanocatalizador de TiO_2 -70.

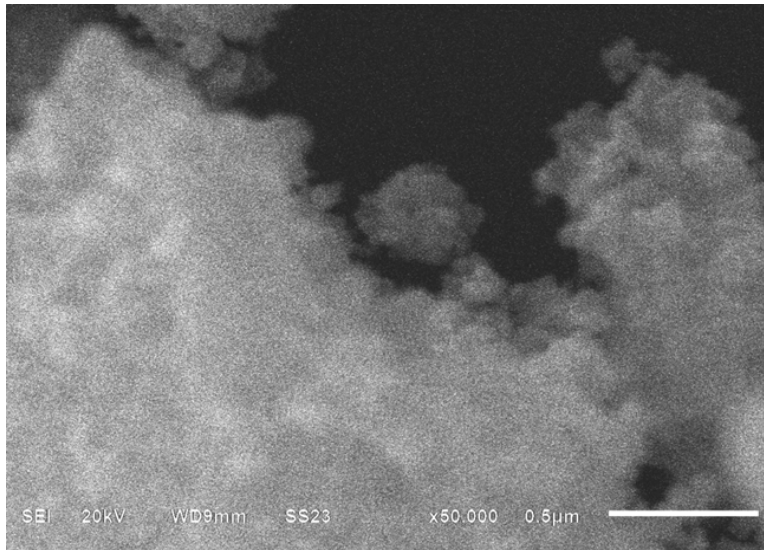


Figura 20. Micrografía del nanocatalizador de TiO_2 -550.

La figura 21, muestra la micrografía del nanocatalizador $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -70. Se observa un aglomerado de partículas amorfas con un tamaño promedio de partícula igual a 13.0 nm. Para el caso de la figura 22, que muestra la micrografía del nanocatalizador de $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -550, se tiene un aglomerado cristalino dispuesto en forma tetragonal con un promedio de tamaño de partícula de 17.8 nm.

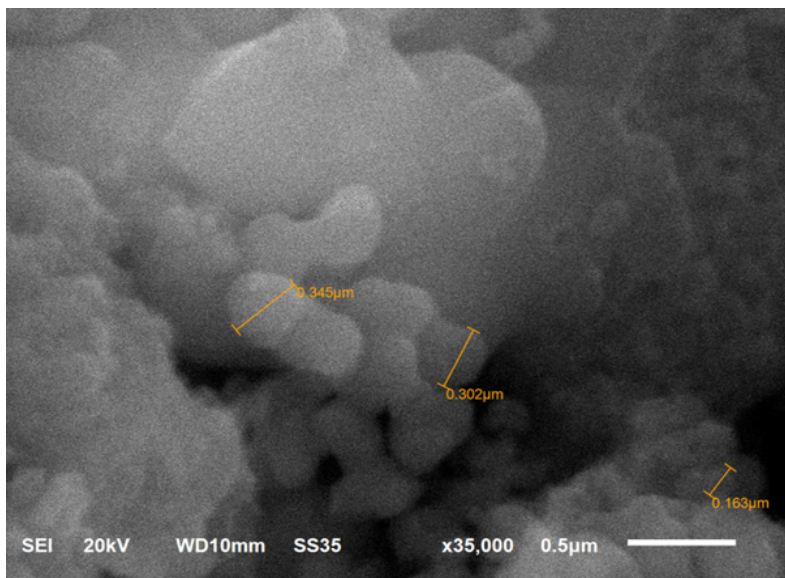


Figura 21. Micrografía del nanocatalizador de $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -70

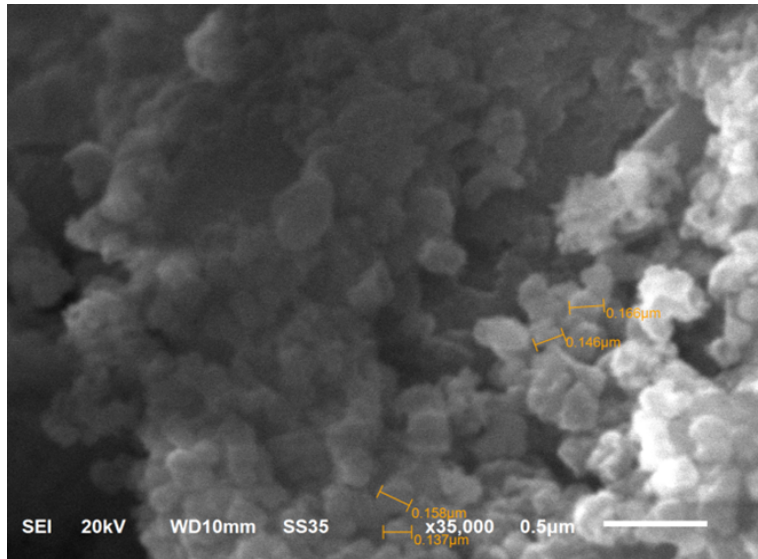


Figura 22. Micrografía del nanocatalizador de Fe³⁺/TiO₂-550.

Por otro lado tenemos, la micrografía de la mezcla final, el nanocatalizador y el cemento, etiquetado como Portland-Fe³⁺/TiO₂-70 (Figura 23), que tiene una presentación amorfa con un tamaño de partícula de 15.8 nm.

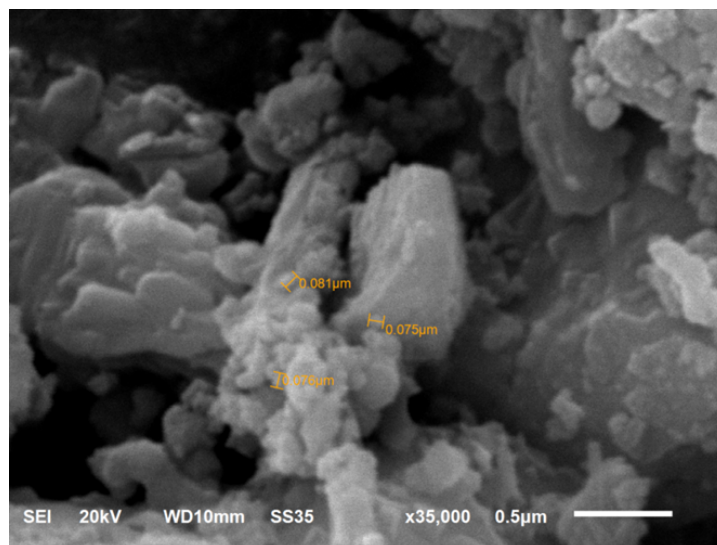


Figura 23. Micrografía del nanocatalizador de Portland-Fe³⁺/TiO₂-70.

11.4 Espectrómetro de energía dispersiva (ES).

Los resultados por SEM-DES muestran de forma semicuantitativa el porcentaje de cada elemento (átomo) presente en los nanoreservorios sintetizados (TiO_2 -70, TiO_2 -550, $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70 y $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550, así como del Portland blanco.

La tabla 5, presenta los resultados del estudio de DES en el porcentaje de masa de la muestra de Portland blanco. Los elementos de mayor porcentaje son: oxígeno (42.34%), calcio (34.72), carbono (15%), silicio (5.16%) y los de menor porcentaje en masa son: azufre (1.72%), aluminio (0.86%) y magnesio (0.21%).

Tabla 5. SEM-DES del Portland Blanco.

Elemento	Porcentaje en masa
Carbono (C)	15.0
Oxígeno (O)	42.34
Magnesio (Mg)	0.21
Aluminio (Al)	0.86
Silicio (Si)	5.16
Azufre (S)	1.72
Calcio (Ca)	34.72
Total	100.00

El nanoreservorio de TiO_2 -70, presenta un 45.65% en masa de titanio respecto a un 54.35% en masa de oxígeno, proponiendo la fórmula mínima $\text{TiO}_{3.6}$. Esta fórmula respecto a la fórmula teórica del TiO_2 nos indica que en el nanocatalizador de TiO_2

tiene casi el cuádruple de átomos de oxígeno. Se especula que el doble de oxígenos presentes en la fórmula empírica es porque el nanocatalizador se encuentra hidratado: $[\text{TiO}_2]\text{—OH}$. Tabla 6.

Tabla 6. SEM-DES del nanocatalizador TiO_2 -70.

Elemento	Porcentaje en masa
Titanio (Ti)	45.65
Oxígeno (O)	54.35
Total	100.00

La tabla 7 muestra el porcentaje en masa y en átomos de los elementos presentes en el nanocatalizador de TiO_2 a 550°C . El porcentaje en masa de titanio es de 44.09 y del oxígeno de 54.96, por lo que la fórmula empírica propuesta a partir de la parte experimental para el TiO_2 a 550°C es $\text{TiO}_{2.4}$, esta fórmula empírica se relaciona mucho a la fórmula verdadera del TiO_2 . El ligero incremento de 0.4 de átomo de oxígeno, puede ser que ligeramente tiene grupos oxidrilo el átomo de titanio; es decir el óxido de titanio este ligeramente hidroxilado.

Tabla 7. SEM-DES del nanocatalizador TiO_2 -550.

Elemento	Masa (%)	Átomos (%)
Titanio (Ti)	54.96	28.96
Oxígeno (O)	44.09	71.04
Total	100.00	

Con la impureza del 3% de iones hierro (III), el nanocatalizador de TiO_2 -70, presenta un porcentaje en masa de carbono de 10.87, de oxígeno 42.95; de cloro 3.63; de titanio 40.57 y de hierro 1.98. Los elementos de mayor concentración son: oxígeno, titanio y carbono, los de menor concentración son: cloro y hierro, como se muestra en la tabla 8.

Tabla 8. SEM-DES del nanocatalizador $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70.

Elemento	% en masa	% en átomos
Carbono (c)	10.87	19.79
Oxígeno (O)	42.95	58.68
Cloro (Cl)	3.63	2.24
Titanio (Ti)	40.57	18.51
Hierro (Fe)	1.98	0.78
Total		100

Estos resultados de DES del nanocatalizador de $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70, muestran la presencia de átomos de hierro (III) en la malla del TiO_2 y átomos de cloro interaccionando con la superficie del nanocatalizador de óxido de titanio, la presencia de átomos de cloro se deben a la sal de cloruro de hierro (III). El porcentaje en masa de átomos de carbono se debe a la preparación de la muestra del nanocatalizador de $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70 para ser analizado en el equipo de EDS, ya que el portamuestras del equipo presenta una tira de carbono para ser procesada.

A 550°C de temperatura, el nanocatalizador de $\text{Fe}^{2+}/\text{TiO}_2$ -3-70, presenta un porcentaje en masa de carbono de 4.66, oxígeno 45.05; cloro 0.18; titanio 49.03e hierro 1.08. Los elementos de mayor concentración son: oxígeno, titanio y carbono, los de menor concentración son: cloro y hierro, como se muestra en la tabla 7.

Tabla 9. SEM-DES del nanocatalizador Fe³⁺/TiO₂-3-550

Elemento	% en masa	% en átomos
Carbono (c)	4.66	9.11
Oxígeno (O)	45.05	66.21
Cloro (Cl)	0.18	0.15
Titanio (Ti)	49.03	24.07
Hierro (Fe)	1.08	0.46
Total		100

De la tabla 9, se observa la reducción en porcentaje de masa para los elementos de carbono, cloro y hierro, respecto al estudio de DES del nanocatalizador Fe²⁺/TiO₂-5-70; esto se debe por el incremento de la temperatura de 70°C a 550°C.

Los resultados del estudio de DES de la tabla 8, respecto a la mezcla del Portland blanco y del nanocatalizador de Fe³⁺/TiO₂-3-70, muestran un porcentaje de masa de carbono del 3.65, oxígeno de 48.74, silicio de 0.28, calcio de 0.90, titanio de 43.55 y de hierro de 2.8

Tabla 10. . SEM-DES del nano catalizador Portland-Fe³⁺/TiO₂-3-70

Elemento	% en masa	% en átomos
Carbono (c)	3.65	70.14
Oxígeno (O)	48.74	0.23
Silicio (Si)	0.28	0.52
Titanio (Ti)	43.55	20.93
Hierro (Fe)	0.90	24.07
Total		100

Esta mezcla física del portland blanco y del nanocatalizador de $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70, muestra la presencia de ambas fases en una sola combinación denominada Portland- $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70, porque se evidencia la presencia de silicio, oxígeno y carbono, elementos que forman el portland blanco.

11.5 Difracción de Rayos X (DRX)

En la figura 23 se presentan los difractogramas de Rayos X de los nanocatalizadores TiO_2 -70, TiO_2 -550, $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70, $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550, Portland- $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70 y del Portland blanco. Las muestras fueron analizadas a temperatura ambiente en donde cada muestra se empaquetó en polvo en un contenedor de muestras de vidrio.

La intensidad de la radiación se determinó por escaneo en pasos, en el intervalo de 2° entre 10° y 80° . En el análisis se usaron los factores atómicos de dispersión por los átomos neutros de "International Tables for X-Ray Crystallography"⁷⁶.

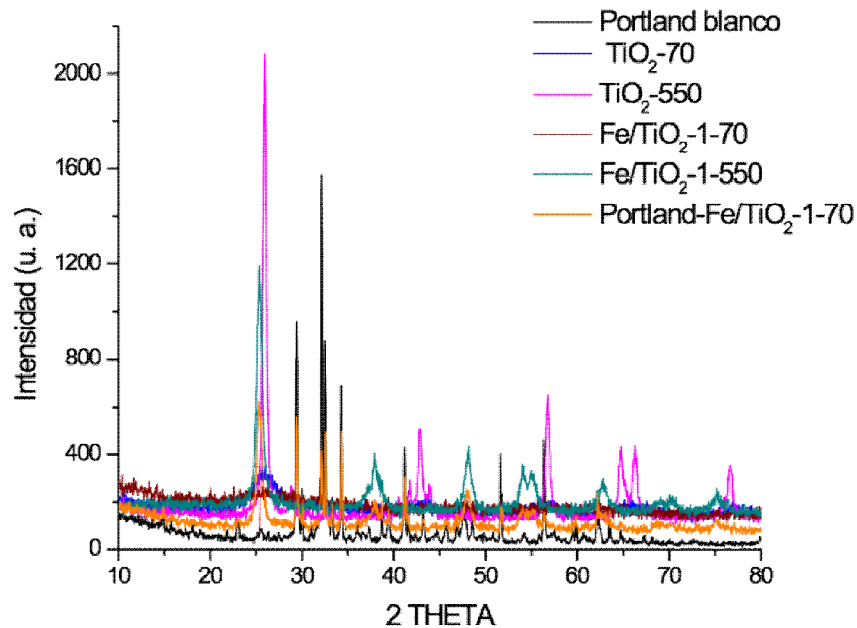


Figura 23. Difractograma de los nanocatalizadores obtenidos.

El difractograma del Portland blanco presenta tres estructuras cristalinas: hatrurita (Ca_3SiO_4)O de tipo monoclinico en un 46.27%, se ubica hacia el desplazamiento de 2θ igual en 30.2, 32.2, 34.5, 38.8 y 51.6; larnita (Ca_2SiO_4) de tipo monoclinico en un 18%, ubicada en el desplazamiento de 2θ igual a 32.4, 32.9, 34.4 y 41.2 y calcita (CaCO_3) de tipo romboédrico en un 46.57%, cuya ubicación se encuentra en el desplazamiento de 2θ igual a 29.4, 35.9, 39.6 y 43.2; como se observa en la figura 24. El nanocatalizador de óxido de titanio a 70°C es amorfo, sin embargo, presenta un pico en el desplazamiento de 2θ igual a 24.5 correspondiente a la fase anatasa. El TiO_2 -70 tiende hacer cristalino de tipo tetragonal. Con el incremento de la temperatura a 550°C, el nanocatalizador de TiO_2 -70, es cristalino de tipo anatasa

tetragonal, esta evolución es principalmente por la temperatura a la cual fue sometido el nanocatalizador.

El nanocatalizador de Portland-Fe³⁺/TiO₂-70 presenta dos fases cristalinas: anatasa (tetragonal) en un 76.76% y hatrurita (monoclínica) en un 81.51%. Se presentan dos fases porque solo es una mezcla física, como se observa en la figura 24.

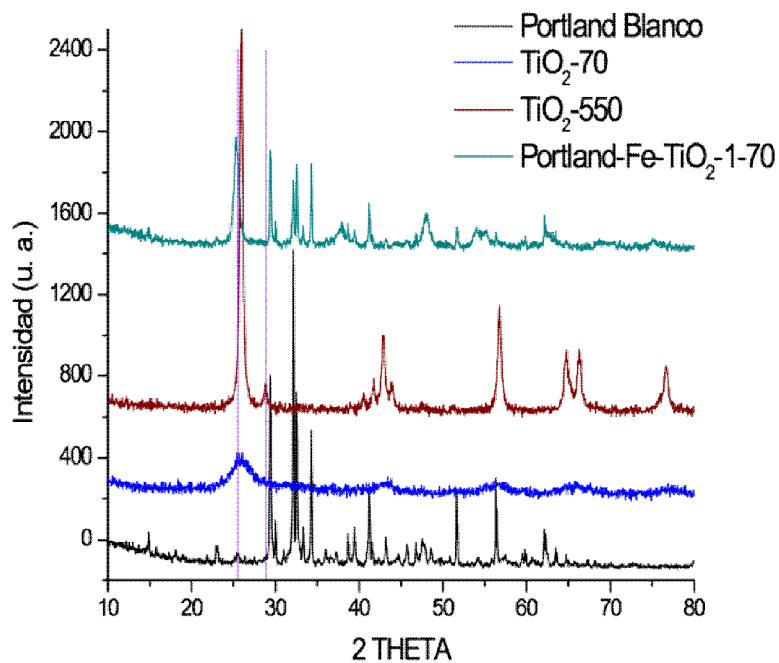


Figura 24. Difractogramas del Portland blanco y de los nanocatalizadores de TiO₂-70, TiO₂-550 y Portland-Fe³⁺/3-70

El nanocatalizador Fe³⁺/TiO₂-70 presenta una estructura totalmente amorfa, respecto al TiO₂-70 que tiende a ser cristalino. Este cambio de morfología posiblemente es por la interacción del hierro en la malla del TiO₂-70, el ión hierro III presenta un volumen atómico de 7.09 cm³/mol, menor que el volumen atómico de ión hierro (III) de 10.62

cm^3/mol , provocando un reacomodo en la energía de estabilización del cristal. De acuerdo al radio iónico, ambos iones (hierro (III) y titanio (IV)), presentan casi la misma magnitud, de 67 nm y 69 pm respectivamente. Figura 25.

El nanocatalizador de $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-550}$, presenta una estructura cristalina, anatasa de tipo tetragonal, respecto a los nanocatalizadores de $\text{TiO}_2\text{-70}$ y $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-70}$. La evolución de la fase cristalina del nanocatalizador de hierro (III) a 550°C se debe a la temperatura. Figura 25.

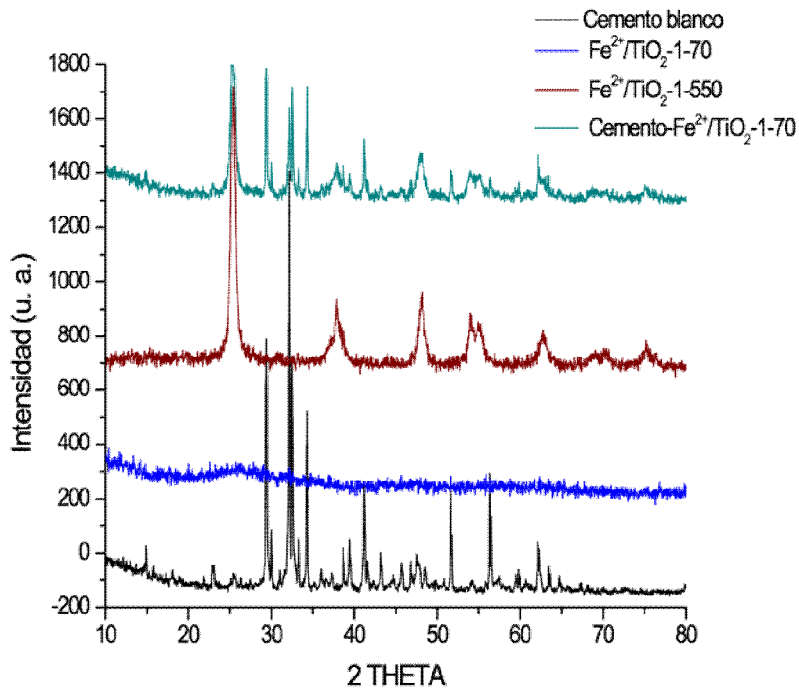


Figura 25. Difractogramas del Portland blanco y de los nanocatalizadores de $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-70}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-550}$ y Portland- $\text{Fe}^{3+}/3\text{-70}$.

XII. CONCLUSIONES

1. Se obtuvieron los nanocatalizadores de TiO_2 -70; Fe/TiO_2 -3-70.
2. Se obtuvo la mezcla de tipo física de portland blanco y del nanocatalizador de Fe/TiO_2 -3-70.
3. Se identificaron los grupos funcionales del portland blanco y de los nanocatalizadores sintetizados a temperatura ambiente y los calcinados a 550°C , los cuales presentan los modos de vibración alargamiento, flexión y deformación de los grupos OH^- , C-H, C-C y Metal-oxígeno.
4. Los modos de vibración de la conclusión tres, disminuyen de absorbancia por el incremento de la temperatura de 70°C a 550°C .
5. Los nanocatalizadores tratados térmicamente a 550°C (TiO_2 -550 y $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550) son cristalinos, presentando la fase anatasa.
6. Los nanocatalizadores a 70°C (TiO_2 -70 y $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70) son amorfos, sin embargo el TiO_2 -70 tiende a ser cristalino de tipo anatasa.
7. El nanocatalizador Portland- $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70, presenta dos fases cristalinas: anatasa (del TiO_2) y hatrurita (del Portland blanco).
8. La energía de banda prohibida de los nanocatalizadores a 550°C y dopados con hierro (III), disminuye hasta 2.4 eV respecto al nanocatalizador TiO_2 -70 cuyo valor es de 3.1 eV.

9. El valor de la energía de banda prohibida del nanocatalizador Portland- $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70 es de 2.1 eV. Lo cual nos indica que puede ser un buen nanocatalizador degradante de gases altamente contaminantes de la atmósfera.
10. Se presenta un tamaño de partícula de 15.8 nm.

XIII. PERSPECTIVAS

1. Se propone más caracterizaciones de tipo físico empleando técnicas como RAMAN, microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (TEM), temperatura programada de oxidación y de reducción (TPO y TPR), microscopia de fuerza atómica, entre otras.
2. Estudiar la actividad fotocatalítica de los nanocatalizadores obtenidos a 70°C y los dopados con iones de hierro (III) a 70°C y 550°C, así como al nanocatalizador de Portland- $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70, para la degradación de gases altamente contaminantes atmosféricos como los llamados gases NOx (familia del nitrógeno), los AOX (órgano-halogenados) entre otros..

XIV. REFERENCIAS

1. La calidad del aire en la megaciudad de México: un enfoque integral; Luisa T. Molina, pg. 27-28.
2. Paz, Y., *Application of TiO₂ Photocatalysis for Air Treatment: Patents' Overview*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008: p. 1-33.
3. Fujishima, A., X. Zhang, and D. Tryk, *Heterogeneous Photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**: p. 2664-2672.
4. Rajagopal, G., et al., *Biocidal effects of photocatalytic semiconductor TiO₂*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2006. **51**: p. 107-111. 94 Evaluación de las propiedades físicas y fotocatalíticas de cemento adicionado con nanopartículas de dióxido de titanio
5. Ruot, B., et al., *TiO₂-containing cement pastes and mortars: Measurements of the photocatalytic efficiency using a rhodamine B-based colourimetric test*. Solar Energy, 2009. **83**: p. 1794-1801.
6. Sanchez, F. and k. Sobolev, *Nanotechnology in concrete-A review*. Construction and building materials, 2010: p. Article in press.
7. Fujishima, Akira; Honda, Kenichi (1972). "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode". *Nature* **238** (5358): 37–8
8. A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Application*, 1 edn. BKC, Tokyo, 1999.
9. H. Irie, S. P. Tee, T. Shibata and K. Hashimoto, *Electrochemical. Solid-State Lett.* 2005, **8**, 23-25.

10. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, K. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, *Nature*, 1997, **338**, 431-432.
11. Hashimoto, Irie y Fujishima; TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects; *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol 44, No 12, 2005, pp 8269-8285.
12. Fujishima, A. and Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, Vol. 238, pp. 37-38.
13. Bilmes, S., Mandelbaum, P., Alvarez, F., and Victoria, N. (2000). Surface and Electronic Structure of Titanium Dioxide Photocatalyst, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 104, pp. 9851-9858.
14. Fujishima, A., Rao, T.N., and Tryk, D.A. (2000). Titanium Dioxide Photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Reviews*, Vol. 1, pp. 1-21.
15. Beeldens, A., (2006). An Environmentally Friendly Solution for Air Purification and Self Cleaning Effect: the Application of TiO₂ as Photocatalyst in Concrete, *Proceedings of Transport Research Arena Europe – TRA, Göteborg, Sweden*.
16. Kaegi, R., Ulrich, A., Sinnert, B., Vonbank, R., Wichser, A., Zuleeg, S., Immler, H., Brunner, S., Vonmont, H., Burkhardt, M., and Boller, M. (2008). Synthetic TiO₂ Nanoparticle Emission from Exterior Facades into the Aquatic Environmental Pollution, *156*, pp. 233-239.
17. Katzman, L. (2006). Building Toward a Cleaner Environment: New Role for an Existing Product, TiO₂. Sasaki Associates Inc Retrieved January 2, 2011