





Benemérita  
Universidad Autónoma de Puebla

---

---

## FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

“Síntesis y caracterización de películas de  
Cu-TiO<sub>2</sub> para su aplicación en fotocatalisis”

### TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el Título de:

Licenciada en Ingeniería en Materiales

Presenta

DORIS GIOVANNA MITRE MARTÍNEZ

Directores de Tesis.

Dra. María Elena Hernández Torres

Dr. Nicolás Rutilo Silva González

Puebla, Puebla

Noviembre 2018



**BUAP**

Oficio No. FIQ/AC/854/2018  
Asunto: Registro de Tema de Tesis

**C.DORIS GIOVANNA MITRE MARTÍNEZ  
PASANTE DE LA LICENCIATURA  
EN INGENIERÍA EN MATERIALES  
P R E S E N T E:**

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación del Registro de Tema de Tesis de la Licenciatura en Ingeniería en Materiales cuyo título es el siguiente:

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE  $\text{Cu-TiO}_2$  PARA SU APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS”**

Con el siguiente contenido:

**INTRODUCCIÓN**

<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>ANTECEDENTES</b>
<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>METODOLOGÍA</b>
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>

**CONCLUSIONES  
BIBLIOGRAFÍA**

Directora de Tesis: Dra. María Elena Hernández Torres.  
Co-Director de Tesis: Dr. Nicolás Rutilo Silva González.

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **ÚNICAMENTE HASTA EL 23 DE NOVIEMBRE DEL 2018.**

**ATENTAMENTE**  
**“Pensar Bien, Para Vivir Mejor”**  
**H. Puebla de Z., 16 de octubre de 2018**

**M.I.C. MA. GPE. TITA VÁZQUEZ E. DE LOS MONTEROS**  
**SECRETARIA ACADÉMICA**



C.c.p. Directora de Tesis: Dra. María Elena Hernández Torres  
C.c.p. Co-Director: de Tesis: Dr. Nicolás Rutilo Silva González.  
C.c.p. Archivo.

Facultad  
de Ingeniería  
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San  
Manuel, Ciudad Universitaria,  
Puebla, Pue. C.P. 72590  
01 (222) 229 55 00  
Exts. 7250 y 7251



**Benemérita Universidad  
Autónoma de Puebla**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**CIUDAD UNIVERSITARIA**

**Mtra. María Elena Ruíz Velazco**  
**Directora de la Administración Escolar**  
**De la BUAP.**  
**Presente**

**ASUNTO:**  
**AUTORIZACIÓN**  
**IMPRESIÓN DE TESIS**

Por este conducto me permito presentar a Ud. al C. pasante de la carrera de Ingeniería Química

**Doris Giovanna Mitre Martínez**

Quién presenta como tema de tesis:

**“Síntesis y caracterización de películas de Cu-TiO<sub>2</sub> para su aplicación en fotocatalisis”**

La cual ha sido debidamente revisada y se autoriza para su impresión correspondiente.

Sin otro particular y para los fines que se estimen conducentes reitero mi distinción.

ATENTAMENTE

**“Pensar Bien, para Vivir Mejor”**

H. Puebla de Z., a 9 de Noviembre del 2018

---

Directora de Tesis  
Dra. María Elena Hernández Torres

Este trabajo forma parte de los planes y actividades del cuerpo académico “Materiales Fotoactivos” (BUAP-CA-190) y desarrolla la línea de generación y aplicación del conocimiento

❖ Síntesis y caracterización de compositos.

Se presentaron dos trabajos en congresos como parte de los resultados obtenidos:

IX Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales 2018, Veracruz, Ver del 21 al 23 de marzo de 2018. Síntesis y caracterización de películas de Cu-TiO<sub>2</sub> para su aplicación en fotocatalisis, **D. G. Mitre Martínez**, M.E. Hernández Torres, J.M. Gracia-Jiménez, N.R. Silva-González.

XXVII International Materials Research Congress, Cancún, Quintana Roo del 19 al 24 de Agosto de 2018. Synthesis and characterization of Cu-TiO<sub>2</sub> composites films for the photodecomposition of 4-chloro-2 nitrophenol with visible light, **D. G. Mitre Martínez**, M.E. Hernández Torres, J.M. Gracia-Jiménez, N.R. Silva-González.

## AGRADECIMIENTOS

- A la Dra. María Elena Hernández Torres y al Dr. Nicolás Rutilo Silva González por ser mis directores de tesis, por todo el tiempo, paciencia y apoyo en este proyecto.
- Al Dr. Justo Miguel Gracia y Jiménez por su apoyo en la realización de este trabajo.
- Al Dr. Ulises Salazar Kuri por su apoyo en las mediciones de difracción de rayos X.
- A mis sinodales de tesis, al Dr. Manuel Sánchez Cantú y al Dr. Efraín Rubio Rosas, por sus observaciones y tiempo que le han dedicado a este trabajo.
- A Fer y a mis amigos por todos los momentos que pasamos juntos.
- A mi familia que de una u otra manera estuvieron pendientes a lo largo de este proceso, brindado su apoyo incondicional.
- A los Proyectos VIEP: 2017 por el apoyo de una beca (HETM-ING17-I), y a los de 2018 por el financiamiento para la asistencia a congreso internacional (NRSG-100148066) y por el financiamiento para la realización de este proyecto (JMGJ-100023177).

## **Dedicatoria**

A mis padres por el amor recibido, la dedicación y el apoyo incondicional que siempre me han brindado.

## Índice General

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>4</b>
Objetivo General .....	4
Objetivos específicos .....	4
<b>HIPÓTESIS</b> .....	<b>4</b>
<b>CAPÍTULO I</b>	
1.1. Fundamentos .....	5
1.1.1 Semiconductores .....	5
1.1.2 Compositos .....	7
1.1.3 Dióxido de Titanio .....	9
1.1.4 Cobre .....	12
1.1.5 Composito Cu-TiO <sub>2</sub> .....	14
1.2. Técnicas de preparación .....	15
1.2.1 Método Sol-gel.....	15
1.2.2 Sol-gel inmersión .....	17
1.2.3 Adsorción y reacción sucesiva de capa de iones.....	19
1.3 Procesos Avanzados de Oxidación.....	20
1.3.1 Fotocatálisis .....	23
1.4 4-Cloro-2-Nitrofenol.....	25
1.5 Técnicas de análisis .....	26
1.5.1 Espectroscopía en el Ultravioleta visible.....	26
1.5.2 Espectroscopía Raman.....	29
1.5.3 Microscopía Electrónica de Barrido .....	31
1.5.4 Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X .....	33



---

## CAPÍTULO II

2.1. Síntesis de películas por el método de sol-gel inmersión, caracterización y análisis de resultados.....	36
2.1.1. Limpieza de sustratos .....	36
2.2. Síntesis de TiO <sub>2</sub> y composites de Cu-TiO <sub>2</sub> por el método de sol-gel inmersión	37
2.2.1. Preparación de la solución precursora de TiO <sub>2</sub> .....	37
2.2.2. Preparación de la solución precursora de cobre.....	38
2.3. Depósito de películas por el método sol-gel inmersión .....	39
2.4. Tratamiento térmico de las películas de Cu-TiO <sub>2</sub> por el método de sol-gel inmersión .....	40
Análisis de resultados .....	41
2.5. Caracterización de los composites.....	41
2.5.1. Absorción en el ultravioleta visible .....	42
2.5.2. Espectroscopía Raman.....	44
2.5.3. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de Rayos X.....	46

## CAPÍTULO III

3.1. Síntesis de películas, caracterización y análisis de resultados de las películas compositas crecidas por el método de sol-gel inmersión-SILAR .....	51
3.2. Depósito de películas por el método sol-gel inmersión-SILAR.....	52
3.3. Tratamiento térmico de las películas de Cu-TiO <sub>2</sub> por el método de sol-gel inmersión- SILAR.....	53
Análisis de resultados .....	53
3.4. Caracterización de los composites de Cu-TiO <sub>2</sub> por el método de sol-gel inmersión- SILAR.....	53
3.4.1. Absorción en el ultravioleta visible .....	54
3.4.2. Espectroscopía Raman.....	55
3.4.3. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de Rayos X.....	57
3.5. Caracterización de los composites con diferente atmósfera de tratamiento térmico .....	59

---

3.5.1. Absorción en el ultravioleta visible de películas con diferente atmósfera de tratamiento térmico .....	59
3.5.2. Espectroscopía Raman de las películas con diferente atmósfera de tratamiento térmico. ....	60
3.5.3. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de Rayos X de las películas con diferente atmósfera de tratamiento térmico.....	61


## **CAPÍTULO IV**

4.1. Pruebas de fotodegradación del compuesto 4-cloro-2-nitrofenol con las películas de Cu-TiO <sub>2</sub> .....	65
4.1.1. Preparación de la solución estándar del compuesto 4-cloro-2-nitrofenol	65
4.1.2. Pruebas de degradación del 4-cloro-2-nitrofenol .....	67
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>78</b>
<b>APÉNDICE</b> .....	<b>80</b>
<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>84</b>

## INTRODUCCIÓN

Los problemas relacionados con la contaminación del agua son una cuestión mundial persistente. Factores, como el crecimiento demográfico, la urbanización y la industrialización (asociados con un aumento de la producción y el consumo), han afectado continuamente los recursos hídricos [1]. Los fenoles son ampliamente utilizados en el proceso industrial de pesticidas, papel, tinturas, plásticos e impresión, entre otros. Cuando este tipo de contaminantes se liberan al medio ambiente a través de las aguas de desecho, se ha reportado que causan alergias, irritación de la piel e incluso pueden ser cancerígenos, lo que representa un serio peligro para los organismos vivos [2]. El 4-cloro-2-nitrofenol es un compuesto altamente tóxico y es considerado como recalcitrante a la degradación microbiana ya que las tecnologías convencionales de tratamiento de aguas residuales tienen limitaciones para tratar este tipo de compuestos. Por lo que es necesario llevar a cabo una investigación avanzada para abordar el problema complejo del tratamiento de aguas que contiene este tipo de compuestos. Una de las tecnologías prometedoras para la eliminación de estos contaminantes es el uso de oxidantes químicos, o la destrucción más eficaz mediante el uso de procesos avanzados de oxidación (PAO) [3]. Entre los procesos avanzados de oxidación, se encuentra la degradación fotocatalítica heterogénea de los contaminantes orgánicos, que es una solución prometedora en el tratamiento de aguas residuales [4]. La fotocatalisis heterogénea consiste en utilizar un semiconductor como el  $\text{TiO}_2$  inmerso en la solución del compuesto a degradar y hacerle incidir luz para que mediante reacciones de óxido-reducción se generen radicales libres, y éstos se encarguen de disociar el compuesto de interés.

Sin embargo, el  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor cuya energía de banda prohibida tiene un valor de 3.2 eV, lo que le permite una baja utilización de la energía solar. Esto ha motivado a la realización de estudios para extender su intervalo de absorción hacia el visible, es decir, sensibilizarlo para aplicaciones fotocatalíticas [5]. Con este




---

fin se ha modificado con iones de metales [3], semiconductores [5], entre otros. Los metales nobles [6] son una opción para modificar al  $\text{TiO}_2$  ya que poseen características como alta actividad catalítica, estabilidad electroquímica y baja reactividad. Además, se ha comprobado que al añadir una cantidad óptima de metales nobles sobre las partículas de  $\text{TiO}_2$  se da una mayor eficacia de las reacciones fotocatalíticas, ya que los metales nobles promueven procesos de transferencia de carga interfacial. Por ejemplo se han utilizado metales como el Au, Ru, Rh, Pt y Pd; sin embargo, la mayor parte de estos metales son costosos para ser utilizados en aplicaciones prácticas [7]. Por lo que el Cu podría utilizarse como sustituto de estos metales.

Se han realizado algunos estudios acerca de la incorporación del Cu en el  $\text{TiO}_2$  y se ha encontrado que la presencia de especies de cobre puede aumentar la degradación fotocatalítica debido a la retención de electrones por los iones de cobre [8], reduciéndose así la recombinación electrón-hueco [9]. Hay numerosos estudios acerca del cobre empleado como dopante, donde una elevada concentración de éste genera una transformación del  $\text{TiO}_2$  de fase anatasa a rutilo [6], lo cual no es deseable tomando en cuenta que la fase anatasa es la más eficiente para llevar a cabo el proceso fotocatalítico. Sin embargo, hay escasos estudios acerca de la incorporación del cobre al  $\text{TiO}_2$  para formar un compuesto en forma de película, lo que ha motivado el presente trabajo, ya que en comparación con los polvos de  $\text{TiO}_2$ , que son los que generalmente se usan, se requiere de un proceso adicional para la recuperación de éstos después de haber sido utilizados.

Existe una amplia variedad de métodos para la obtención de  $\text{TiO}_2$  como el depósito por baño químico [5], el método hidrotérmal [6], sol-gel [9], entre otros. El método sol-gel tiene muchas ventajas tales como pureza, homogeneidad y bajo costo. Una variante del método sol-gel es la inmersión que consiste en sumergir un sustrato en la solución del sol y extraerlo de la solución a una velocidad constante para depositar una película. La obtención de películas por inmersión depende fuertemente de la viscosidad de la solución sol, los precursores, las velocidades



---

relativas de condensación y evaporación del sol, la presión capilar y la velocidad a la que se extrae el sustrato de la solución sol [10].

Teniendo en cuenta lo anterior, se busca utilizar al cobre como metal noble de bajo costo para sensibilizar al TiO<sub>2</sub> sintetizado por sol-gel en forma de película delgada y así aumentar su actividad fotocatalítica evitando procesos adicionales en la degradación de contaminantes.

La estructura del presente trabajo de tesis es la siguiente:

Capítulo I: Fundamentos, aquí se describen los conceptos básicos de las propiedades de los materiales que se utilizaron, las técnicas de preparación, los métodos de análisis y del proceso fotocatalítico incluyendo información acerca del contaminante a degradar.

Capítulo II y III: En esta sección se aborda el tema de la síntesis del compuesto, desde el lavado de sustratos hasta el tratamiento térmico. Además se presentan los resultados de la caracterización de las películas de compuestos y la discusión de los mismos.

Capítulo IV: Éste aborda el análisis de las pruebas de degradación de las películas obtenidas en contacto con la solución del 4-cloro-2-nitrofenol.

Posteriormente se dan las conclusiones.



---

## OBJETIVOS

### Objetivo General

- Sintetizar y caracterizar películas de Cu-TiO<sub>2</sub> para su aplicación en fotocátalisis

### Objetivos específicos

- Sintetizar películas de Cu-TiO<sub>2</sub> mediante el método sol-gel inmersión, variando la concentración de CuCl<sub>2</sub>.
- Caracterizar películas de Cu-TiO<sub>2</sub> mediante las técnicas de: Absorción en el ultravioleta-visible, Espectroscopía Raman, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía dispersiva de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés).
- Evaluar la actividad fotocatalítica del compuesto mediante el compuesto 4-cloro-2-nitrofenol.

## HIPÓTESIS

La sensibilización del TiO<sub>2</sub> con Cu mejorará la actividad fotocatalítica bajo irradiación de luz visible.



---

# CAPÍTULO I

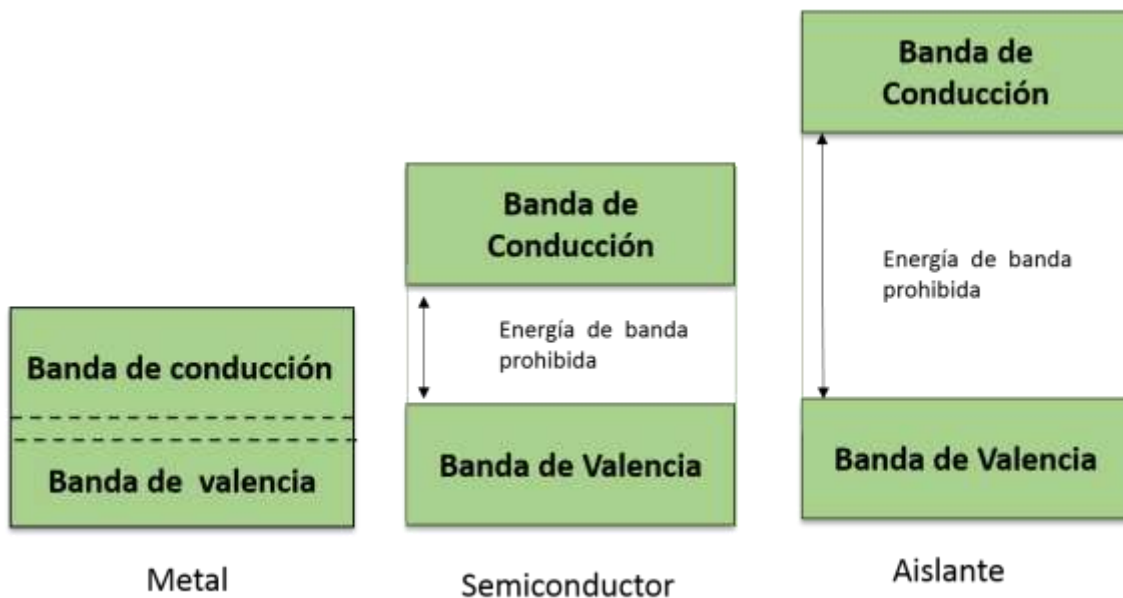
## 1.1. Fundamentos

### 1.1.1 Semiconductores

Los sólidos pueden clasificarse según sus propiedades o según su estructura. Se ha establecido que la conductividad eléctrica de los sólidos se debe a la movilidad de los electrones de las especies que los constituyen. Cuando un gran número de átomos se unen para formar un sólido, sus orbitales externos empiezan a superponerse y, a continuación, se forma un gran número de niveles con un estrecho espaciamiento de modo que puede considerarse como una banda continua de niveles de energía [11]. La separación entre una banda y otra depende de la interacción entre átomos vecinos, mientras que el número de niveles dentro de una banda depende del número total de partículas que interactúan (y por lo tanto el número de átomos en un cristal).

En general, un sólido tiene un número considerable de bandas de energía permitidas generadas por diferentes niveles de energía atómica. El intervalo de energía entre las bandas de valencia y de conducción se llama banda de energía prohibida, porque es una región donde no hay estados energéticos permitidos. La banda ocupada por los orbitales moleculares de los electrones de valencia se llama banda de valencia, mientras que la banda formada por los orbitales moleculares vacíos se llama banda de conducción. Basados en la teoría de bandas, las diferencias entre metales, semiconductores y aislantes dependen de la estructura de bandas de cada uno, el llenado de las bandas y la energía de banda prohibida entre las bandas completas y vacías [12]. Como se puede ver en la Figura 1.0, en el caso de los conductores la banda de valencia se solapa energéticamente con la banda de conducción que está vacía, disponiendo de orbitales moleculares vacíos

que pueden ocupar con un mínimo aporte de energía, es decir, que los electrones están casi libres pudiendo conducir la corriente eléctrica. En los aislantes existe una gran brecha de banda prohibida, en la que la banda de valencia está llena por lo que los electrones no pueden moverse hacia la banda de conducción, consecuentemente el material no puede conducir. Un semiconductor a una temperatura de 0 K se comporta como un aislante debido a que la banda de valencia está completamente llena y la banda de conducción está completamente vacía [1]. A temperatura ambiente, algunos de los electrones se trasladan de la banda de valencia a la banda de conducción, dando como resultado que el sólido tenga una conductividad pequeña, pero apreciable, y a medida que la temperatura aumenta, más electrones son transferidos a la banda de conducción por lo que la conductividad aumenta [13].



**Figura 1.0.** Esquema de bandas de energía de los materiales.

Los semiconductores constituyen una de las clases más importantes de materiales del siglo XX. Sus propiedades ópticas, electrónicas y térmicas únicas los hacen



---

adecuados para una variedad de aplicaciones en la industria electrónica moderna. La característica de los semiconductores es su conductividad eléctrica,  $\sigma$ , la cual está en el intervalo de  $10^{-9}$  y  $10^2$  (ohm·cm)<sup>-1</sup> [14].

En un semiconductor, algunas de las transiciones electrónicas más importantes surgen de la excitación óptica de un electrón a través de la banda prohibida. Esta excitación consiste en la transición de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando el electrón una carga positiva en su lugar conocida como hueco [11].

Un cristal semiconductor puro contiene sólo un elemento o un compuesto y se llama semiconductor intrínseco. En estos semiconductores, se genera igual número de electrones de conducción y huecos. Un semiconductor extrínseco es una sustancia a la que se le adicionan impurezas y dependiendo de la concentración de éstas se puede modificar la estructura de la banda; este proceso se llama dopaje [14].

### 1.1.2 Compositos

Los compositos son sólidos conformados por más de una especie, diseñados para tener propiedades mejoradas en comparación con las especies constituyentes. El material compuesto resultante puede tener la característica combinada de los compuestos o tener propiedades sustancialmente diferentes de las especies individuales [15]. Para ello una clasificación general de materiales compuestos se basa en la naturaleza de las especies constituyentes que pueden ser orgánicas o inorgánicas. La designación de orgánica se refiere a materiales originarios de plantas o animales o materiales de origen hidrocarbonado (naturales o sintéticos) como el carbono. Los materiales inorgánicos son aquellos que no pueden clasificarse como materia orgánica, por ejemplo: metales, minerales, semiconductores, etc.

---

Una definición práctica común, del término "materiales compuestos" puede restringirse para enfatizar aquellos materiales que contienen un componente que forma una matriz además de otro componente llamado refuerzo. Por lo tanto un material compuesto es un nuevo material combinado que exhibe una mejora en alguna de sus propiedades. Las principales ventajas de los materiales compuestos son su alta resistencia y rigidez, combinadas con baja densidad, en comparación con los materiales en bulto, lo que permite la reducción de peso en el material. En los materiales compuestos, los semiconductores se combinan de tal manera que nos permiten hacer un mejor uso de sus propiedades, al mismo tiempo que minimizan en cierta medida los efectos de sus deficiencias. Los constituyentes de un material compuesto son generalmente dispuestos de modo que una o más fases discontinuas están incrustadas en una fase continua. La fase discontinua se denomina refuerzo y la fase continua es la matriz. Los composites se clasifican comúnmente en dos categorías, la primera es usualmente con respecto al constituyente de la matriz, la matriz es el material aglutinante que soporta, separa y protege al refuerzo, proporciona un camino por el cual la carga se transfiere al refuerzo y se redistribuye entre éste. La matriz típicamente tiene una densidad, rigidez y resistencia más bajas que el refuerzo. Las matrices pueden ser frágiles, dúctiles, elásticas o de plástico. Pueden tener un comportamiento de tensión y tensión lineal o no lineal. Además, el material de la matriz debe poder forzarse alrededor del refuerzo durante alguna etapa de la fabricación del compuesto. La clasificación de los composites en términos de la matriz es la siguiente: Composites de matriz orgánica (CMO), composites de matriz metálica (CMM) y composites de matriz cerámica (CMC). El término "composito de matriz orgánica" incluye dos clases de compuestos: compuestos de matriz polimérica (CMP) y compuestos de matriz de carbono (comúnmente denominados composites carbono-carbono) [16].

El segundo nivel de clasificación se refiere a la forma del refuerzo: refuerzos de partículas, refuerzos de fibras y refuerzos de compuestos laminados, ver Figura 1.1. En un composito reforzado con partículas, la dimensión principal de la inclusión es

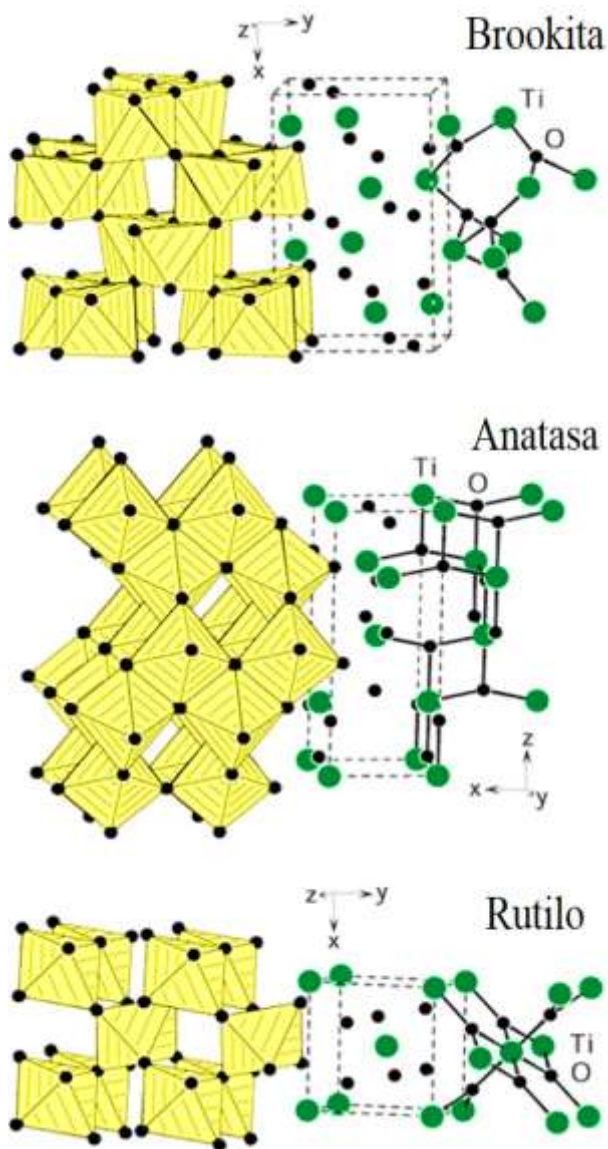
pequeña en comparación con las dimensiones estructurales, ésta se compone de partículas con formas más o menos aproximadas a la esférica. En los composites fibrosos, llamados así cuando el material de refuerzo está formado por fibras, las fibras de refuerzo pueden tener diversas orientaciones ya sea de forma unidireccional (fibras alargadas), de manera aleatoria (fibras cortas), con disposición ortogonal (mallas ortogonales) en varias capas alternadas [17]. Los composites laminados son aquéllos en los que suelen alternarse las fases componentes matriz y refuerzo en forma laminar y no siempre con los mismos espesores [15].



**Figura 1.1.** Tipos de refuerzo en los materiales Compositos.

### 1.1.3 Dióxido de Titanio

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un semiconductor que absorbe radiación electromagnética, principalmente en la región ultravioleta (UV); es un material que presenta propiedades tales como no toxicidad, estabilidad física y química y alta actividad fotocatalítica [18]. Por las características mencionadas, el dióxido de titanio es uno de los semiconductores más investigados dentro de los procesos de oxidación avanzada debido a que posee propiedades fotoconductoras y fotocatalíticas que lo presentan como uno de los óxidos de mayor impacto en la degradación de azo-colorantes, oxidación de compuestos orgánicos volátiles



**Figura 1.2.** Poliedros de coordinación y estructura cristalina de las diferentes fases del TiO<sub>2</sub>.

(COV's) y degradación de compuestos orgánicos clorados, entre otras [19]. Además de sus propiedades fotoconductoras, sus características texturales y estructurales, en conjunto con su cristalinidad, desempeñan un papel importante dentro de cualquier proceso catalítico [20].

El TiO<sub>2</sub> cristaliza en la naturaleza en tres tipos diferentes de estructura: anatasa, rutilo y brookita (ver Figura 1.2), siendo la fase rutilo la más estable de las tres, mientras que anatasa y brookita son meta-estables y pueden ser transformadas mediante tratamiento térmico.

Sin embargo, las pequeñas diferencias en la energía libre de Gibbs (4-20 kJ/mol) entre las tres fases sugieren que las estructuras cristalinas meta-estables son casi tan estables como el rutilo a presiones y temperaturas normales. Además, las

investigaciones han demostrado que el tamaño de partícula puede influir en la estabilidad. La transformación de anatasa en rutilo a temperatura ambiente es muy lenta y, por lo tanto, normalmente se considera que la anatasa es estable a temperatura ambiente. Sin embargo, a temperaturas elevadas, la velocidad de transformación aumenta. No hay una temperatura de transformación específica,

---

pero los datos experimentales sugieren que la transformación ocurre de 400-1000°C dependiendo del método de preparación, propiedades de los precursores y velocidad de calentamiento. Se ha observado que los defectos cristalinos, las impurezas, los dopantes, el tamaño del cristal y la atmósfera de reacción afectan la transformación de fase [21]. La banda prohibida de la fase anatasa es de 3.2 eV, que es 0.2 eV mayor que la banda prohibida de rutilo, ver Tabla 1.0. Por lo tanto, se necesita más energía para fotoactivar la estructura de la anatasa. En la literatura, se ha reportado que la actividad fotocatalítica de la anatasa es mayor que la del rutilo. Se sugiere que esto se debe a la posición del potencial de la banda [19]. El potencial de la banda de la anatasa es más negativo que el del rutilo, por lo que pueden formarse especies más reactivas bajo la fotomineralización de compuestos orgánicos y, por lo tanto, da como resultado una mayor actividad fotocatalítica. En base a su estructura ambas fases anatasa y rutilo poseen una estructura tetragonal que puede describirse en términos de cadenas de octaedros de  $\text{TiO}_6$ , siendo la diferencia entre ellas la distorsión de cada octaedro y la forma de unión de las cadenas. Como consecuencia, la anatasa tiene una menor densidad de masa lo que resulta en una mayor área superficial con más sitios activos y por consiguiente una mayor actividad fotocatalítica [21]. Como el  $\text{TiO}_2$  absorbe radiación electromagnética, principalmente en la región UV, se han realizado estudios para extender la absorción de luz de este material hacia la región de la luz visible, con la finalidad de extender sus propiedades fotocatalíticas. Para este propósito, comúnmente se usa la incorporación de impurezas o diferentes modificaciones superficiales [18].

**Tabla 1.0.** Propiedades del  $\text{TiO}_2$

TiO <sub>2</sub>	Anatasa	Rutilo	Brookita
<b>Estructura cristalina</b>	Tetragonal	Tetragonal	Ortorr6mbica
<b>Par6metros de red</b>	a=b=3.78 6 c= 9.50 6	a=b=4.58 6 c=2.95 6	a=5.43 6 b=9.16 6 c=5.13 6
<b>Energía de banda prohibida</b>	3.2 eV	3.0 eV	3.27 eV

#### 1.1.4 Cobre

El cobre cuyo s6mbolo es Cu, es el elemento qu6mico de n6mero at6mico 29. Se trata de un metal de transici6n de color rojizo y brillo met6lico. Las part6culas de cobre han recibido mucha atenci6n debido a su alta conductividad el6ctrica, alto punto de fusi6n, bajo comportamiento de la migraci6n electroqu6mica, excelente soldabilidad y bajo costo [22]. Las part6culas met6licas de cobre han recibido mucha atenci6n en comparaci6n con otros metales nobles como Ag, Au y Pt debido a su peque1o tama1o, alta relaci6n superficie/volumen, forma y resistencia a la oxidaci6n, etc.

El cobre se encuentra naturalmente como divalente Cu<sup>2+</sup> y monovalente Cu<sup>+</sup>, y algunas veces como Cu elemental (Cu<sup>0</sup>). El Cu<sup>3+</sup> puede producirse en el laboratorio, pero es altamente reactivo y no se encuentra com6nmente en la naturaleza. El Cu<sup>2+</sup> es la forma m6s com6n en soluci6n, pero Cu<sup>+</sup> es predominante en minerales de cobre, Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>S y CuFeS<sub>2</sub>. El Cu<sup>2+</sup> forma fuertes complejos planares cuadrados con una variedad de sustancias inorg6nicas y org6nicas [23].

Una de las desventajas del cobre es que se oxida r6pidamente a baja temperatura. La formaci6n de CuO y Cu<sub>2</sub>O degrada las propiedades el6ctricas y mec6nicas del



cobre. Las fases cristalinas más comunes de Cu [24] y algunos óxidos de éste se presentan en la Tabla 1.1.


**Tabla 1.1.** Propiedades del Cobre

Nombre	Cu°	CuO	Cu <sub>2</sub> O	Cu <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
<b>Estructura cristalina</b>	Cúbico	Monoclínico	Cúbico	Tetragonal
<b>Parámetros de red</b>	a=b=c= 3.61 Å	a=4.68 Å b=3.42 Å c=5.12 Å	a=b=c=4.26 Å	a=5.83 Å b=9.93 Å
<b>Energía de banda prohibida</b>	Nanopartícula 1.14-2.44	1.2-2.16 eV	2.1-3.8 eV	1.34-2.47 eV

El estudio de la cinética de oxidación del cobre y los métodos para prevenir la oxidación del cobre son cruciales para la aplicación de éste. Aunque ninguna teoría acerca de la oxidación puede explicar todos los datos de la oxidación del cobre a diferentes temperaturas y presiones parciales de oxígeno, generalmente se acepta que los iones de cobre son las especies en movimiento dominantes durante la formación de algún óxido de cobre. Sin embargo, la ley de potencia de la tasa de crecimiento de la fase depende en gran medida del rango de temperatura y de la presión parcial de oxígeno.

El estudio sobre la protección del cobre contra la oxidación se puede dividir en dos métodos principales. El primero es pasivar el cobre con una capa de protección, el segundo es el de alear al cobre [25].

Algunos estudios han confirmado que la introducción de partículas de cobre en la estructura de algún semiconductor modifica sus propiedades estructurales,



---

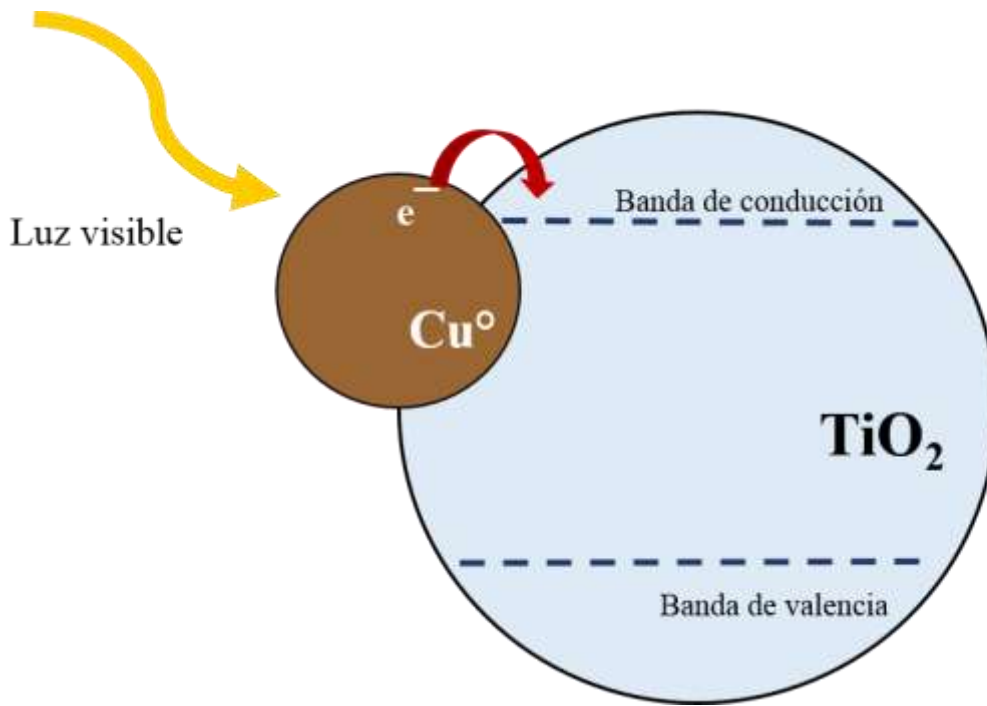
convirtiéndolas en candidatos idóneos para ser utilizados como sensores, catalizadores y para el tratamiento de efluentes industriales, además de que la presencia del cobre ayuda a la prevención de la recombinación del par electrón-hueco [8]. Por lo tanto, en este trabajo el cobre se utiliza para extender el intervalo de absorción de luz del  $\text{TiO}_2$  y mejorar su aplicación en la fotocatalisis.

### 1.1.5 Composito Cu- $\text{TiO}_2$

El composito Cu- $\text{TiO}_2$  (ver Figura 1.3) en forma de película exhibirá propiedades mejoradas en comparación con el  $\text{TiO}_2$  solo. Lo anterior tomando en cuenta que el  $\text{TiO}_2$  absorbe radiación en el ultravioleta y al incorporar Cu se requerirá menor energía de radiación para que los electrones del Cu transiten a la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  y en éste se lleve a cabo el proceso fotocatalítico, es decir que el Cu sensibilice al  $\text{TiO}_2$  y se utilice luz visible en dicho proceso.

La adición del Cu al  $\text{TiO}_2$  aumenta las propiedades fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$  mediante luz visible, además de que el Cu al ser un metal noble podrá promover los procesos de transferencia de carga interfacial al actuar como sumidero de electrones, lo que permite una separación más eficiente de las cargas, ayudando a que el electrón se transfiera al oxígeno u otros aceptadores de electrones y, por lo tanto, evita la recombinación de los huecos y electrones en mayor grado [6-9]. Además al estar en forma de película se reduce el uso de mayor energía para el proceso de recuperación de los polvos después de haber sido utilizados.





**Figura 1.3.** Imagen representativa del compuesto Cu-TiO<sub>2</sub>.

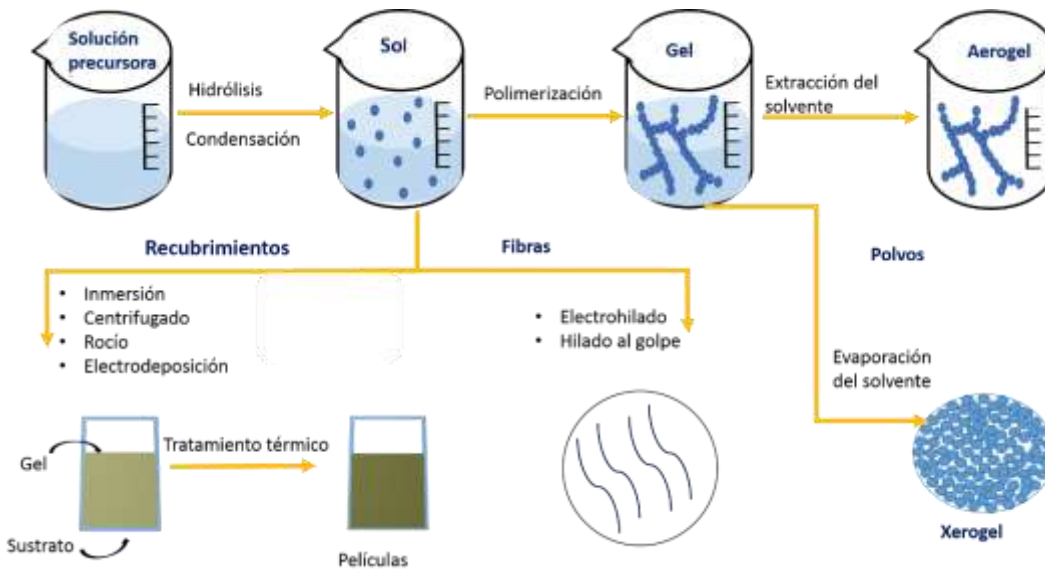
## 1.2. Técnicas de preparación

### 1.2.1 Método Sol-gel

Este método se basa en la hidrólisis y condensación de precursores moleculares, realizada en condiciones normales. En la actualidad se utilizan dos vías químicas para formar la red en fase sólida: la ruta metalorgánica, utilizando alcóxidos metálicos en disolventes orgánicos, y la ruta inorgánica, utilizando sales metálicas (cloruros, nitratos, sulfuros, etc.) en soluciones acuosas. Los precursores inorgánicos y orgánicos mixtos también se pueden usar para fabricar materiales

---

híbridos. El proceso sol-gel comienza generalmente con una solución alcohólica de un precursor de alcóxido metálico,  $M(OR)_n$ , donde R es un grupo alquilo. La hidrólisis de los alcóxidos metálicos produce grupos hidroxilo, y mediante su policondensación se forma una red tridimensional. Las dos reacciones, hidrólisis y policondensación, ocurren simultáneamente y generan subproductos de bajo peso molecular como el alcohol y el agua. Ambas reacciones se producen por sustitución nucleofílica que implica tres pasos: adición nucleofílica de transferencia de protones dentro de los estados de transición y eliminación de las especies protonadas (alcohol y agua) [26]. El proceso finaliza con la formación de una red tetraédrica de  $MO_x$ . Debido a su alta reactividad, el proceso sol gel en el caso de los alcóxidos metálicos puede llevarse a cabo sin utilizar un catalizador. Las especies condensadas están formando oligómeros, polímeros oxo, coloides, geles o precipitados. Los polímeros oxo y las partículas coloidales dan lugar a soles que pueden gelificarse, secarse y densificarse para obtener polvos, películas o vidrios monolíticos, ver Figura 1.4. Una vez que el sol se forma por hidrólisis y policondensación del material de partida, se puede obtener una variedad de productos finales, dependiendo de los procesos intermedios (recubrimiento, gelificación, precipitación, etc.). La velocidad de condensación (policondensación o polimerización) de precursores inorgánicos puede controlarse mediante la modificación química de alcóxidos con ligandos complejantes [27]. El uso de ligandos complejos es muy importante en el proceso de sol gel ya que pueden moderar la velocidad de la hidrólisis y las reacciones de condensación. El secado en condiciones normales da un xerogel que tiene una gran superficie y porosidad y puede densificarse. Dependiendo del post-procesamiento, se pueden obtener directamente del gel monolitos, películas, fibras o polvos.



**Figura 1.4.** Proceso Sol-gel.

### 1.2.2 Sol-gel inmersión

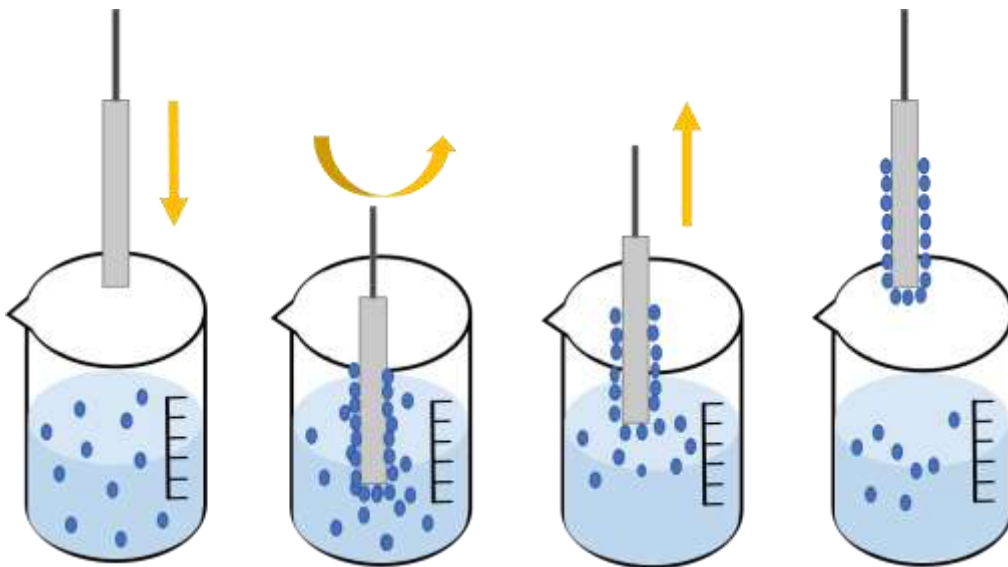
Una variante del método sol-gel es la inmersión que consiste en sumergir un sustrato en la solución del sol y extraerlo de la solución a una velocidad constante para depositar una película. La obtención de películas por inmersión depende fuertemente de la viscosidad de la solución sol, la estructura de las películas depende de varios factores tales como los precursores, las velocidades relativas de condensación y evaporación del sol, la presión capilar y la velocidad a la que se extrae el sustrato de la solución sol.

Una de las principales ventajas de la formación de películas es que el uso del material se hace eficiente. Cualquier exceso de material se recupera y puede usarse nuevamente, dejando poco desperdicio, incluso componentes relativamente costosos pueden incorporarse en el recubrimiento [28]. Sol-gel inmersión es un

---

método sencillo que permite que las propiedades de la solución precursora controlen el depósito. El proceso se puede dividir en tres partes:

- Inmersión y tiempo de permanencia: El sustrato se sumerge en la solución precursora a una velocidad constante, seguido por un cierto tiempo de permanencia para permitir la interacción del sustrato con la solución de revestimiento y lograr una completa humectación.
- Deposición y drenaje: el sustrato se retira de la solución a una velocidad constante, se genera una capa delgada de solución del precursor, es decir, se deposita una película. El exceso de líquido se drenará de la superficie, ver Figura 1.5.
- Evaporación: el solvente se evapora del fluido, formando la película delgada del material depositado, que se promueve mediante secado sobre una superficie caliente. Posteriormente, el revestimiento puede someterse a un tratamiento térmico adicional para eliminar los restos orgánicos e inducir la cristalización de los óxidos funcionales.



**Figura 1.5.** Proceso sol-gel inmersión.

---

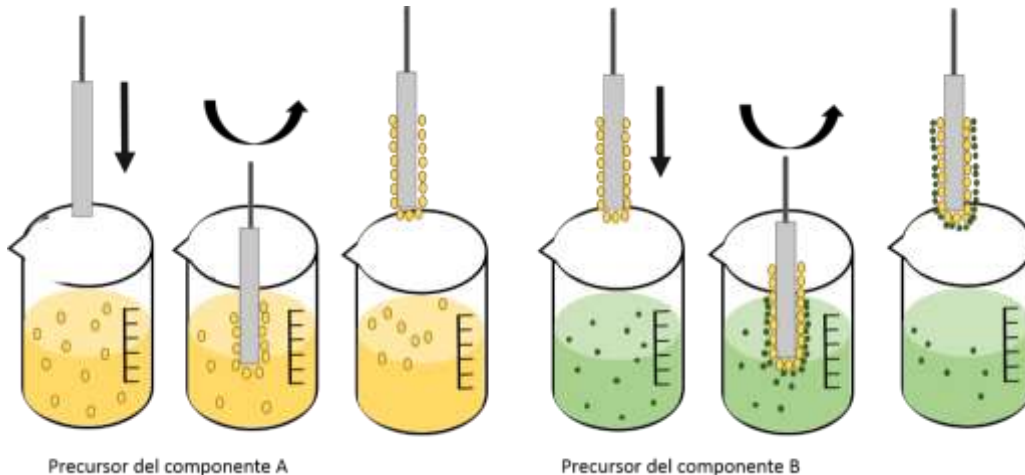
### 1.2.3 Adsorción y reacción sucesiva de capa de iones

Uno de los métodos de depósito de películas más reciente es el método de adsorción y reacción sucesiva de capa de iones (SILAR, por sus siglas en inglés), que es conocido como una versión modificada del depósito por baño químico [29]. Fue desarrollado a principios de la década de los 80 como un método alternativo para la formación de películas de sulfuros de metal y óxidos de metal. En este método el crecimiento de la película se logra mediante el uso de inmersiones repetidas del sustrato alternadamente en una solución de sal metálica y luego en una solución hidrolizante, como se muestra en la Figura 1.6. De esta manera se tiene como resultado una acumulación capa por capa de átomos individuales del compuesto de interés sobre el sustrato. Este proceso es muy laborioso. Sin embargo, se puede automatizar y se pueden obtener películas de alta calidad [30].

Además de su sencillez el método SILAR tiene una serie de ventajas:

- Ofrece una manera fácil de dopar o incorporar un elemento en cualquier proporción simplemente agregándolo a la solución catiónica para el depósito de la película.
- A diferencia del método de depósito de vapor, SILAR no requiere un compuesto y/o sustratos de alta calidad, ni requiere vacío en ninguna etapa, lo cual es una gran ventaja si el método se usara para aplicaciones industriales.
- La velocidad de depósito y el espesor de la película pueden ser fácilmente controlables en un amplio intervalo cambiando los ciclos de depósito.
- Se puede trabajar a temperatura ambiente y puede producir películas de materiales menos robustos.
- A diferencia de otros métodos como la pulverización con magnetron y radiofrecuencia (RFMS por sus siglas en inglés), no causa sobrecalentamiento que puede ser perjudicial para los materiales que se van

a depositar y no hay restricciones sobre el material del sustrato, las dimensiones o su perfil de superficie.



**Figura 1.6.** Proceso del método de depósito SILAR.

### 1.3 Procesos Avanzados de Oxidación

Los procesos avanzados de oxidación se utilizan para diversas aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales, recuperación de agua, reutilización indirecta de agua potable, producción de agua potable y recientemente en el control de microcontaminantes de efluentes de tratamiento de aguas residuales. En comparación con otras tecnologías (por ejemplo: filtración de membrana, adsorción, intercambio iónico, evaporación y separación), en la oxidación avanzada los compuestos orgánicos en el agua se degradan en lugar de concentrarse o transferirse a diferentes fases [31].

Los procesos avanzados de oxidación (PAO) tienen la capacidad de generar concentraciones elevadas del radical hidroxilo  $\bullet\text{OH}$ , un oxidante fuerte capaz de generar la oxidación completa de la mayoría de los compuestos orgánicos transformándolos en dióxido de carbono, agua y ácidos minerales o sales. Aunque

---

se producen muchos otros radicales libres, en los PAO domina la generación de radicales hidroxilo que son eficientes en la degradación del contaminante. La química de los radicales libres hace que los PAO sean interesantes para la destrucción de los contaminantes orgánicos del agua como: los recalcitrantes, antropogénicos, tóxicos; las bacterias, los virus y, por último pero no menos importante, los microcontaminantes emergentes, también llamados contaminantes/trazas [32]. La ventaja de los PAO es el poder de reacción relativamente alto del radical hidroxilo, lo que da como resultado reacciones muy rápidas, no selectivas y a menudo cercanas a la velocidad por difusión. Debido al alto carácter oxidativo y no selectivo del radical hidroxilo en relación con otros oxidantes, los PAO permiten la conversión de compuestos no biodegradables en compuestos biodegradables, así como la generación de subproductos menos agresivos comparados con los originales. Por lo tanto, los PAO a menudo necesitan un control cuidadoso de la dosis de oxidante y/o estrategias para evitar o minimizar la formación del subproducto. Como consecuencia, cada aplicación necesita estudios de factibilidad a escala de laboratorio y piloto antes de ser aplicada [30].

Para generar los radicales ( $\cdot\text{OH}$ ) los PAO pueden proceder a lo largo de una de las dos rutas indicadas a continuación:

- El uso de oxidantes de alta energía como el ozono y peróxido de hidrógeno y/o fotones. La generación de radicales hidroxilo podría ser mediante el uso de luz UV, UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, entre otros.
- El uso de O<sub>2</sub> en rangos de temperatura entre las condiciones ambientales y las encontradas en incineradores, como en los procesos de oxidación al aire húmedo (WAO, por sus siglas en inglés) en la región de 1-20 MPa y 200-300 ° C.

En general, los PAO implican dos etapas de oxidación.



- 
- Etapa 1: la formación de oxidantes fuertes (principalmente radicales hidroxilo).
  - Etapa 2: la reacción de estos oxidantes con contaminantes orgánicos en el agua.

Después de que se genera el radical  $\cdot\text{OH}$ , el radical puede atacar todos los compuestos orgánicos e inorgánicos, rompiendo los enlaces del compuesto.

Los procesos avanzados de oxidación ofrecen varias ventajas sobre los procesos biológicos, químicos y físicos:

- Puede proporcionar la mineralización completa de los contaminantes.
- Se usan para el tratamiento de contaminantes orgánicos que son resistentes a otros tratamientos, tales como procesos biológicos.
- Permiten la conversión de compuestos recalcitrantes y contaminantes refractarios sometidos a sistemas de biodegradación.
- Se pueden usar en combinación con otros procesos.
- Poseen un fuerte poder oxidante con velocidades de reacción rápidas; donde hay una formación mínima de subproductos.
- No concentran residuos para un tratamiento posterior con métodos tales como membranas.
- No producen materiales que requieren tratamiento adicional, en muchos casos, consumen menos energía.

Los PAO son aplicables en la degradación de contaminantes, la reducción del contenido orgánico, el tratamiento del lodo y la reducción de color y olor. Por lo tanto, los PAO se han utilizado en el tratamiento de aguas residuales.

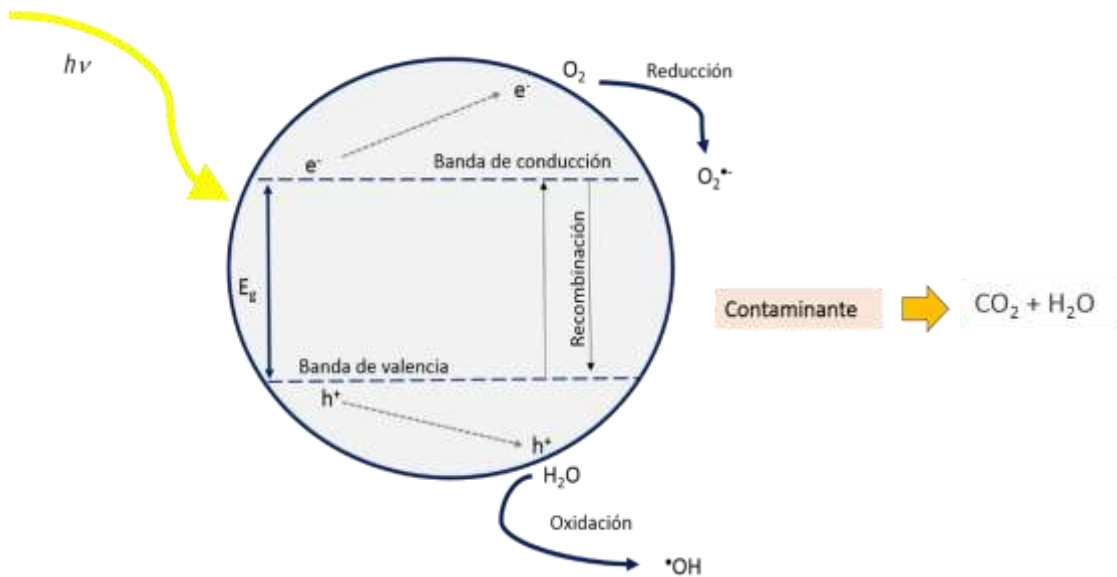


---

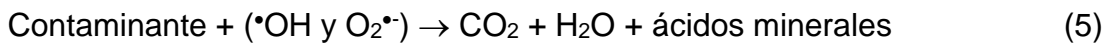
### 1.3.1 Fotocatálisis

Este proceso, en general, se clasifica en: fotocátalisis homogénea, cuando los reactivos y el fotocatalizador están en la misma fase o heterogénea, si la reacción es en medio acuoso (líquido) asistida por fotones en presencia de un fotocatalizador semiconductor (sólido) [32]. Esta última ha recibido una enorme atención, debido a su posible aplicación en el tratamiento de aguas residuales y la producción de combustible de hidrógeno con la ayuda de la luz solar, que es una fuente de energía verde y abundante.

El paso inicial de este proceso es la absorción de fotones por el fotocatalizador, ecuación 1. La irradiación con luz conduce al material semiconductor a un estado excitado, explicado por el modelo de banda prohibida mostrado en la Figura 1.7; en el que los electrones de la banda de valencia del semiconductor transitan a la banda de conducción generando pares electrón-hueco. Posteriormente, los portadores de carga al alcanzar la superficie del fotocatalizador interaccionan con los iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) del medio acuoso, ecuación 2, produciendo los radicales libres hidroxilo,  $\text{OH}^\bullet$ , ecuación 3. Adicionalmente, el  $\text{O}_2$  inyectado actúa como aceptor de los electrones de la banda de conducción lo que permite la generación de radicales superóxido,  $\text{O}_2^{\bullet-}$  ecuación 4, ambos radicales poseen un carácter muy reactivo que favorece las reacciones de óxido-reducción y la degradación del contaminante [33], ecuación 5.



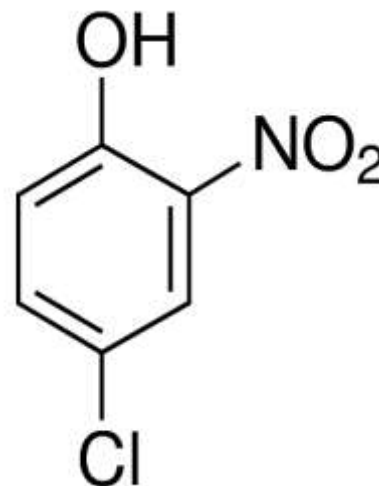
**Figura 1.7.** Esquema representativo de la fotodegradación de un contaminante orgánico modelo del Banda prohibida en un semiconductor.



El proceso fotocatalítico puede degradar a muchos contaminantes orgánicos, así como la conversión de materiales biorresistentes en productos inocuos. Uno de los fotocatalizadores más utilizados para este fin es el dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) [32].

## 1.4 4-Cloro-2-Nitrofenol

Los compuestos nitro y cloronitroaromáticos son altamente tóxicos para todos los organismos, su toxicidad contra el hombre y los animales se atribuye a la reducción enzimática de compuestos nitrosos y compuestos hidroxilamino, que ocasionan la formación de metahemoglobina y nitrosaminas; la hemoglobina es la proteína en los glóbulos rojos que transporta y distribuye el oxígeno al cuerpo, al transformarse en metahemoglobina ésta es incapaz de liberar oxígeno de manera efectiva a los tejidos corporales. Las nitrosaminas tienen un elevado poder cancerígeno al formar enlaces covalentes con macromoléculas (proteínas, ácidos nucleicos, etc.) [34].



**Figura 1.8.** Estructura química del 4-cloro-2-nitrofenol.

El 4-cloro-2-nitrofenol (4C2NF), ver Figura 1.8, en estado puro forma un polvo cristalino amarillo, que tiene un punto de fusión entre 85 y 87 °C, y es ampliamente utilizado en industrias farmacéuticas e industrias relacionadas con la agricultura como un ingrediente en pesticidas e insecticidas, y como un colorante intermedio [35]. Este compuesto es tóxico para los seres humanos y animales y es considerado recalcitrante a la degradación microbiana debido a las propiedades de extracción de electrones de cloro y grupos nitro. Las tecnologías convencionales de tratamiento de aguas residuales tienen limitaciones para tratar las aguas residuales que contienen estos tipos de compuestos que son biorecalcitrantes, por lo tanto, se requiere investigación avanzada para abordar el tratamiento de aguas residuales complejas [36]. Se han utilizado varios métodos fisicoquímicos que incluyen procesos avanzados de oxidación para descontaminar aguas residuales que contienen 4C2NF [34].

---

## 1.5 Técnicas de análisis

La caracterización de un material es el proceso de medición para determinar sus propiedades, sean ópticas, estructurales, morfológicas o de composición química. La información obtenida nos permite obtener distintos parámetros para su posible aplicación. En la síntesis de nuevos materiales, las propiedades de éstos dependen tanto de precursores como de los parámetros de síntesis. Generalmente se caracteriza un material con métodos de análisis que sean no destructivos o bien que los daños sean mínimos. Los métodos utilizados en este trabajo son no destructivos.

### 1.5.1 Espectroscopía en el Ultravioleta visible

La espectroscopía molecular es la medida de las interacciones entre ondas electromagnéticas y la materia. Los métodos espectroscópicos miden la intensidad de la radiación electromagnética emitida o absorbida por especies moleculares o atómicas de interés. En esta técnica, el material que se va a caracterizar se estimula aplicando energía en forma de luz, produciendo la excitación de moléculas que están en estado fundamental (estado de baja energía) hasta un estado excitado (estado de alta energía) [37]. Cada especie molecular absorbe una energía característica de radiación electromagnética, en este proceso se transfiere energía a la molécula y como resultado se tiene una disminución en la intensidad de la radiación electromagnética incidente. En el análisis espectroscópico existen dos tipos principales de análisis:

- El análisis espectroscópico atómico con el que se determina la concentración de átomos de una muestra por emisión o absorción atómica o iónica.
- El análisis espectroscópico molecular mediante el cual se determina la presencia de compuestos o moléculas en las muestras por medio de

---

absorción o emisión molecular, luminiscencia o Raman, por mencionar algunos.

La espectroscopía de absorción molecular utiliza radiación electromagnética y se divide en las regiones ultravioleta (190-400 nm) y visible (400-800 nm). Debido a que la absorción de radiación ultravioleta o visible por una molécula conduce a una transición electrónica entre los niveles de energía de la molécula, a menudo también se la denomina espectroscopía electrónica. El origen de estas absorciones son los electrones de valencia que se pueden encontrar en uno de tres tipos de los orbitales electrónicos: enlaces sencillos (en orbitales  $\sigma$  de unión), enlaces dobles o triples (orbitales  $\pi$  de unión) y orbitales anti-enlace (par de electrones libres). Los orbitales  $\sigma$  de unión tienden a ser más bajos en energía que los orbitales  $\pi$  de unión, que a su vez son más bajos en energía que los orbitales de anti enlace. Cuando se absorbe la radiación electromagnética de energía característica, se produce una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío, generalmente un orbital anti-enlace,  $\sigma^*$  o  $\pi^*$ . Las diferencias de energía entre los orbitales dependen de los átomos presentes y de la naturaleza del sistema de unión. La mayoría de las transiciones de los orbitales de enlace tienen una frecuencia demasiado alta (una longitud de onda demasiado corta) que se pueden medir fácilmente, por lo que la mayoría de las absorciones observadas implican solo transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$  [38].

### **Transmitancia y Absorbancia**

Cuando la luz atraviesa o se refleja en la muestra, se mide la intensidad de luz incidente ( $I_0$ ) y la intensidad de luz transmitida ( $I$ ), ver Figura 1.9. El cociente de la luz transmitida e incidente se expresa como transmitancia ( $T$ ) y al logaritmo base diez de la transmitancia se le denomina absorbancia ( $A$ ). La transmitancia normalmente se da en términos de una fracción de 1 o como porcentaje (%T), y se

---

define como se indica a continuación:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{o} \quad \%T = \left(\frac{I}{I_0}\right) \times 100\%$$

La absorbancia se define:

$$A = -\text{Log}(T)$$

Para la mayoría de las aplicaciones se utilizan valores de absorbancia, ya que la relación entre la concentración con el paso óptico es, normalmente, lineal [39]. Se puede demostrar que la absorbancia de la luz en una muestra aumenta a medida que aumenta la cantidad del medio de absorción por el que pasa la luz, es decir, aumenta la longitud de la trayectoria  $l$ . Esto se conoce comúnmente como la ley de Lambert (aunque fue originalmente informado por Bouguer), es decir  $A \propto l$ .

Esta dependencia de la longitud de la trayectoria se debe esencialmente a un mayor número de moléculas absorbentes en la trayectoria de la luz a medida que aumenta la longitud de la trayectoria. Por lo tanto, la absorbancia también es linealmente dependiente de la concentración de una muestra ( $C$ ). Esta relación se conoce como la Ley de Beer.

$$A \propto C$$

La combinación de estas dos relaciones da la Ley de Beer-Lambert que también se conoce como la Ley de Beer-Bouguer y de manera confusa también a veces se la conoce como Ley de Beer.

$$A = \epsilon l C$$

La absorptividad molar,  $\epsilon$  (también conocida como coeficiente de absorptividad molar o coeficiente de extinción molar) es la constante de proporcionalidad para una

molécula dada a una determinada longitud de onda.

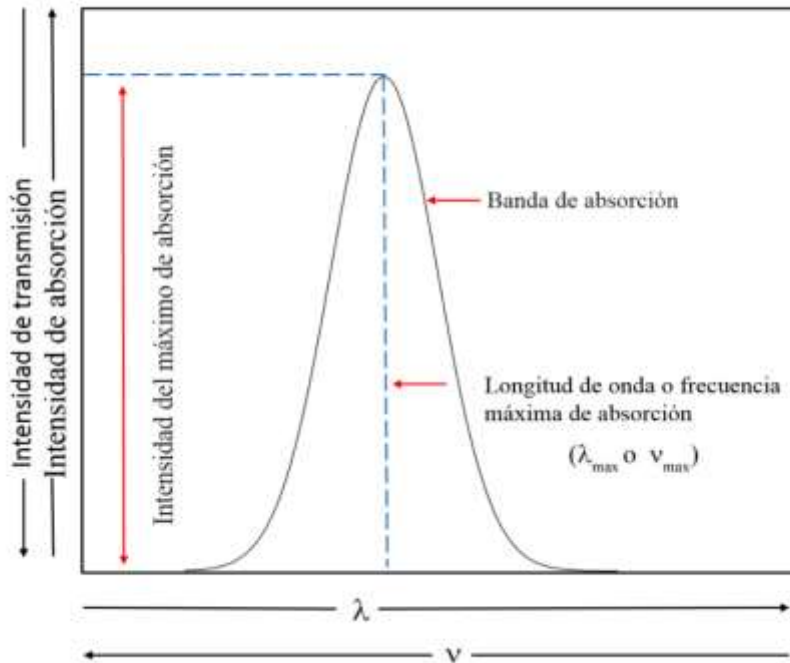


Figura 1.9. Esquema de una banda en un espectro de absorción.

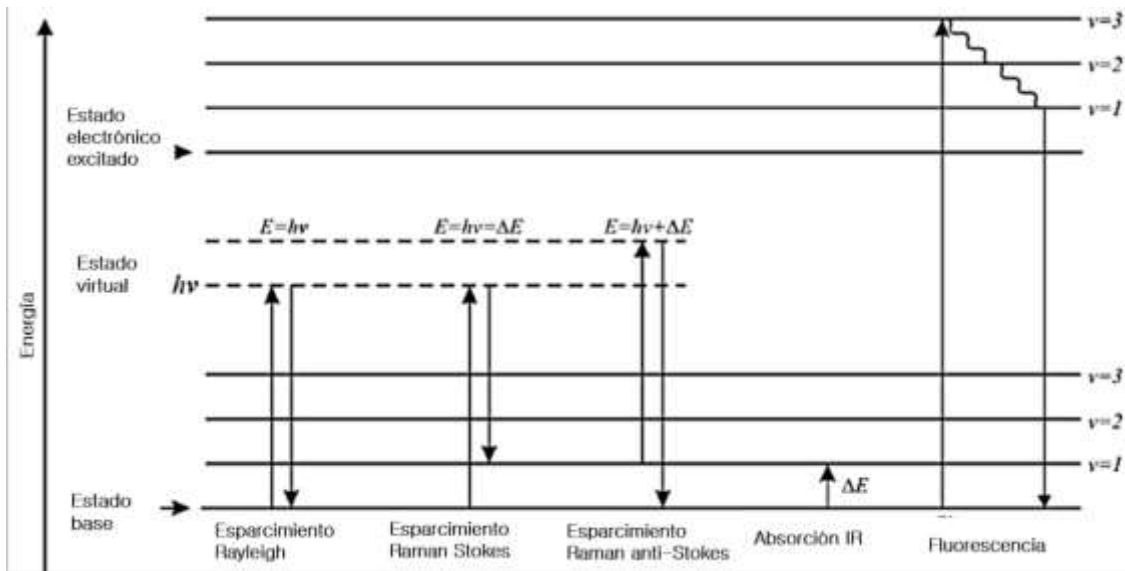
### 1.5.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía vibracional se utiliza para estudiar una amplia gama de tipos de muestras en bulto o en cantidades microscópicas en un amplio intervalo de temperaturas y estados físicos (por ejemplo, gases, líquidos, polvos, películas, fibras, etc.).

Los átomos en sólidos cristalinos se mueven bajo relaciones de fase definidas y permitidas, que son los modos vibracionales de la red. Donde solo se permiten los movimientos de los átomos que son paralelos o perpendiculares al vector de onda, denominados fonones acústicos u ópticos, dependiendo de la generación de

momentos dipolares durante la vibración, estos modos de vibración participan en procesos inelásticos de dispersión de la luz [40].

Cuando la radiación electromagnética interactúa con la materia, la dispersión ocurre junto con la absorción y la reflexión. Cuando la mayor parte de la radiación que se dispersa no cambia en frecuencia, el proceso se llama dispersión Rayleigh (dispersión elástica). Pero si, la radiación dispersada tiene mayor o menor energía que la radiación incidente entonces se trata del efecto de dispersión Raman (dispersión inelástica). Cuando el fotón incidente excita la molécula o el sólido desde su estado base a un estado excitado desde el cual la molécula se relaja con la emisión de un fotón dispersado por Raman de menor energía se tiene la dispersión de Stokes. Si la molécula o el sólido está inicialmente en su primer estado de excitación vibratoria, la dispersión conducirá a un fotón dispersado por Raman de mayor energía, llamado dispersión anti-Stokes [41], como lo muestra la Figura 1.10.



**Figura 1.10.** Diagrama de los niveles de energía asociados en la espectroscopía Raman

Los picos o las bandas de Raman se caracterizan por su frecuencia (energía), intensidad (polarizabilidad) y forma de banda (entorno de enlaces). Dado que los niveles de energía vibracional son únicos para cada molécula, el espectro Raman




---

proporciona una "huella dactilar" de una molécula en particular. Las frecuencias de estas vibraciones moleculares dependen de las masas de los átomos, su disposición geométrica y la fuerza de sus enlaces químicos [36]. Las principales ventajas que tiene esta técnica de caracterización son: Es un método no destructivo, se pueden analizar una gran variedad de tipos de muestra (gases, líquidos, sólidos), las bandas características permiten frecuentemente análisis de mezclas multicomponentes, además no se requiere algún tipo de preparación previo de la muestra para el análisis [42].

### 1.5.3 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía es una técnica en la que se analizan imágenes y una herramienta esencial en el estudio y desarrollo de los materiales. La técnica de microscopía electrónica es una de las técnicas disponibles que permite obtener imágenes de la superficie de la muestra que proporcionan información sobre la morfología que consiste en la forma y tamaño de grano, defectos, etc. Esta técnica utiliza la interacción entre electrones con la muestra (radiación-materia) para la generación de imágenes topológicas.

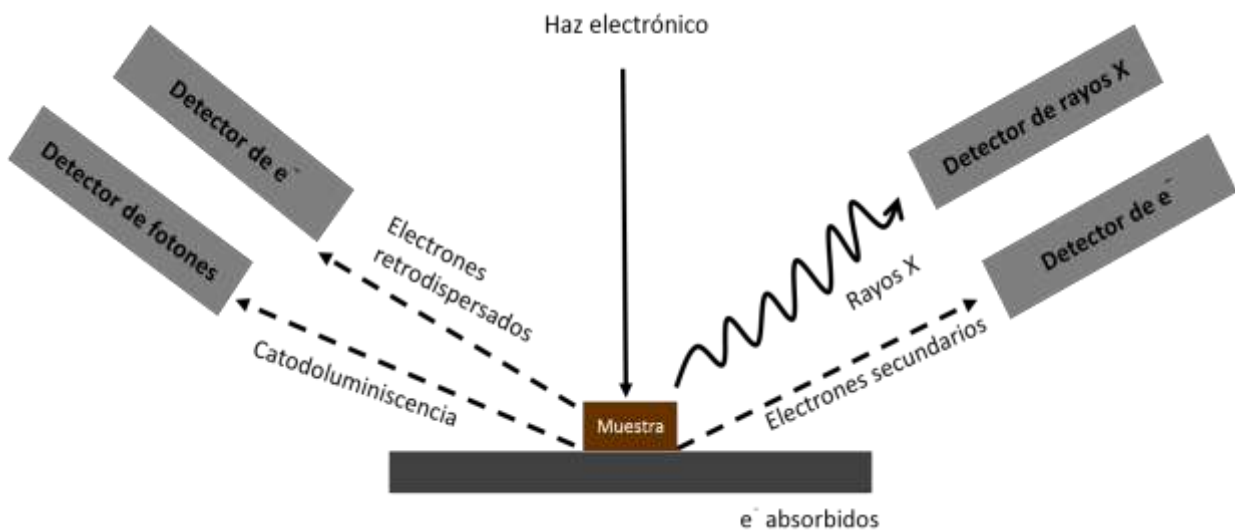
El microscopio electrónico de barrido (MEB) permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos en una escala de nanómetros (nm) a micrómetros ( $\mu\text{m}$ ). El MEB es un instrumento que utiliza un haz enfocado de electrones que interacciona con la muestra para producir una imagen de la superficie de la muestra y para dar una composición relativa de las especies que la constituyen. Al contacto con la muestra, el haz de electrones, llamado primario, producirá electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X característicos, entre otras señales; que luego se detectarán y posteriormente se mostrarán en una pantalla (Figura 1.11). Los componentes principales de este equipo incluyen la fuente de electrones, la columna que contiene lentes



---

electromagnéticas, detector de electrones, cámara de muestra y la pantalla de la computadora [43].

La formación de imágenes por MEB se correlaciona principalmente con la detección de señales recibidas de las interacciones entre las señales electrónicas y las muestras escaneadas. Generalmente, hay dos tipos de interacciones que pueden ocurrir; interacciones elásticas e inelásticas. En la interacción inelástica, los electrones secundarios de baja energía se emiten desde las muestras después de ser bombardeados por los electrones del haz primario (transferencia de energía al átomo en la muestra). Por otro lado, la interacción elástica se debe a la deflexión del electrón primario al contacto con el núcleo atómico o electrones de energía comparable. A los electrones dispersos que resultan de la deflexión a un ángulo mayor que 90 grados se les llama electrones retrodispersados y pueden utilizarse para la obtención de imágenes de la muestra. Las imágenes de mayor interés son las de los electrones secundarios ya que éstos varían principalmente como resultado de las diferencias en la topografía de la superficie. La emisión de electrones secundarios está confinada a un volumen muy pequeño cerca del área de impacto del haz, permitiendo que las imágenes se obtengan a una resolución que se aproxima al tamaño del haz de electrones enfocado. La apariencia tridimensional de las imágenes se debe a la gran profundidad de campo del microscopio electrónico de barrido, así como al efecto de alivio de la sombra del contraste de electrones secundarios y retrodispersados [44].



**Figura 1.11.** Tipos de señales emitidas por la muestra en el MEB tras su interacción con el haz de electrones primario.

Las ventajas de un microscopio electrónico de barrido incluyen las imágenes topográficas y tridimensionales detalladas y la información versátil obtenida de diferentes detectores. Las micrografías son fáciles de operar con la capacitación adecuada, los avances en la tecnología informática y el software asociado hacen que la operación sea fácil de usar. Además, los avances tecnológicos en MEB modernos permiten la generación de datos en forma digital [45].

#### 1.5.4 Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X

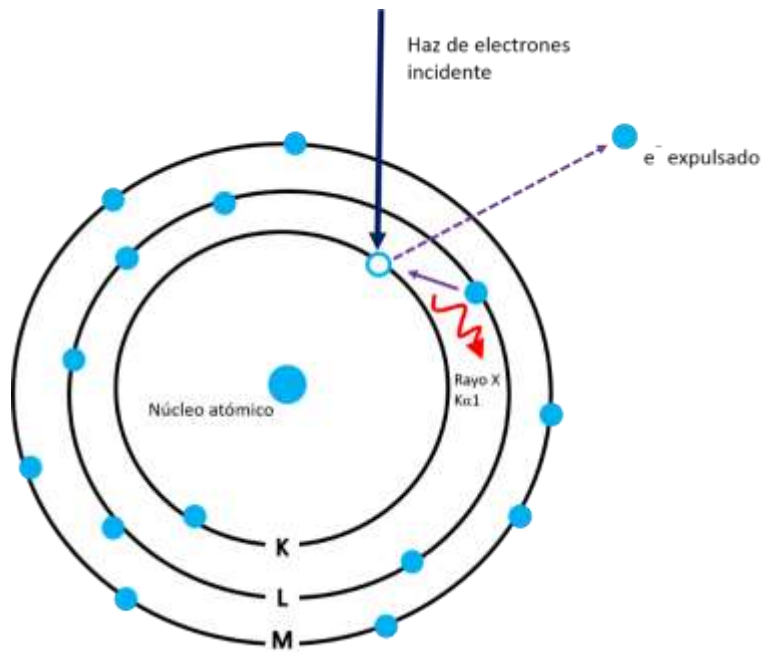
La espectroscopía de energía por dispersión de rayos-X (EDX o EDS, por sus siglas en inglés) permite obtener la concentración de los átomos que constituyen la muestra, esta técnica se obtiene al acoplar un detector de rayos-X característicos al MEB. Los instrumentos para EDS más comunes son capaces de detectar elementos que poseen un número atómico superior al litio, y estos elementos se pueden detectar a una concentración de al menos 0.1%. La aplicación de EDS incluye

---

evaluación, cuantificación e identificación de materiales, identificación de contaminantes, análisis de detección de puntos de regiones de hasta 10 cm de diámetro, control de calidad [40], entre otros.

Tras la colisión con el haz de electrones del MEB con la muestra se producen rayos-X característicos. Debido al principio de que ninguno de los elementos tiene el mismo espectro de emisión de rayos-X, se pueden diferenciar y medir su concentración en la muestra. Los rayos-X son el resultado de la interacción del haz primario de electrones con los electrones internos o más cercanos al núcleo del átomo que constituye la muestra, expulsándolos y creando un hueco. Si un electrón de otro orbital de mayor energía llena esa vacante (transición electrónica), entonces se emiten rayos-X. Las transiciones electrónicas del orbital K ( $n = 1$ ) son llamadas K, las del orbital L ( $n=2$ ) son L y las del orbital M ( $n=3$ ) son M. Por ejemplo, si el orbital K es ionizado, significa que un electrón del orbital K es expulsado, y el hueco resultante es ocupado por un electrón del orbital L, el rayo-X emitido se designa como un rayo-X característico  $K_{\alpha 1}$ , mostrado en la Figura 1.12.

El hueco que existe en el orbital L será llenado por un electrón de una orbital superior, por ejemplo, del orbital M, si existe. Esta transición M-L puede dar como resultado la emisión de otro rayo-X, etiquetado a su vez según una de las muchas transiciones M-L posibles. La cascada de transiciones continuará hasta que se alcance el último orbital. Así, un átomo con muchos orbitales, dará muchas emisiones que pueden resultar de una sola ionización primaria. Estas transiciones son características de cada elemento químico. Estos rayos-X característicos son las señales analíticas utilizadas en la microscopía electrónica para el análisis químico. Un espectro de rayos-X emitido por la muestra proporciona información tanto cualitativa como cuantitativa, lo que permite la identificación de los elementos presentes en la muestra y la cantidad de cada uno [45].



**Figura 1.12.** Principio de generación de rayos-X observados en un análisis por EDS.

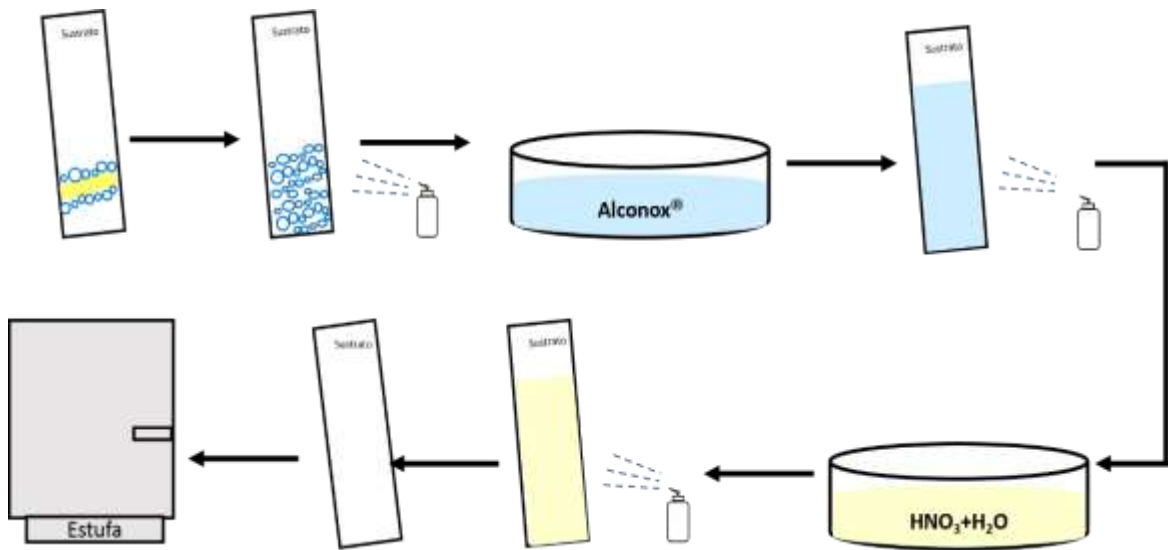
## CAPÍTULO II

### 2.1. Síntesis de películas por el método de sol-gel inmersión, caracterización y análisis de resultados.

#### 2.1.1. Limpieza de sustratos

La preparación del sustrato es una parte fundamental de cualquier proceso de depósito de películas, esto incluye el remover impurezas y residuos para acondicionar la superficie del sustrato y asegurar la adhesión de un material. Para el crecimiento de las películas se utilizaron portaobjetos de vidrio marca Corning® de 75 x 25 x 1 mm como sustratos. El proceso de lavado utilizado se implementó en este trabajo y se puede observar en la Figura 2.0, consistió en:

1. Tallar los sustratos con movimientos circulares por ambas caras con una esponja impregnada de una solución del jabón Alconox®, después se enjuagaron con agua desmineralizada.
2. Posteriormente se sumergieron en una solución concentrada del mismo detergente durante 10 min por cada lado y se enjuagaron con agua desmineralizada.
3. Enseguida el sustrato se sumerge en una solución de agua-ácido nítrico (4:1) durante 10 min por cada lado y se enjuagaron con agua desionizada.
4. En la última etapa los sustratos se secaron en una estufa a 60 °C.
5. El proceso se repite 10 veces y los sustratos se guardan en un vaso de precipitados cubierto con una película plástica para mantenerlos libres de polvo.



**Figura 2.0.** Proceso de lavado de sustratos

## 2.2. Síntesis de TiO<sub>2</sub> y composites de Cu-TiO<sub>2</sub> por el método de sol-gel inmersión

### 2.2.1. Preparación de la solución precursora de TiO<sub>2</sub>

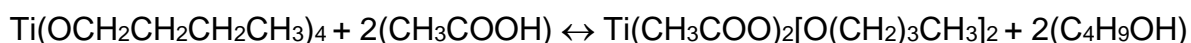
La preparación de la solución de crecimiento de TiO<sub>2</sub> se realizó con los reactivos que se indican en la Tabla 2.0, con sus respectivas marcas y pureza, dichos reactivos se mezclan en un vaso de precipitados hasta obtener una mezcla homogénea y se agitan durante 30 min.

**Tabla 2.0.** Reactivos usados para la preparación de la solución precursora de TiO<sub>2</sub>

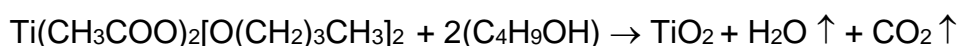
Reactivo	Fórmula	Marca	Pureza	Concentración [M]
<b>Butanol</b>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	Sigma Aldrich®	99.0%	3.339 x 10 <sup>3</sup>
<b>Ácido Acético</b>	CH <sub>3</sub> COOH	Omnichem®	99.7%	4.150 x 10 <sup>3</sup>
<b>Tetrabutóxido de titanio</b>	Ti(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Sigma Aldrich®	97.0%	7.12 x 10 <sup>2</sup>

Las ecuaciones de formación del TiO<sub>2</sub> son las siguientes:

La reacción entre el tetrabutóxido de titanio y el ácido acético hace que se forme el complejo butóxido acetato de titanio, el cual se disuelve en n-butanol de acuerdo con la siguiente reacción:



El complejo se disuelve en presencia de butanol.



La solución se deposita en el sustrato en forma de un xerogel, y el TiO<sub>2</sub> en fase anatasa se forma cuando se le aplica un tratamiento térmico a 450 °C [46].

### 2.2.2. Preparación de la solución precursora de cobre.

La solución para el depósito de cobre se preparó utilizando el reactivo CuCl<sub>2</sub>, utilizando butanol como disolvente, esta solución se mantuvo en agitación constante hasta disolverlo. La solución precursora de cobre se varió con un 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.5 % con respecto al TiO<sub>2</sub>. Una vez obtenidas las soluciones de TiO<sub>2</sub> y de



cobre se mezclaron y se mantuvieron en agitación constante durante 30 min. Después de este tiempo se hace el depósito de la película.

**Tabla 2.1.** Reactivos usados para preparar la solución precursora de cobre

Reactivo	Fórmula	Marca	Pureza
<b>Butanol</b>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	Sigma Aldrich®	99.0%
<b>Cloruro de cobre</b>	CuCl <sub>2</sub>	Sigma Aldrich®	99.9%

### 2.3. Depósito de películas por el método sol-gel inmersión

La obtención de las películas de Cu-TiO<sub>2</sub> se llevó a cabo mediante la técnica de sol-gel inmersión, utilizando los sustratos previamente lavados. El sistema empleado para la inmersión consta de una polea y de un servomotor que regula la velocidad de ascenso y descenso, con el cual se introducen dos sustratos unidos y en la cara expuesta se depositará la película. Una vez que los sustratos se sumergen a una velocidad controlada de 0.97 cm/s, los sustratos se dejan en la solución de crecimiento por un tiempo de 10 min y se extraen a la misma velocidad de inmersión (Figura 2.1). Después de la inmersión se limpia con algodón impregnado con acetona la



**Figura 2.1.** Dispositivo utilizado para el depósito de las películas

---

cara del sustrato donde no hay película y se secan a 100°C durante 10 min para evitar el desprendimiento al sumergir el sustrato nuevamente en la solución, este procedimiento se repitió 10 veces [47].

#### **2.4. Tratamiento térmico de las películas de Cu-TiO<sub>2</sub> por el método de sol-gel inmersión**

El tratamiento térmico se llevó a cabo a 460°C durante 24 h [46], se utilizó un horno tubular marca Thermolyne (modelo F21100) con flujo de aire (proveniente de una bomba para pecera), la película de Cu-TiO<sub>2</sub> se colocó hacia arriba dentro de un tubo de cuarzo, después el tubo se cerró con un tapón de hule con dos horadaciones, una para entrada de un flujo de aire (7 L/min) que remueve los productos de descomposición de los precursores y de los intermediarios y la otra para la salida de éstos. La temperatura se monitoreó con un termopar conectado a un escáner Digi-Sense® Cole-Parmer (modelo 92800-10). Transcurrido el tiempo de tratamiento, se apagó el horno y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, para después retirar la película del horno y caracterizarla. El horno utilizado se presenta en la Figura 2.2.



**Figura 2.2.** Dispositivo utilizado para el tratamiento térmico de las películas de Cu-TiO<sub>2</sub>.

## Análisis de resultados

### 2.5. Caracterización de los composites

Al observar las películas obtenidas se nota que la película de TiO<sub>2</sub> presenta una coloración blanca antes y después de haber sido tratada térmicamente, al ir aumentando la concentración de CuCl<sub>2</sub> las muestras obtenidas por el método sol-gel inmersión presentan una coloración verde y después del tratamiento térmico muestran una coloración entre café claro y gris, siendo la muestra con 1.0 % de cobre la que se ve de color café.

Para analizar las propiedades de las películas de Cu-TiO<sub>2</sub> se caracterizaron por absorción óptica, espectroscopía micro Raman, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X. La absorción óptica se llevó a

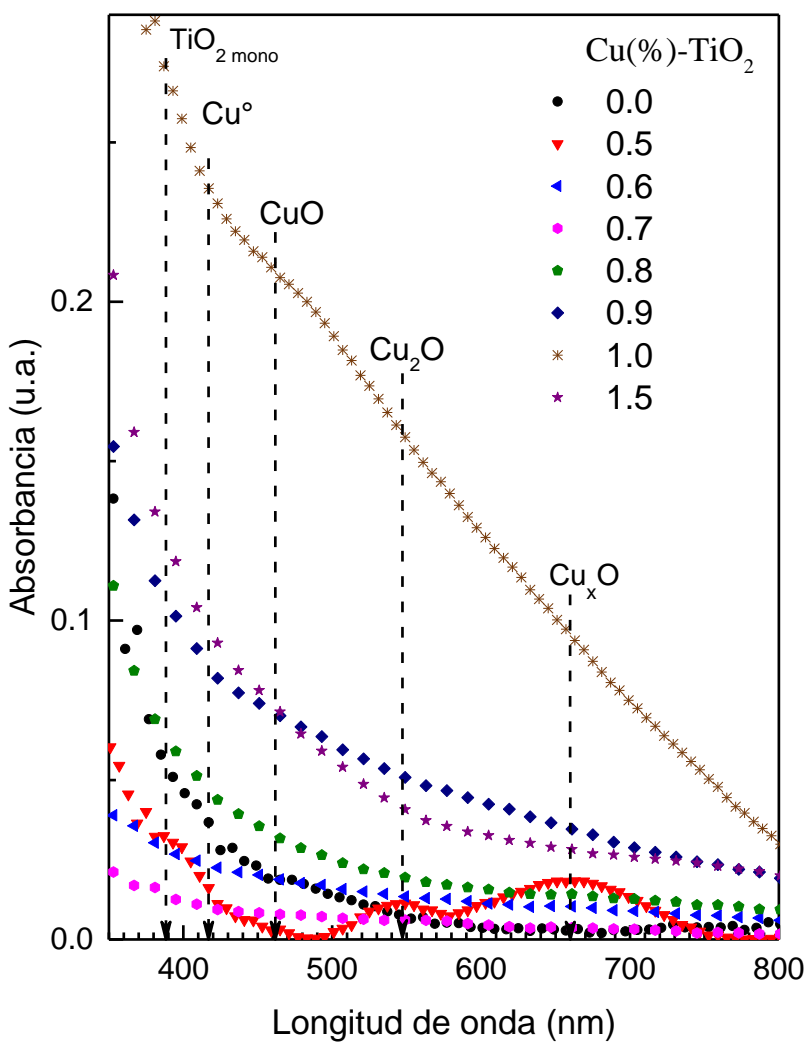
---

cabo con un espectrofotómetro Lambda 35 (Perkin-Elmer); el mismo instrumento se empleó para llevar a cabo las medidas de absorbancia de las soluciones de 4C2NF después de la fotocatalisis. Para el análisis por espectroscopía micro Raman se utilizó un espectrofotómetro Jobin Yvon RAM HR800 equipado con un microscopio Olympus BX41 y un detector de dispositivo de carga acoplada, como fuente de excitación se utilizó un láser de He-Ne de 632.8 nm. La morfología y la composición elemental de las películas se realizó con un microscopio electrónico de barrido de emisión por campo JEOL JSM-7800F al cual se encuentra acoplado un espectrómetro de energía dispersiva de rayos-X, X-Max de Oxford Instruments.

### 2.5.1. Absorción en el ultravioleta visible

En la Figura 2.3 se presenta el espectro de absorbancia del  $\text{TiO}_2$  y de los composites de  $\text{Cu-TiO}_2$  crecidos por el método sol-gel inmersión tratados térmicamente con flujo de aire y con diferentes concentraciones de cobre. Los espectros muestran cambios de pendiente en las regiones características de cada compuesto es decir, se presenta un borde de absorción en 387 nm relacionado con el  $\text{TiO}_2$  (3.2 eV) [47], a partir de 0.5% de Cu se observa un cambio de pendiente en 470 nm asociado con el  $\text{Cu}_2\text{O}$  [48], en la misma muestra se ven las bandas ubicadas en 548 y 660 nm aproximadamente las cuales se asocian con óxidos de cobre como el  $\text{CuO}$  y  $\text{Cu}_x\text{O}$  ( $x=1-2$ ) [48,49], respectivamente. En el caso de la muestra con 1.0 % de cobre además de exhibir las señales antes mencionadas presenta un cambio de pendiente en aproximadamente 416 nm que se relaciona con partículas de cobre iónico  $\text{Cu}^+$  y metálico ( $\text{Cu}^0$ ) [50]. En general, se observa una mayor intensidad de absorbancia que se desplaza hacia longitudes de onda grandes al aumentar la cantidad de Cu sobre el  $\text{TiO}_2$  indicando que el cobre y sus óxidos generarán una mayor densidad de portadores que se podrán suministrar al  $\text{TiO}_2$  durante la fotocatalisis. Sin embargo, se puede ver que para el 1.5% de Cu la absorbancia disminuye. Esto podría indicar la presencia de los compuestos de cobre recubriendo una mayor área

del  $\text{TiO}_2$ , y consecuentemente una disminución de la absorbancia en dicho composito.



**Figura 2.3.** Espectros de absorción óptica del  $\text{TiO}_2$  y de los compositos Cu- $\text{TiO}_2$ .

## 2.5.2. Espectroscopía Raman

En la Figura 2.4 se presentan el espectro Raman del  $\text{TiO}_2$ , se observan picos ubicados en 144, 196, 396, 517 y 640  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a las líneas fonónicas  $E_g$ ,  $E_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $A_{1g}+B_{1g}$  y  $E_g$  de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  [47].

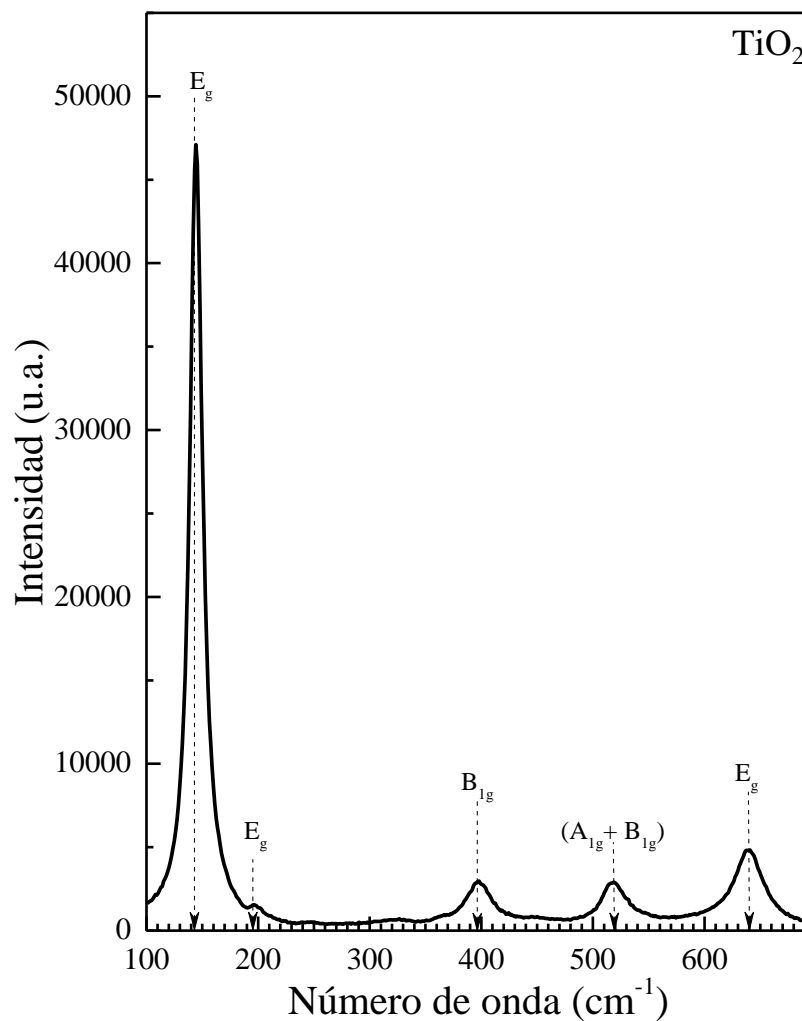
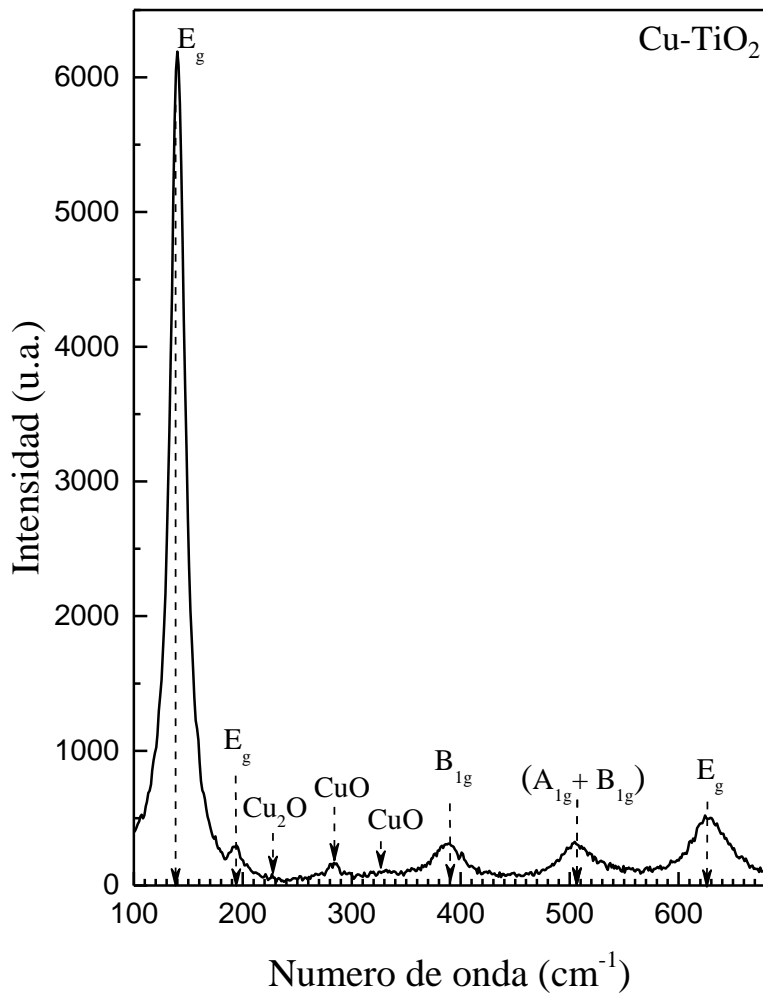


Figura 2.4. Espectro Raman del  $\text{TiO}_2$ .

La presencia del cobre se puede observar en la figura 2.5, en los picos ubicados en  $223\text{ cm}^{-1}$  asociado con el  $\text{Cu}_2\text{O}$  [51], los picos en  $283$  y  $333\text{ cm}^{-1}$  están relacionados con el  $\text{CuO}$  [52]. Estos resultados concuerdan con lo observado en absorción óptica donde se ve la presencia de óxidos de cobre, además de que el  $\text{TiO}_2$  cristalizó en fase anatasa ya que los picos corresponden a dicha fase y están claramente definidos.

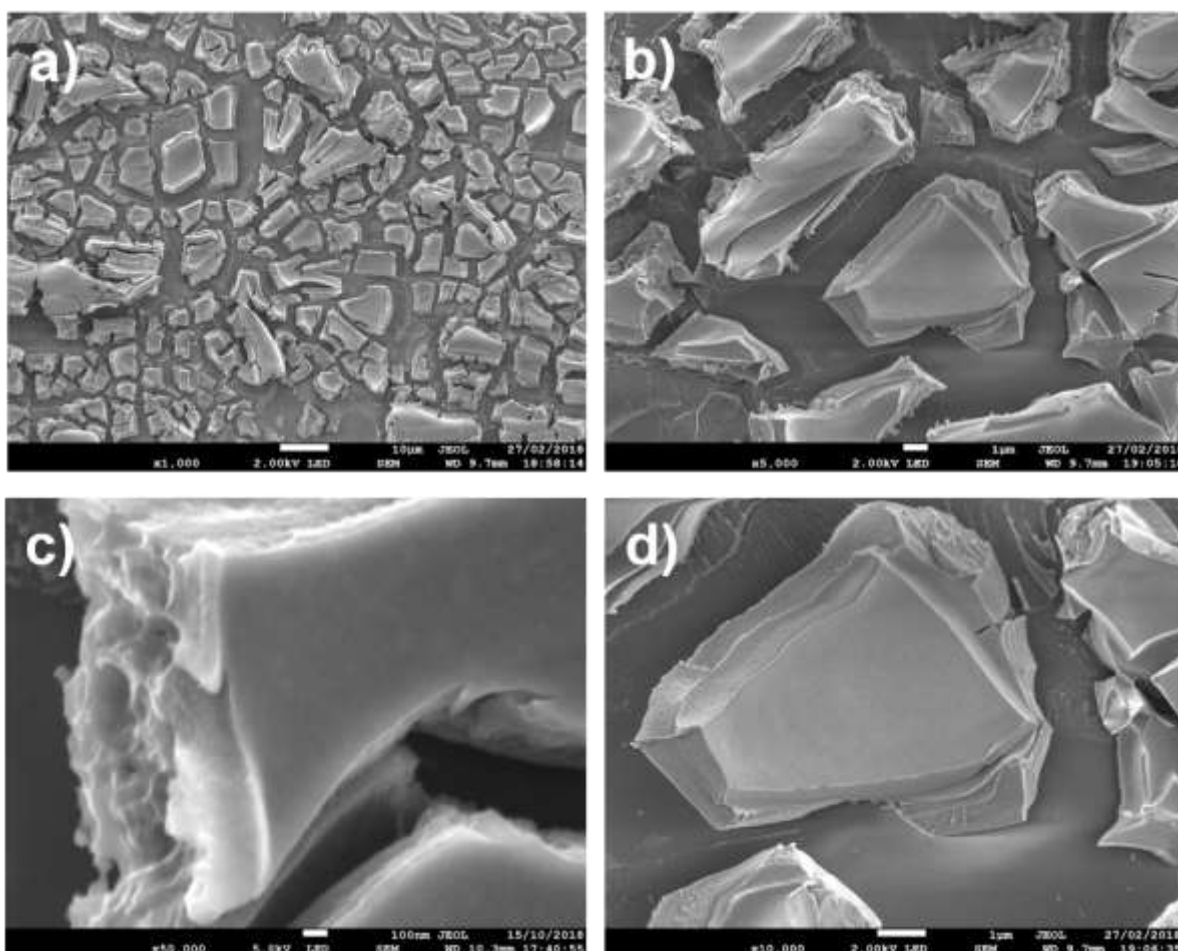


**Figura 2.5.** Espectro Raman representativo de los composites Cu-TiO<sub>2</sub>.



### 2.5.3. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de Rayos X

La Figura 2.6a presenta la morfología de la película de  $\text{TiO}_2$ , la cual está constituida por una superficie homogénea observada en el fondo y sobre ella placas agrietadas e irregulares Figura 2.6 b, características del método de síntesis [47], cuyo grosor promedio se determinó cualitativamente a partir de la Figura 2.6c y está en el intervalo de 0.5-2.0  $\mu\text{m}$ . La morfología observada es conveniente para el proceso fotocatalítico ya que proporciona una mayor densidad de sitios activos debido a que al tener una alta densidad de placas se incrementa el área superficial del  $\text{TiO}_2$ .

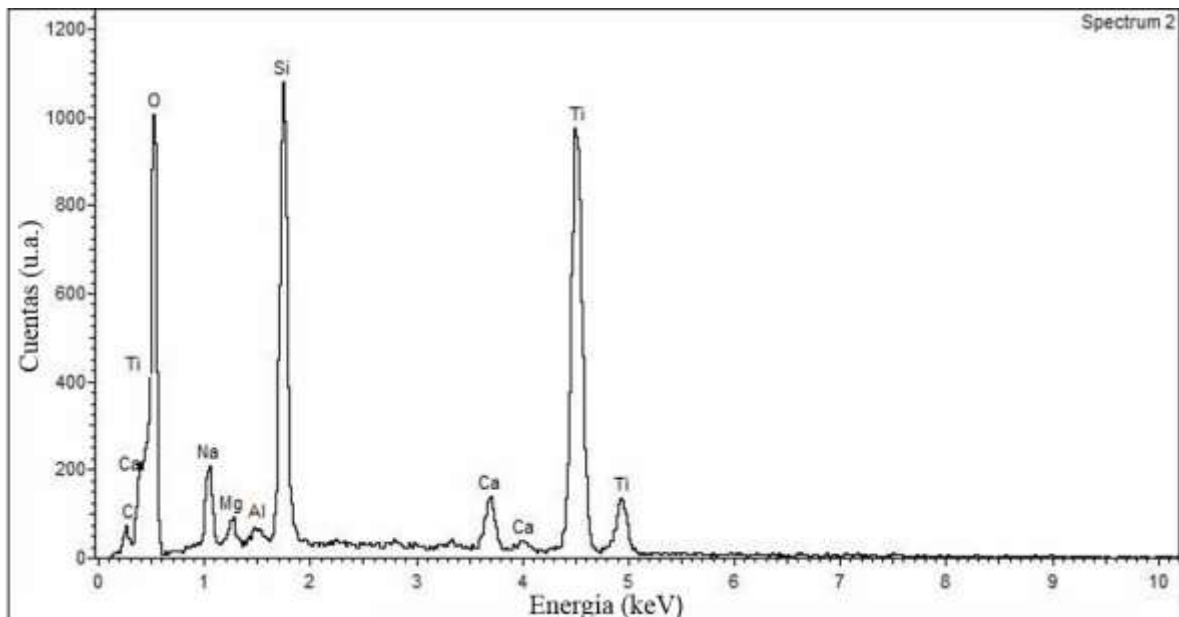


**Figura 2.6.** Micrografías de  $\text{TiO}_2$

En la figura 2.7 se exhibe el espectro de EDS que corresponde a una placa del  $\text{TiO}_2$ ,

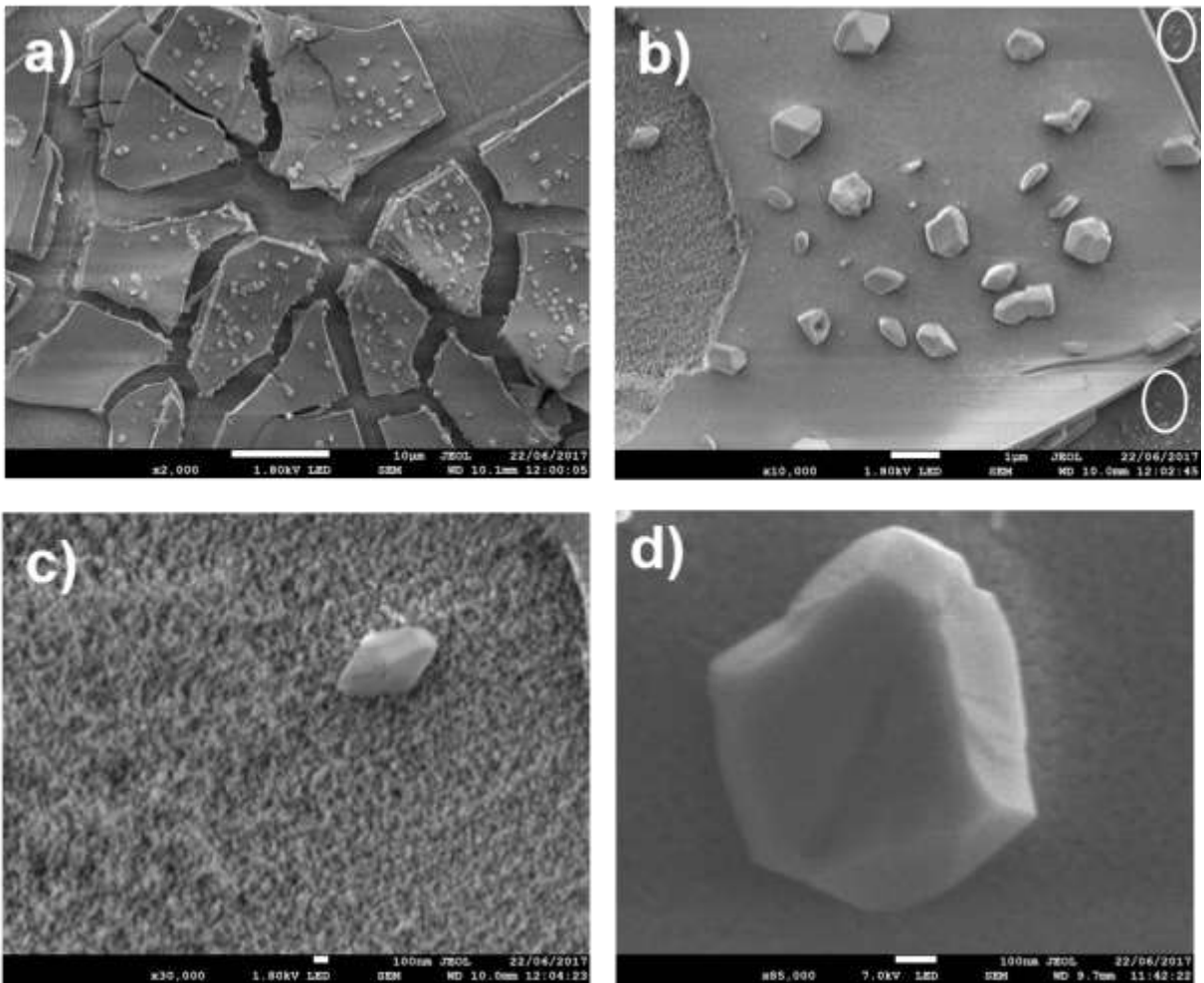


el cual se tomó en el centro de la muestra correspondiente a la Figura 2.6d, en él se ven picos de Ti y O relacionados con el  $\text{TiO}_2$ , además de las señales de C, Ca, Na, Mg, Al y Si asociadas al sustrato, en las que se incluye al O. Las mismas señales fueron observadas por el fondo de la película.



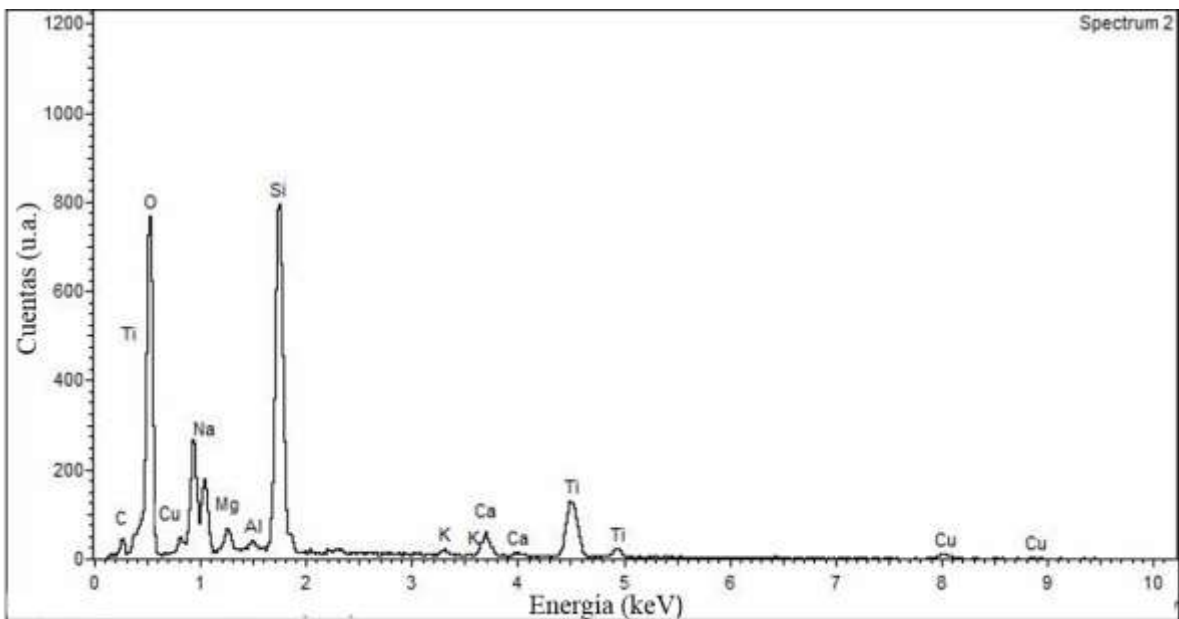
**Figura 2.7.** Espectro EDS de la película de  $\text{TiO}_2$ .

En la Figura 2.8a se presenta la morfología representativa de los composites de  $\text{Cu-TiO}_2$ , nuevamente se observa en el fondo una película homogénea y sobre ella las placas. Sin embargo, sobre la superficie homogénea así como sobre las placas se observa claramente la presencia de granos (encerrados en óvalos) del orden de 50 a 100 nm, así como también granos grandes que alcanzan tamaños de hasta 2  $\mu\text{m}$  (ver Figura 2.8b). Además en la Figura 2.8c se observa que tanto la placa como la zona descubierta son porosas y están constituidas por granos. Así los composites obtenidos están constituidos por una matriz de  $\text{TiO}_2$  reforzada con granos de diversos tamaños.



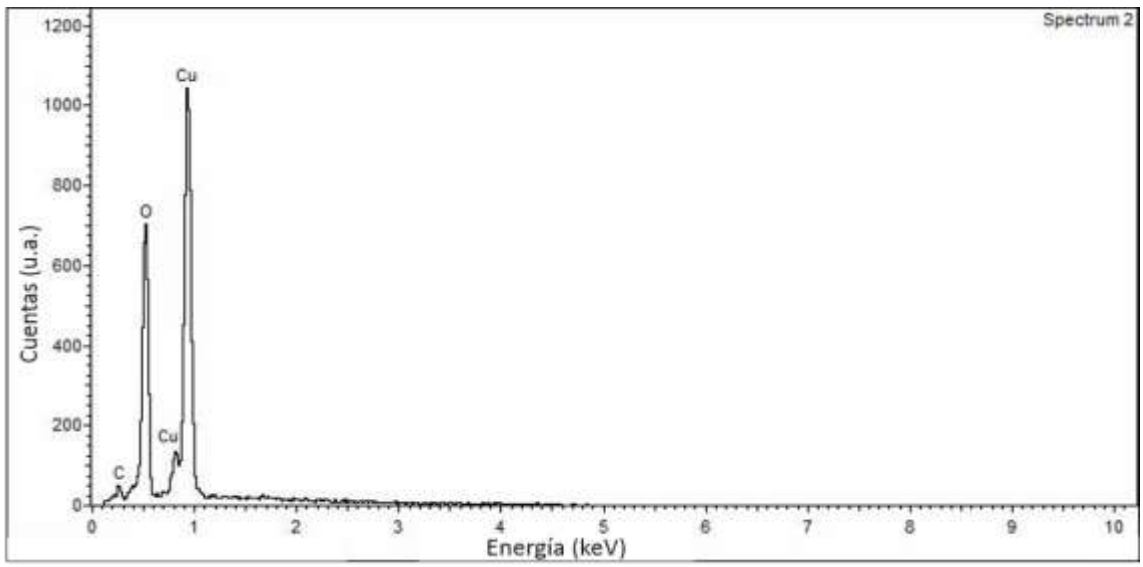
**Figura 2.8.** Micrografías representativas de los composites de Cu-TiO<sub>2</sub>.

En la Figura 2.9 se muestra el espectro de energía dispersada correspondiente a la Figura 2.8a, en él se observan además de las señales del sustrato (C, O, Na, Mg, Al, Si, K y Ca) los picos correspondientes al Ti y Cu.



**Figura 2.9.** Espectro EDS de la imagen de la Figura 2.8a del compuesto.

El espectro de energía dispersada mostrado en la Figura 2.10 corresponde a la composición química de los granos que aparecen tanto encima de las placas como entre las grietas (ver Figura 2.8d), en el análisis de éstos se observa una elevada intensidad tanto del pico asociado al O como al de Cu. Se considera que la alta densidad de granos de Cu y de compuestos de Cu identificados en Raman y confirmados por estos espectros favorecerán el suministro de portadores de carga al  $\text{TiO}_2$  durante el proceso fotocatalítico.



**Figura 2.10.** Espectro EDS de uno de los granos que se observan en la imagen de la Figura 2.8d del compuesto.

## CAPÍTULO III

A partir del método de síntesis ya descrito, los resultados de las diferentes caracterizaciones muestran que en la mayoría de los composites se obtienen óxidos de cobre por lo que se decidió hacer un cambio en el método de síntesis para ver la posibilidad de obtener cobre en estado metálico. Tomando en cuenta que el medio de reacción del  $\text{TiO}_2$  contiene oxígeno que oxida al cobre se propone modificar el método a través de la separación de las soluciones precursoras tanto del  $\text{TiO}_2$  así como las de cobre y como aún se tiene un medio con oxígeno se añade un agente reductor a la solución de cobre como el  $\text{NaBH}_4$  para asegurar la formación de cobre metálico, por tal motivo se utiliza el método SILAR (Adsorción y reacción sucesiva de capa de iones).

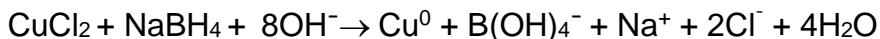
### **3.1. Síntesis de películas, caracterización y análisis de resultados de las películas compositas crecidas por el método de sol-gel inmersión-SILAR**

Para la obtención de las películas compositas por el método de sol-gel inmersión-SILAR, se inicia con la preparación de la solución precursora de  $\text{TiO}_2$  como se explicó anteriormente. Posteriormente se procede a preparar la solución de crecimiento de cobre a la que se agregó el reductor  $\text{NaBH}_4$  (0.1 M), para reducir la valencia del cobre, la diferencia del método radica en que se mantuvieron por separado las soluciones de crecimiento y se sumergieron alternadamente los sustratos después de un secado previo por cada inmersión.

**Tabla 3.0.** Reactivos utilizados para la preparación de la solución precursora de cobre.

Reactivo	Fórmula	Marca	Pureza
Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	Sigma Aldrich®	99.0%
Cloruro de cobre	CuCl <sub>2</sub>	Sigma Aldrich®	99.9%
Borohidruro de sodio	NaBH <sub>4</sub>	Sigma Aldrich®	99.0%

La reacción general para la reducción de Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>0</sup> con NaBH<sub>4</sub> en solución acuosa es la siguiente [53]:



El borohidruro de sodio reacciona con el agua para formar intermediarios de hidroxiborohidruro, pero éstos también son agentes reductores suaves. La reacción es similar con los alcoholes y es relativamente lenta [54]. Para esta serie de muestras con reductor, se varió la concentración de CuCl<sub>2</sub> en 0.5, 1.0 y 1.5% con respecto al TiO<sub>2</sub>.

### 3.2. Depósito de películas por el método sol-gel inmersión-SILAR

El procedimiento para la obtención de las películas de Cu-TiO<sub>2</sub> consiste en combinar el de sol-gel inmersión, descrito anteriormente, con la técnica de depósito SILAR, que consiste en sumergir alternadamente los sustratos en cada solución de crecimiento primero en la de TiO<sub>2</sub> y después en la de CuCl<sub>2</sub> obteniendo 10 depósitos de TiO<sub>2</sub> y 10 depósitos de CuCl<sub>2</sub>, con un secado de 10 min entre una capa y otra.

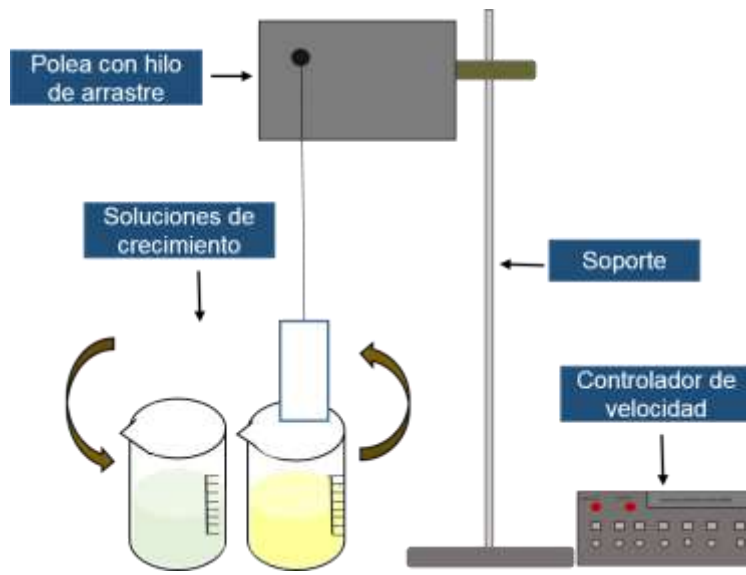


Figura 3.0. Dispositivo utilizado para el depósito de las películas.

### 3.3. Tratamiento térmico de las películas de Cu-TiO<sub>2</sub> crecidas por el método de sol-gel inmersión- SILAR.

El tratamiento térmico de estas películas se realizó de la misma manera que las películas crecidas solamente por sol-gel inmersión.

#### Análisis de resultados

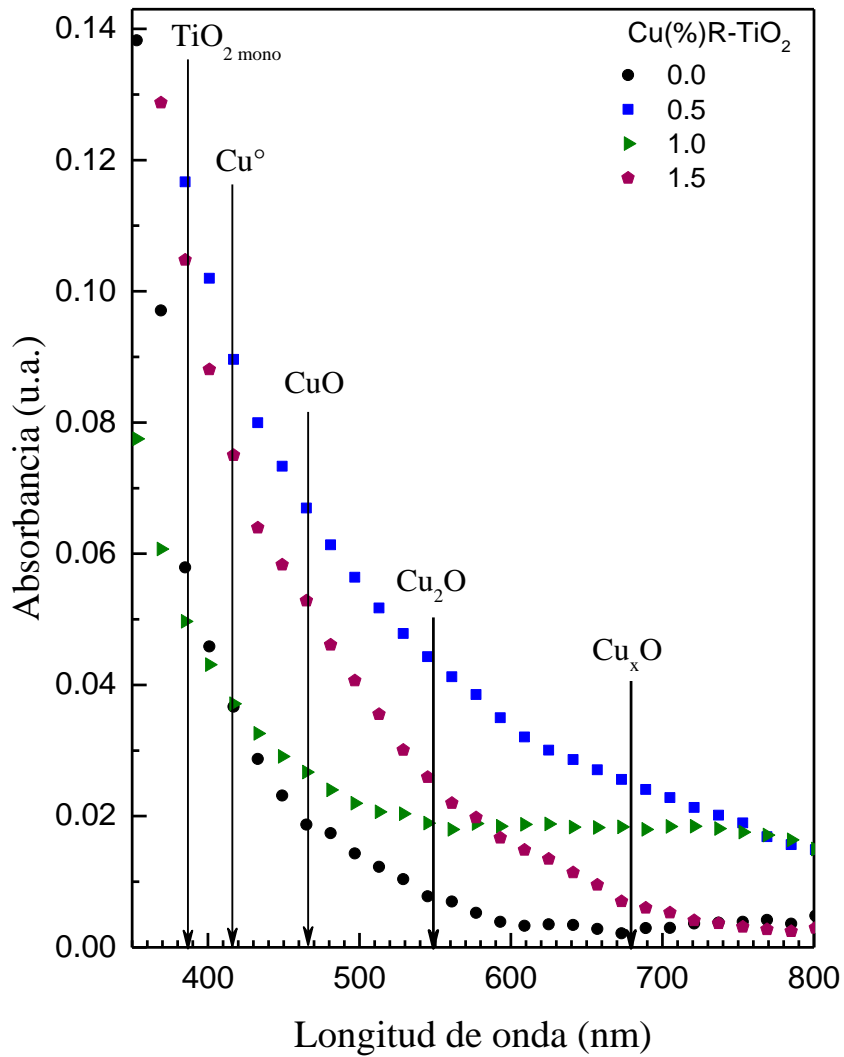
### 3.4. Caracterización de los composites de Cu-TiO<sub>2</sub> crecidas por el método de sol-gel inmersión-SILAR

Al observar las películas crecidas por el método sol-gel inmersión-SILAR antes del tratamiento térmico muestran una coloración verde muy claro y al ser tratadas térmicamente presentan una coloración café, lo que se relaciona con una mayor cantidad de cobre metálico [48]. Para analizar las propiedades de las películas de Cu-TiO<sub>2</sub> se caracterizaron con los equipos mencionados para las muestras de sol-gel inmersión.

### 3.4.1. Absorción en el ultravioleta visible

Nuevamente se midió la absorbancia pero ahora de las películas de Cu-TiO<sub>2</sub> crecidas con reductor por el método sol-gel inmersión-SILAR. A partir de este análisis se colocará la letra R para especificar que se trata de muestras crecidas con reductor. Los espectros se muestran en la Figura 3.1, y mediante ellos se podrá conocer si existe alguna modificación en la intensidad y los bordes de absorción como resultado de la modificación en el método de síntesis. Se nota en general que las muestras no presentan una tendencia en los cambios de pendiente relacionada con el aumento de la concentración de CuCl<sub>2</sub>, solo se observa claramente una mayor intensidad de absorbancia en la región del visible para 0.5 % de Cu y ésta tiende a disminuir conforme aumenta la cantidad de Cu. Esto se debe a que los compuestos de Cu formados con el reductor tienden a generar más portadores de carga a una menor concentración de Cu. Los cambios de pendiente ubicados en 416, 570, 680 nm se atribuyen al Cu<sup>0</sup>, Cu<sup>+</sup>, Cu<sub>2</sub>O y Cu<sub>x</sub>O [48-51].



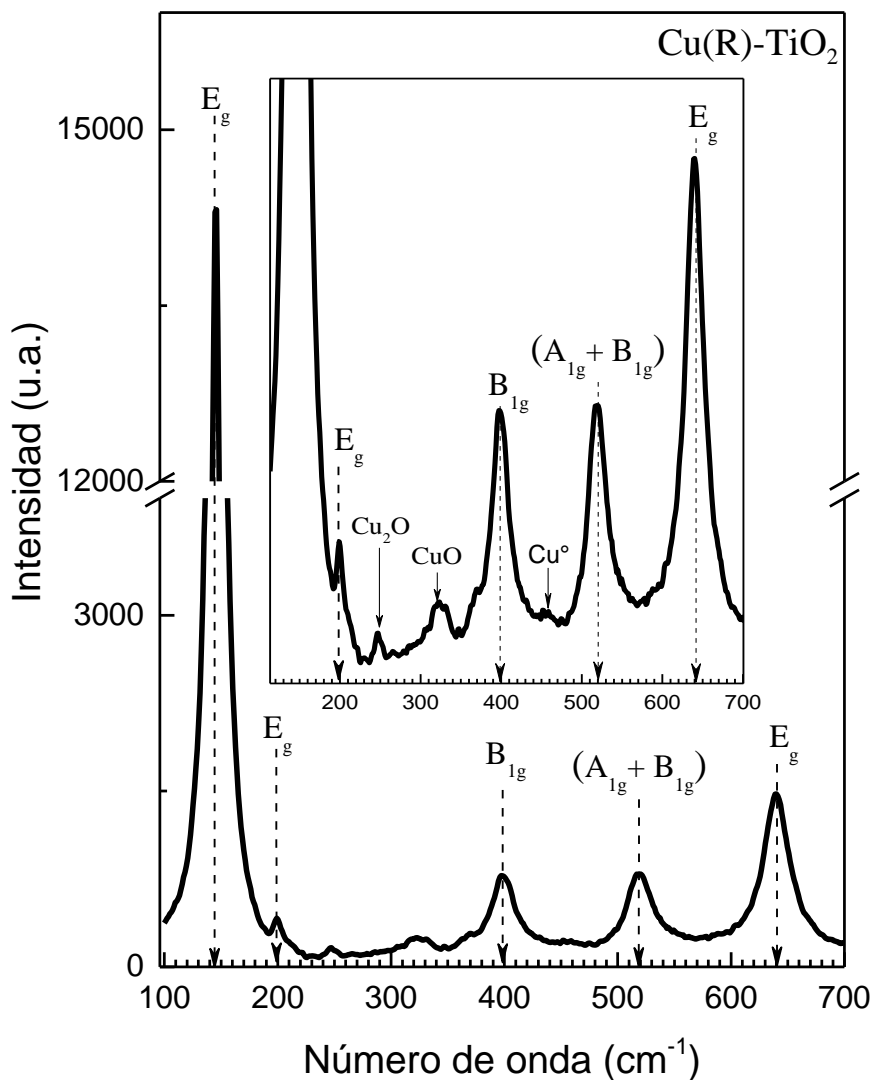


**Figura 3.1.** Espectros de absorción óptica del TiO<sub>2</sub> y de los composites Cu-TiO<sub>2</sub> con reductor.

### 3.4.2. Espectroscopía Raman

En la Figura 3.2 se presenta el espectro Raman representativo de los composites Cu-TiO<sub>2</sub> con reductor NaBH<sub>4</sub>. En el espectro se observan los picos característicos

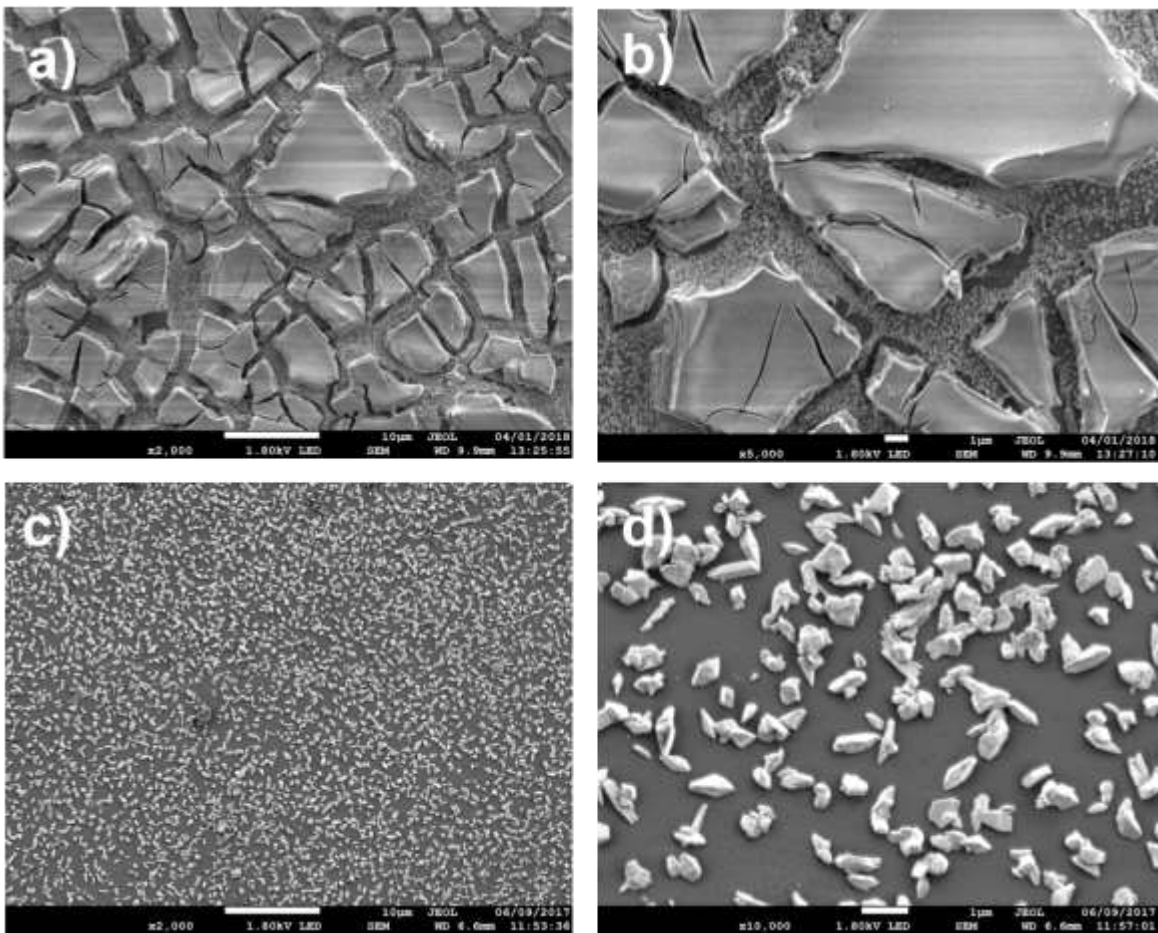
de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  [47], y los picos asociados al  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuO}$  se muestran en el recuadro. Lo más importante es la presencia del pico ubicado a  $450\text{ cm}^{-1}$  asociado al  $\text{Cu}^0$  [55], lo que indica que el  $\text{NaBH}_4$  añadido a la solución de cobre lo redujo de  $\text{Cu}^{+2}$  a  $\text{Cu}^0$ .



**Figura 3.2.** Espectro Raman representativo de los composites  $\text{Cu-TiO}_2$  crecidos con reductor.

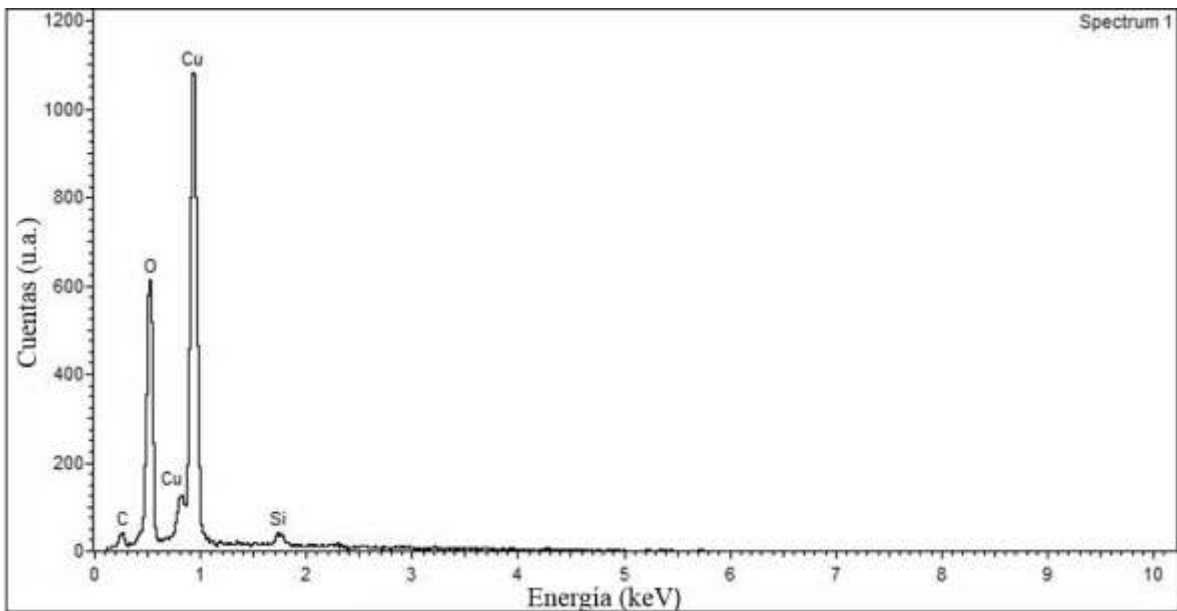
### 3.4.3. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de Rayos X

En la Figura 3.3a se observa la micrografía representativa de las muestras de Cu-TiO<sub>2</sub> crecidas con reductor, nuevamente se ven las placas y sobre ellas algunos granos de cobre, la mayoría de ellos se depositó en el fondo de la película y entre las grietas como se observa en la Figura 3.3b. La Figura 3.3c corresponde al fondo de la película en la que se ve una superficie homogénea y sobre ella los granos de compuestos de Cu. El tamaño de los granos está en el intervalo de 0.1 a 1.2 μm y son de forma poliédrica e irregular, como se observa en la Figura 3.3d.



**Figura 3.3.** Micrográficas representativas de los composites crecidos con reductor.

El análisis de energía dispersada mostrado en la Figura 3.4 corresponde a los granos mostrados en la Figura 3.3d. El espectro indica que disminuye la intensidad relativa del O en comparación con la intensidad observada en las muestras sin reductor. La menor intensidad relativa de O se relaciona con una menor formación de óxidos de cobre debido a la presencia del reductor.



**Figura 3.4.** Espectro EDS de uno de los granos del compuesto Cu-TiO<sub>2</sub> con reductor.

### **3.5. Caracterización de los composites con diferente atmósfera de tratamiento térmico**

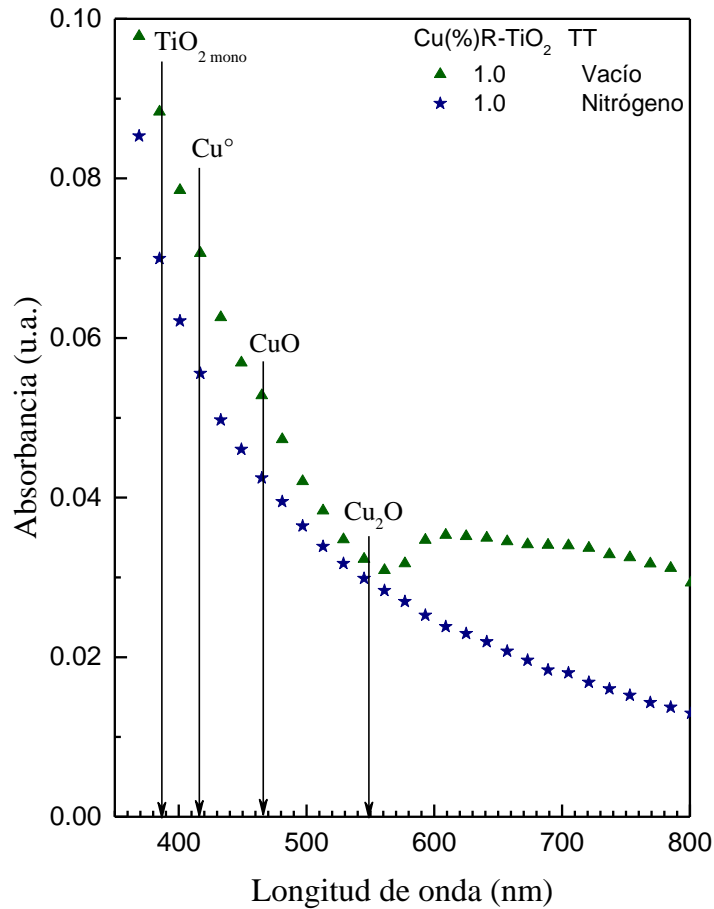
Al analizar las caracterizaciones de las muestras con el reductor se nota que aunque se obtiene cobre metálico aún se siguen observando óxidos de cobre. Por tal razón se decide hacer un cambio respecto a la atmósfera del tratamiento térmico, y se propone una atmósfera de vacío y una de nitrógeno para ver si se reduce la formación de óxidos de cobre. Por lo cual se prepararon dos películas adicionales de Cu-TiO<sub>2</sub> con 1.0 % de cobre con reductor. Se utilizó un horno tubular marca Thermolyne (modelo F21135), se hicieron siete purgas con argón y finalmente la muestra se trató a 460°C por 24 h. La muestra tratada con flujo de nitrógeno se le aplicó la misma temperatura y tiempo con flujo continuo de nitrógeno de 3 L/min.

Al observar las películas a las que se les varió la atmósfera de tratamiento térmico, solo la película tratada térmicamente en vacío muestra una coloración negra que indica que los productos de descomposición no salieron del tubo y se carbonizaron sobre la muestra. Estas películas se caracterizaron con los equipos mencionados en las secciones anteriores.

#### **3.5.1. Absorción en el ultravioleta visible de películas con diferente atmósfera tratamiento térmico**

La Figura 3.4 muestra la absorbancia de los dos composites de Cu-TiO<sub>2</sub> crecidos con 1.0 % de cobre y tratados térmicamente en vacío y nitrógeno. Comparando con la Figura 2.3 se puede ver que las muestras que contienen reductor (R) presentan una baja intensidad de absorbancia. En principio, el papel del reductor es transformar el estado de oxidación del Cu de Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>1+</sup> o de Cu<sup>1+</sup> a Cu<sup>0</sup> (cobre metálico) y en el espectro se observa la presencia de Cu<sup>0</sup> además de los óxidos de Cu. Esto indica que tanto el reductor como el cambio de atmósfera contribuyeron a la formación de Cu<sup>0</sup> reduciendo la formación de óxidos responsables de la producción de portadores de carga, lo que se refleja como una baja intensidad de

absorbancia.

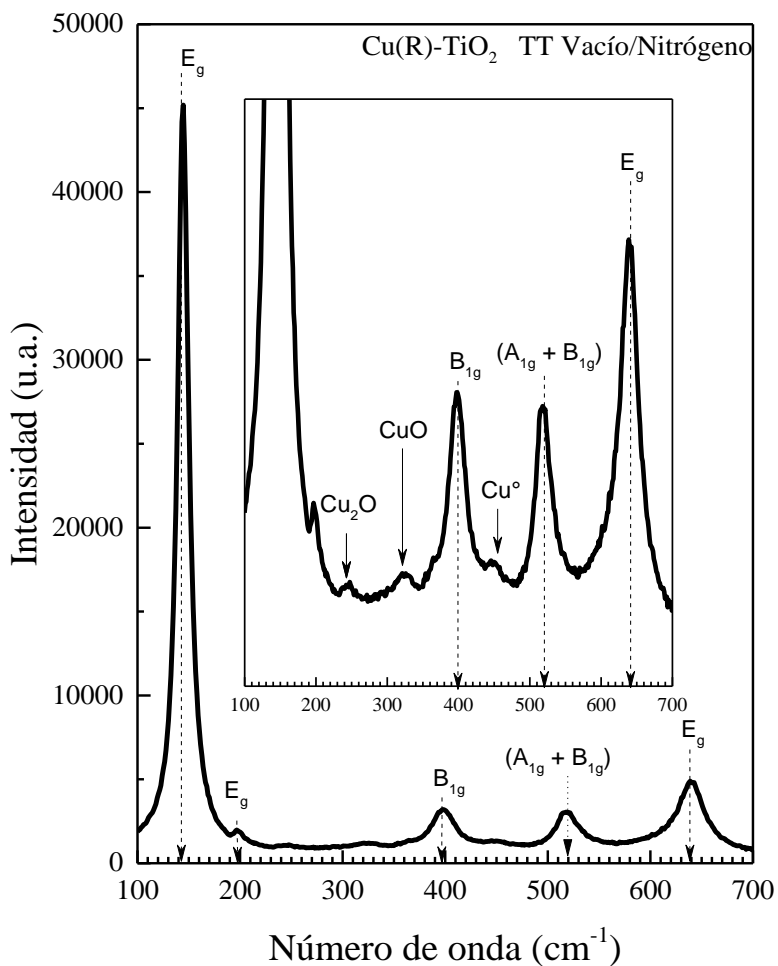


**Figura 3.4.** Espectros de absorción de los composites Cu-TiO<sub>2</sub> con 1.0 % de cobre con diferente atmósfera de tratamiento térmico.

### 3.5.2. Espectroscopía Raman de las películas con diferente atmósfera de tratamiento térmico.

En cuanto a la espectroscopia Raman (Figura 3.5), el espectro representativo de las muestras de Cu-TiO<sub>2</sub> con 1.0% de cobre y reductor tratadas en vacío y nitrógeno, señalan lo que ya se había observado con las películas de sol-gel inmersión-SILAR

(tratadas en aire), es decir, la presencia de los picos característicos de la fase anatasa y las señales de Cu y compuestos de cobre.

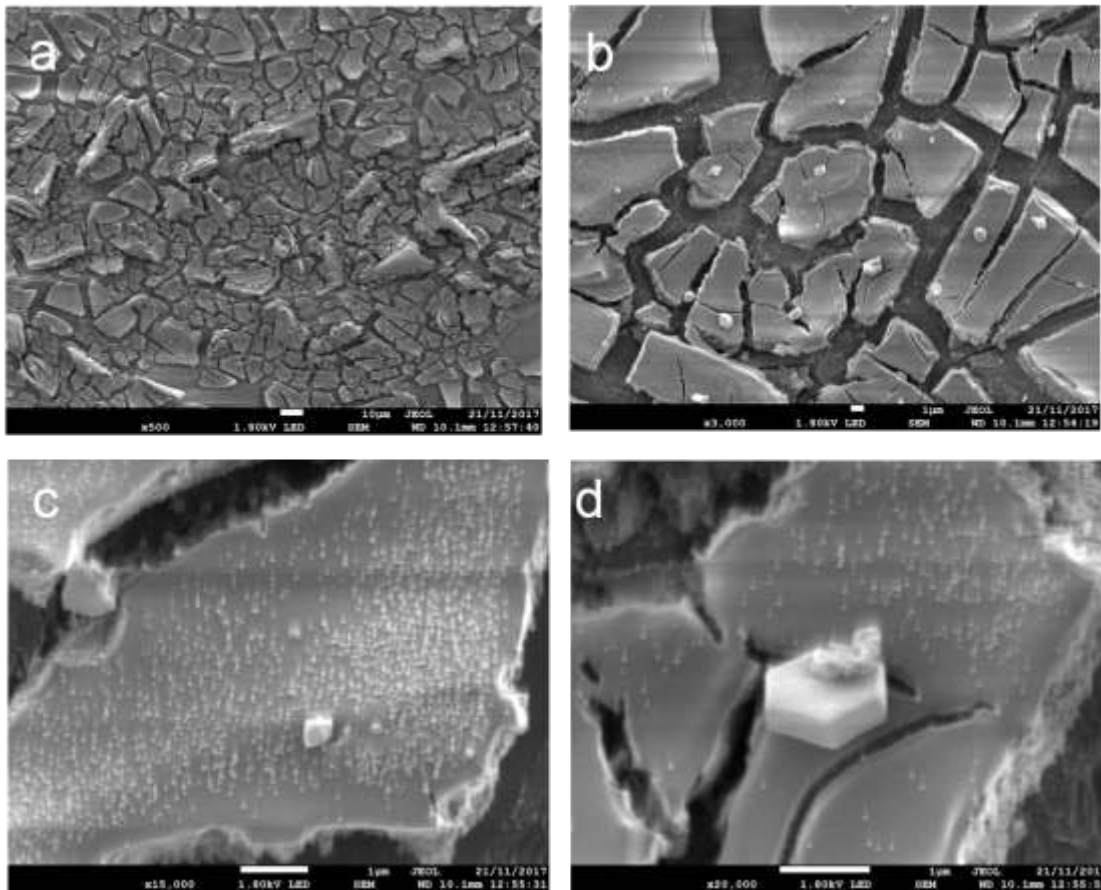


**Figura 3.5.** Espectro Raman representativo de las muestras diferente atmósfera de tratamiento térmico.

### 3.5.3. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de Rayos X de las películas con diferente atmósfera tratamiento térmico



La microscopía de electrónica de barrido del compuesto de Cu-TiO<sub>2</sub> con 1.0 % de cobre y con reductor tratado térmicamente en vacío se presenta en la Figura 3.6a, un acercamiento de la morfología de esta película lo exhibe en la Figura 3.6b en la que se notan las placas y los granos del compuesto. Un mayor acercamiento a las placas y los granos del compuesto se exhibe en Figura 3.6c en la que claramente se observan granos de diversos tamaños, algunos incluso exhiben un hábito hexagonal, Figura 3.6d.

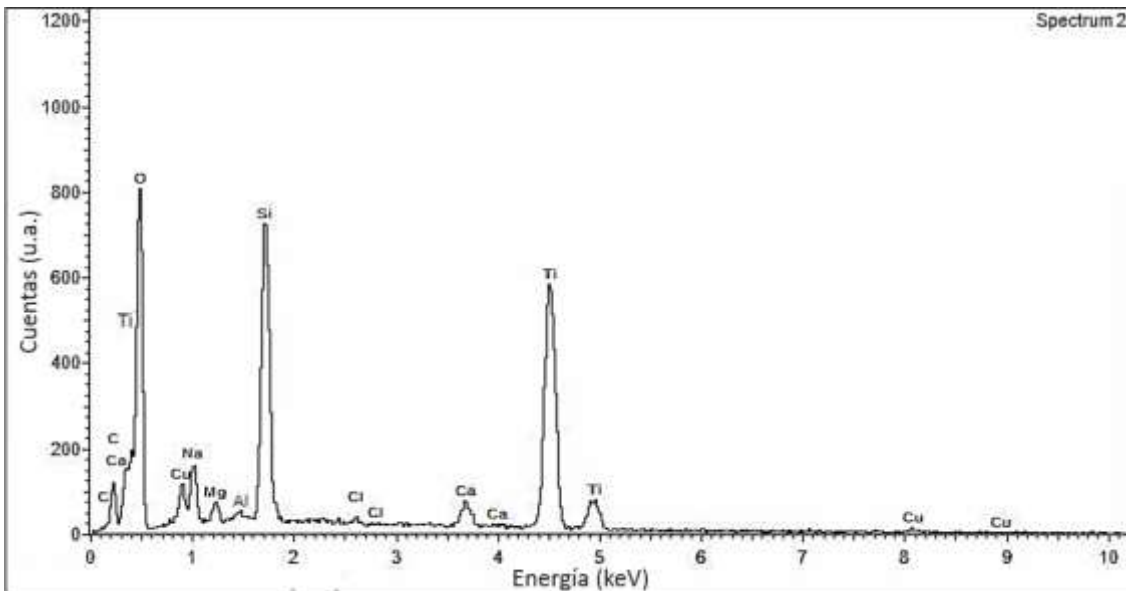


**Figura 3.6.** Micrografías del compuesto Cu-TiO<sub>2</sub> tratado a vacío.

El espectro EDS de este compuesto que se muestra en la Figura 3.7 indica que existe una mayor cantidad de carbono en comparación con las otras muestras esto se atribuye al tratamiento en vacío ya que al no haber flujo de aire, los productos de descomposición se quedaron en el medio y conforme pasaba el tratamiento térmico



se carbonizaron, en el espectro también se observan las líneas asociadas al  $\text{TiO}_2$  y del cobre. Además, se observa la presencia del Cl lo que nos indica que aún hay productos de descomposición del precursor de cobre.



**Figura 3.7.** Espectro EDS del compuesto  $\text{Cu-TiO}_2$  tratado térmicamente en vacío.

La Figura 3.8 corresponde a la micrografía del compuesto de  $\text{Cu-TiO}_2$  con reductor, crecida con 1.0 % de cobre y tratada térmicamente con flujo de N y la Figura 3.9 pertenece a su espectro EDS. Claramente se nota la disminución de la cantidad de los granos de Cu, esto indica que el flujo de nitrógeno ayudó a expulsar a los productos de reacción en la formación tanto del  $\text{TiO}_2$  y como del Cu.

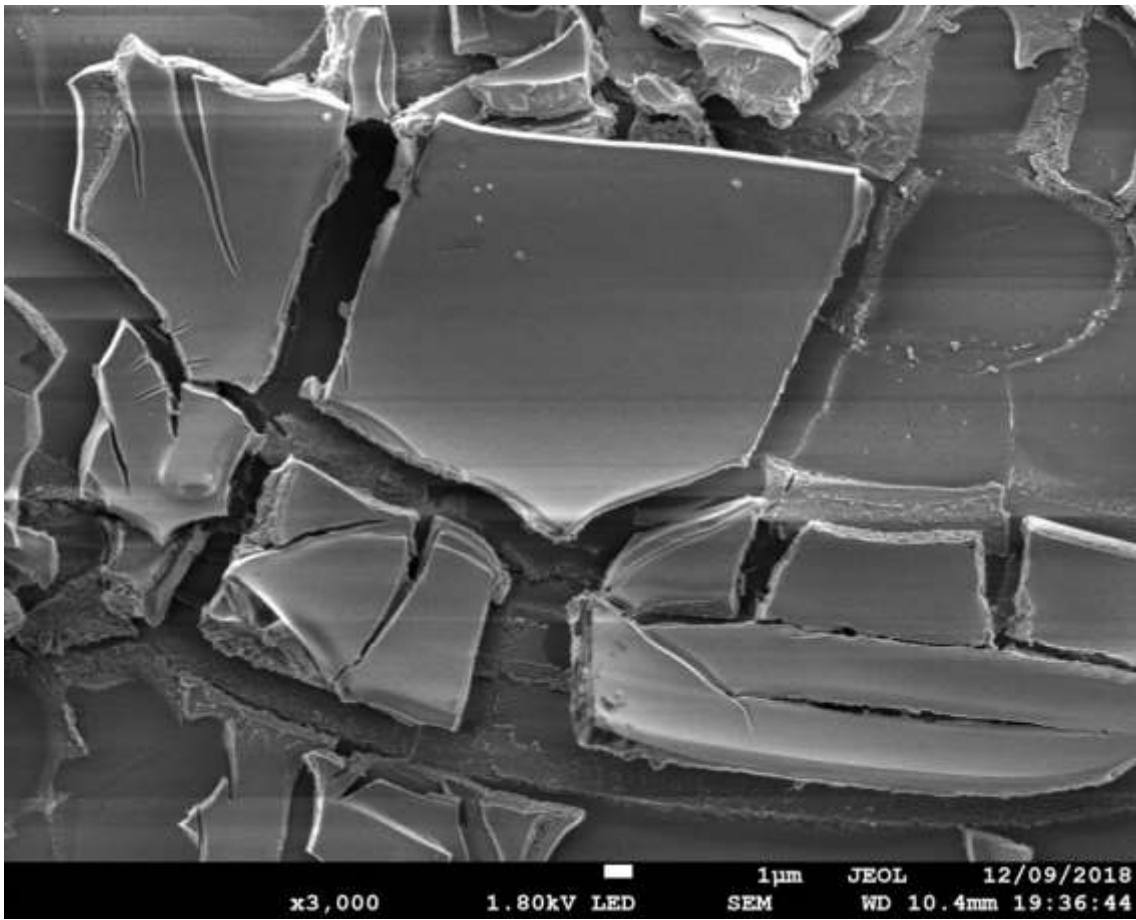


Figura 3.8. Micrografía del compuesto Cu-TiO<sub>2</sub> tratado térmicamente con flujo de nitrógeno.

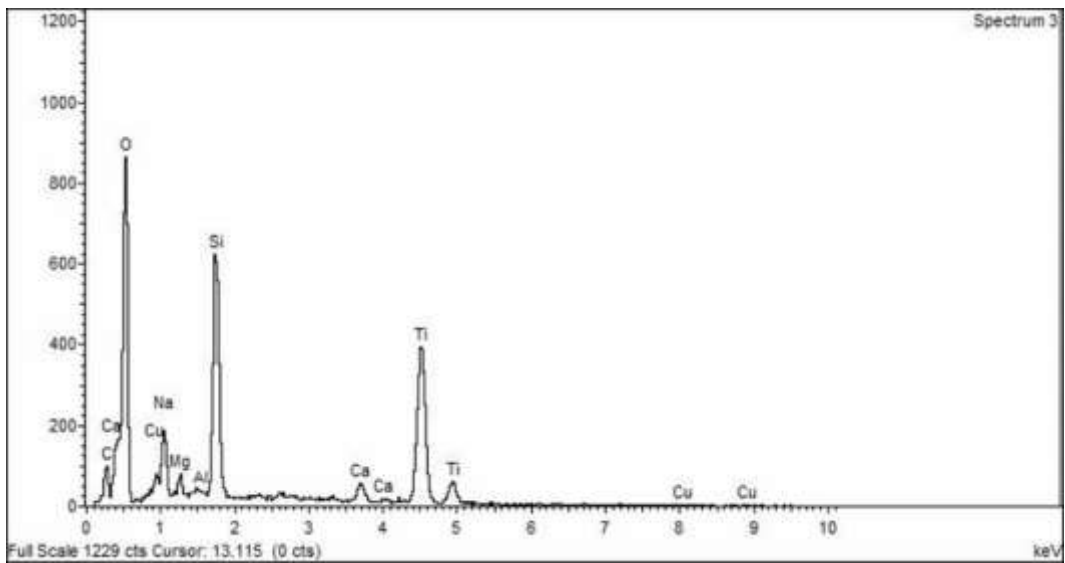


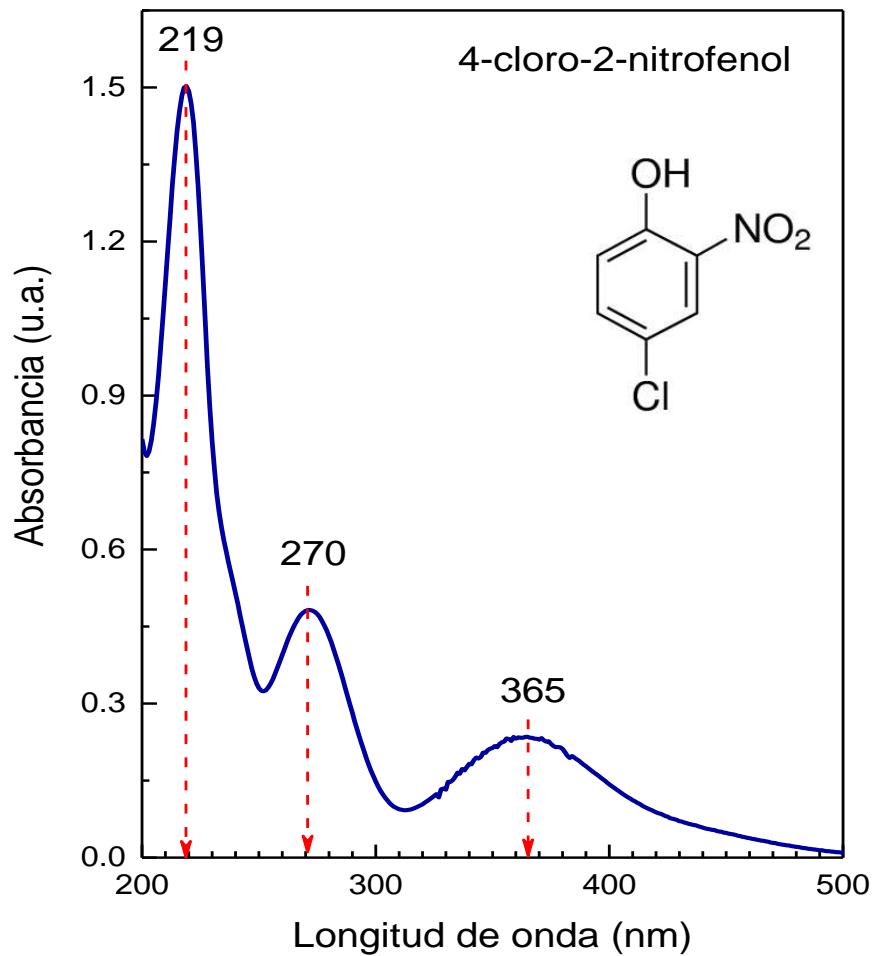
Figura 3.9. Espectro EDS del compuesto Cu-TiO<sub>2</sub> tratado térmicamente con flujo de nitrógeno.

## CAPÍTULO IV

### 4.1. Pruebas de fotodegradación del compuesto 4-cloro-2-nitrofenol con las películas de Cu-TiO<sub>2</sub>

#### 4.1.1. Preparación de la solución estándar del compuesto 4-cloro-2-nitrofenol

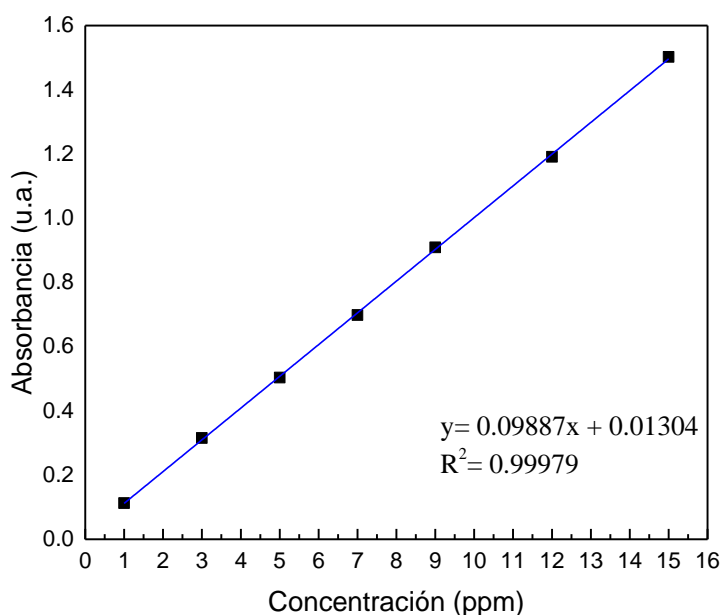
La evaluación de la actividad fotocatalítica de los compositos de Cu-TiO<sub>2</sub>, crecidos por el método de sol-gel inmersión y por la variante de sol-gel inmersión-SILAR, se basaron en la disminución de la concentración de una solución estándar de 4-cloro-2-nitrofenol (4C2NF). La concentración del contaminante se preparó de acuerdo a la Ley Federal de Derechos en Materia de Agua, artículo 278-B, indica que la concentración máxima permisible de la descarga de fenoles en medio acuoso es de 0.1 a 10 ppm [56]. Así que para las pruebas de degradación se prepararon soluciones de 15 ppm, pues al aumentar la concentración del contaminante y entrar en contacto con los compositos se puede verificar si éstos pueden degradar al 4C2NF. Para preparar la solución a 15 ppm se calculó la cantidad necesaria de 4-cloro-2-nitrofenol a utilizar y como el 4C2NF es parcialmente soluble en agua, se utilizó una mezcla de etanol-agua (80:20 %) [57] para obtener una concentración de 15 ppm. En la figura 4.0 se presenta el espectro característico del 4C2NF en el intervalo de 200-500 nm, con tres picos ubicados a 219, 270 y 365 nm, siendo el primero el más intenso.



**Figura 4.0.** Espectro de absorción del 4C2NF.

Para determinar la degradación obtenida con cada una de las muestras se obtuvo una curva de calibración mediante soluciones estándar de: 1, 3, 5, 7, 9, 12 y 15 ppm, las medidas se llevaron a cabo con el espectrofotómetro descrito en el capítulo II y en ellas se relacionó la intensidad del pico de absorbancia a 219 nm con la concentración. Este estudio se muestra en la Figura 4.1. Para trazar esta curva de calibración se utilizó la ley de Beer, en la que se observa que hay una relación lineal

entre la absorbancia y la concentración, por lo que una reducción en la intensidad de absorbancia indica una disminución en la concentración. Por lo anterior, las medidas de la intensidad del pico del espectro de absorción del 4C2NF en contacto con las películas compositas durante la fotocatalisis nos permite conocer la degradación del contaminante.

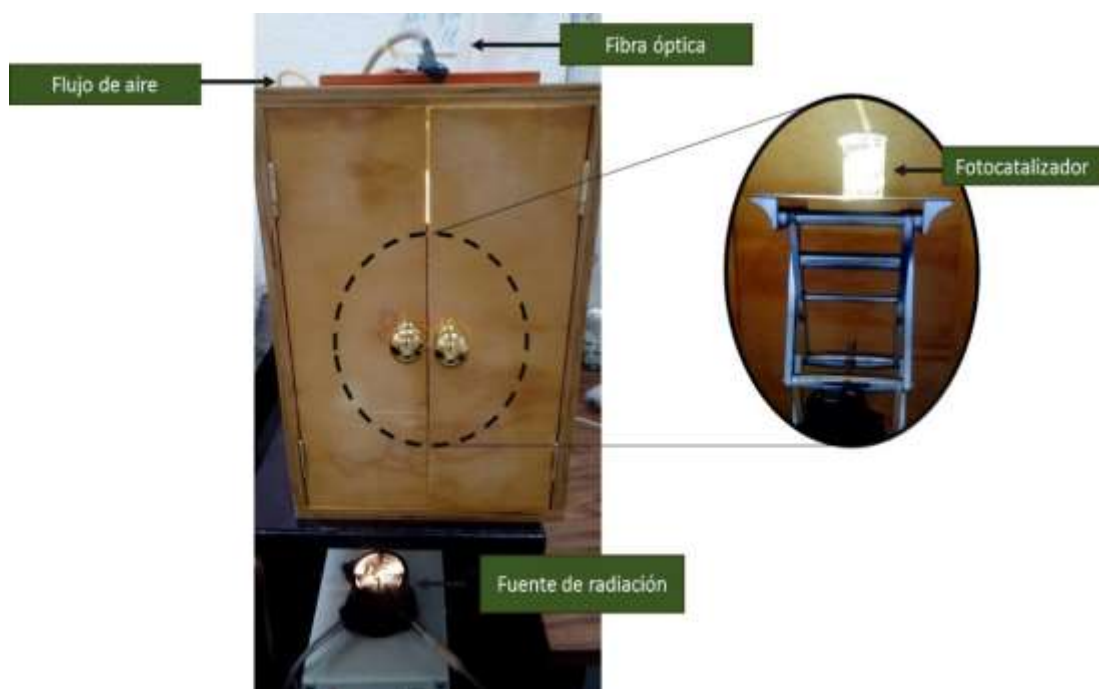


**Figura 4.1.** Curva de calibración del 4C2NF.

#### 4.1.1. Pruebas de degradación del 4-cloro-2-nitrofenol

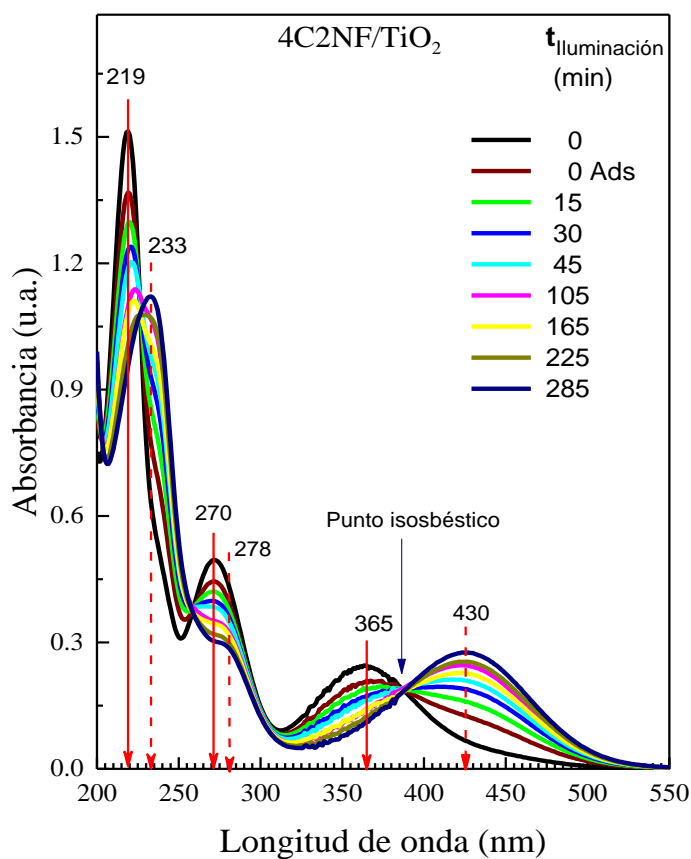
El sistema empleado para analizar la actividad fotocatalítica de los compositos con el 4C2NF en la región del visible se observa en la Figura 4.2, las pruebas se realizaron con una concentración de 15 ppm y un volumen de 15 mL. La evaluación de la actividad fotocatalítica de los compositos se llevó a cabo en un sistema cerrado (ver figura), la fuente de radiación (una lámpara de luz visible de tungsteno-halógeno de 150 Watts) que irradió al fotocatalizador con una potencia de  $28 \text{ mW} \cdot \text{cm}^2$ , se le

acopló una fibra óptica para irradiar al fotocatalizador en el rango de luz visible. Además se suministró oxígeno a la solución a través de una bomba para pecera con flujo constante de 0.3 L/min. Las películas de Cu-TiO<sub>2</sub> y de TiO<sub>2</sub> utilizadas en la fotodegradación tienen un tamaño de 2.5 cm x 1.0 cm, y se sumergieron en la solución de 4C2NF a intervalos de 15, 30, 45, 105, 165, 225 y 285 min, acumulativos, después de cada intervalo se midió la absorbancia de la solución y la intensidad del pico [57]. Para determinar la adsorción, se midió la absorbancia del 4C2NF después de 15 minutos de contacto entre las películas y el 4C2NF sin iluminar. La cinética de la degradación se determinó con el pico ubicado a 219 nm en los primeros 45 min ya que después de este tiempo el espectro inicialmente observado del 4C2NF desaparece y se transforma en otro. La señal a 219 nm se eligió para determinar la degradación ya que como se observará en las Figuras 4.3, 4.4 y 4.6 fue la señal en la cual se nota claramente una disminución en la intensidad de absorción mientras a que el pico ubicado en 270 nm se transforma en un hombro y la señal a 360 nm desaparece.



**Figura 4.2.** Reactor utilizado para las pruebas de degradación.

En la figura 4.3 se muestra el espectro de absorción del 4C2NF en contacto con la película de TiO<sub>2</sub>, en éste se nota que el compuesto se va degradando conforme transcurre el tiempo de iluminación, ya que el pico ubicado en 219 nm disminuye en intensidad, hasta aquí la degradación obtenida del TiO<sub>2</sub> es de 20.4 % para 45 min de iluminación. Además, se observa que el 4C2NF se transforma en otro compuesto ya que después del min 45 el pico en 219 nm desaparece y aparece un pico a 233 nm. El pico en 270 nm se transforma en un hombro aproximadamente en 278 nm y el pico en 365 nm desaparece y se forma uno nuevo en 430 nm.

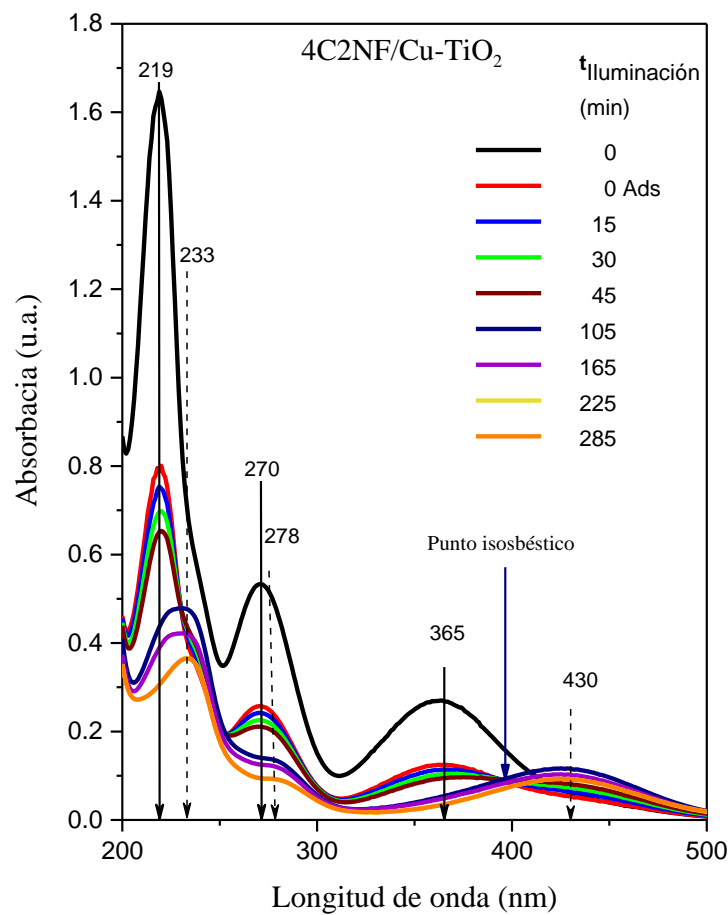


**Figura 4.3.** Espectro de absorción del 4C2NF en contacto con la película de TiO<sub>2</sub>.

Este comportamiento se relaciona con un grupo auxocromo (-OH) [58], que en presencia de un cromóforo hace que se desplace el pico a longitudes de onda mayores o menores y puede presentar un aumento o disminución en la intensidad de absorción. Además, ésto indica la formación de intermediarios en la degradación, y aproximadamente en 388 nm se observa un punto isosbético [59], en el que una especie absorbente X se transforma en otra especie absorbente Z, y a cierta longitud de onda ambas presentan la misma absorptividad. Es decir, durante las reacciones ocurridas en el proceso fotocatalítico existen dos especies principales. En la literatura se ha encontrado que el 4C2NF durante un proceso fotocatalítico genera compuestos intermediarios como el catecol (CTC) [60], la benzoquinona (BQ) [61], la hidroquinona (HQ) [62] y la hidroxihidroquinona (HHQ) [63], entre otros. Estos estudios muestran que los sustituyentes del fenol son reemplazados por  $\text{OH}^-$ , de modo que lo observado en la figura 4.3 confirma que el cromóforo presente en la muestra es un  $\text{OH}^-$ . A partir del análisis de absorción para identificar al nuevo compuesto que se forma, se encuentra que el catecol y la hidroxihidroquinona absorben a la misma longitud de onda ( $\lambda_{\text{max}}=274 \text{ nm}$ ). Sin embargo, se ha encontrado que el espectro de absorción de la hidroxihidroquinona presenta picos a 223, 293 y 429 nm [64] y al compararlos con los picos de la Figura 4.3 después del proceso fotocatalítico se puede inferir que el compuesto obtenido es hidroxihidroquinona, los pequeños cambios en la posición del pico observados con respecto a lo reportado se deben al disolvente el cual genera en el espectro de absorción un desplazamiento del pico de unos cuantos nanómetros.

En la Figura 4.4 se exhibe la absorbancia representativa de las muestras crecidas sin reductor, usando el composito Cu-TiO<sub>2</sub> con 1.0% de Cu. En esta gráfica se observa el mismo comportamiento presentado por el 4C2NF en contacto con el TiO<sub>2</sub>, es decir degradación para los primeros minutos de iluminación y transformación en hidroxihidroquinona. En este caso lo más relevante es la degradación del 4C2NF de hasta un 60.4% para la muestra crecida con 1.0% de cobre.



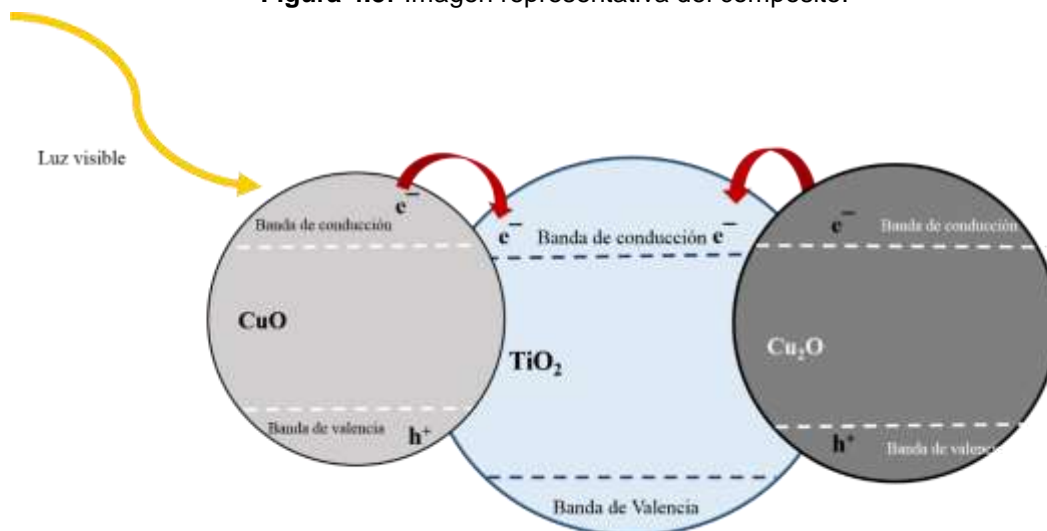


**Figura 4.4.** Absorbancia del 4C2NF en contacto con la película de Cu-TiO<sub>2</sub> con 1.0% sin reductor.

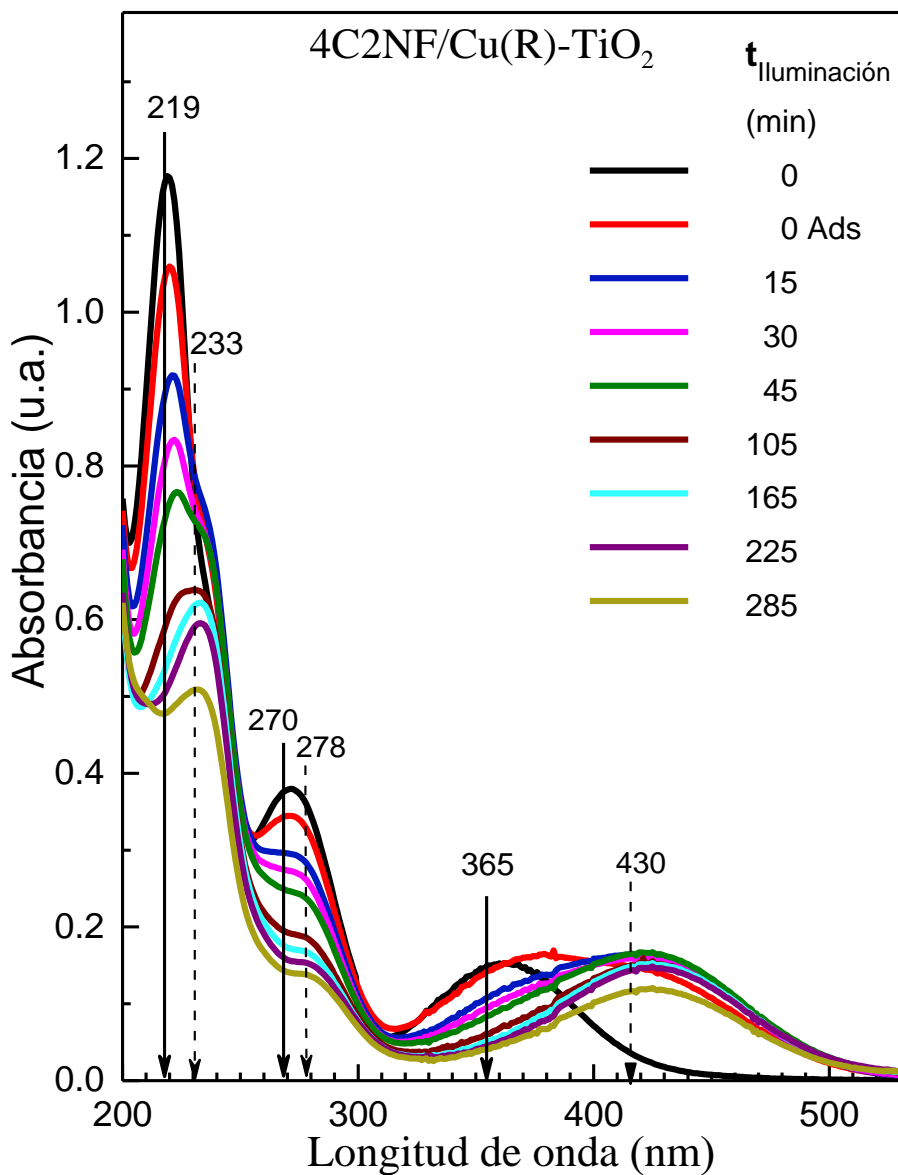
El comportamiento de la absorbancia del 4C2NF en contacto con la película de Cu-TiO<sub>2</sub> se puede explicar tomando en cuenta lo siguiente: la absorbancia óptica del compuesto (Cu-TiO<sub>2</sub> con 1.0% de Cu) ya que antes de utilizarlo en la fotocatalisis, presentó la más alta intensidad de absorción óptica, y la presencia de Cu<sub>2</sub>O y CuO (con E<sub>g</sub> de 1.17 y 1.3 eV [65]) semiconductores que absorben en el visible. Por lo que en el compuesto al absorber radiación de la fuente se generará una mayor densidad de portadores de carga, que al ser transferidos al TiO<sub>2</sub> en fase anatasa

llegan a la superficie del  $\text{TiO}_2$ , con alta densidad de sitios activos generando los radicales libres que degradan al 4C2NF (ver modelo representativo en la Figura 4.5.). Es decir, los compuestos de cobre han sensibilizado al  $\text{TiO}_2$ . El 4C2NF que se va degradando y posteriormente se transforma en hidroxihidroquinona.

**Figura 4.5.** Imagen representativa del compuesto.



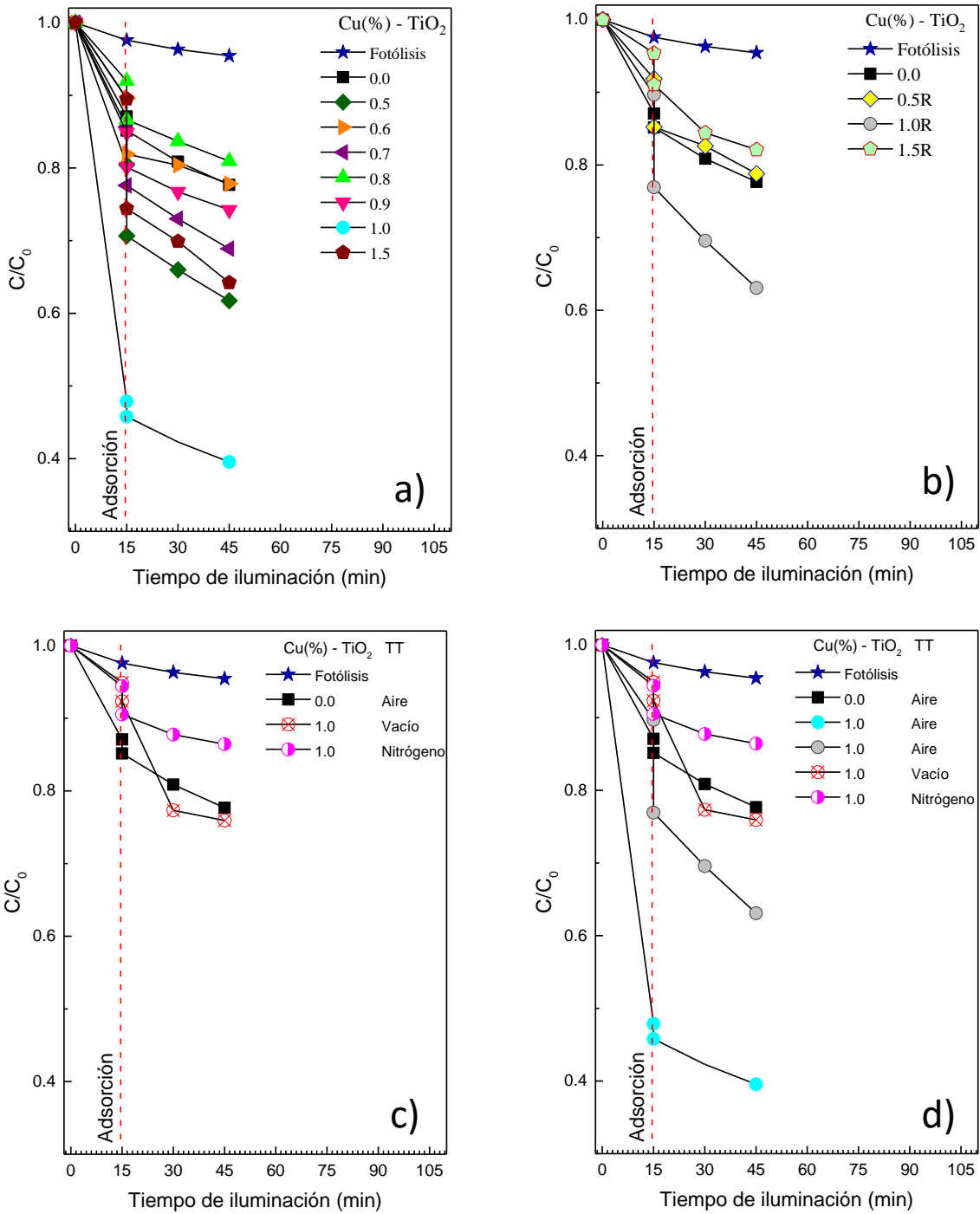
La Figura 4.6 presenta la evolución de la absorbancia del 4C2NF en contacto con el  $\text{Cu-TiO}_2$  con 1.0% de  $\text{Cu}$  y reductor. Este comportamiento es representativo tanto para las muestras crecidas con reductor al 0.5 y 1.5 % de  $\text{Cu}$  tratadas en aire, como para las muestras con 1.0 % de  $\text{Cu}$  tratadas en vacío y nitrógeno. En este caso se observa un comportamiento diferente del  $\text{TiO}_2$ , donde a partir de 15 min de iluminación el 4C2NF se transforma en hidroxihidroquinona. Como en este caso no se observa punto isobéptico se infiere que solo está presente la hidroxihidroquinona la cual a partir de 30 min de iluminación se va degradando conforme transcurre el tiempo. Como en este caso la absorción es baja, se sólo se desprenden los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NO}_2^-$  para ser sustituidos por iones hidroxilo y formar la hidroxihidroquinona.



**Figura 4.6.** Espectro de absorbancia del 4C2NF en contacto con la película de Cu-TiO<sub>2</sub> crecida con NaBH<sub>4</sub> y 1.0% de Cu (representativa de la muestras crecidas con reductor y de las tratadas en atmósfera de vacío y nitrógeno).

---

De los resultados hasta aquí presentados se observa que la degradación está influenciada por la presencia de los óxidos de cobre en contacto con el  $\text{TiO}_2$ . La Figura 4.7a muestra la evolución de  $C/C_0$  del 4C2NF en función del tiempo de iluminación en contacto con la película de  $\text{TiO}_2$  y los compositos de  $\text{Cu-TiO}_2$  crecidos sin reductor y tratado en aire, también se presentan los resultados de fotólisis y de la adsorción del 4C2NF en las películas. Se presenta la degradación hasta 45 min de iluminación debido a que para tiempos mayores se forma la hidroxihidroquinona. La Figura 4.7b corresponde a los compositos  $\text{Cu-TiO}_2$  crecidos con reductor y tratados en aire, la Figura 4.7c corresponde a los compositos de  $\text{Cu-TiO}_2$  a los cuales se les varió la atmósfera de tratamiento térmico (TT) y en la Figura 4.7d se presenta la comparación de los compositos  $\text{Cu-TiO}_2$  crecidos con 1.0 % de cobre (con y sin reductor) a diferentes atmósferas de tratamiento térmico. Como se puede observar en la Figura 4.7a y la Figura 4.7d la muestra crecida con 1.0% de cobre y tratada térmicamente con aire fue la muestra que más degradó al 4C2NF, la degradación obtenida por esta muestra fue de un 60.4%, la cual es mayor comparada con otros trabajos en los que se utilizaron nitrofenoles y clorofenoles y cuya degradación fue del 50% [64,66].



**Figura 4.7.** Evolución de  $C/C_0$  del 4C2NF en contacto con las películas de  $TiO_2$  y de  $Cu-TiO_2$  tratadas térmicamente (TT): 4.7a Variando la concentración de  $Cu$ , sin reductor y en aire, 4.7b Variando la concentración de  $Cu$ , con reductor y en aire, 4.7c Crecidas con 1% de  $Cu$  con reductor, en vacío y nitrógeno y 4.7d Crecidas con 1% de  $Cu$  con y sin reductor a diferentes atmósferas de tratamiento. En la tabla 4.0 se presentan los porcentajes de degradación del 4C2NF en contacto

con las películas de TiO<sub>2</sub> y los compositos Cu-TiO<sub>2</sub> tratados fotocatalíticamente hasta 45 min de iluminación, se nota que en la mayoría de los casos el Cu añadido e incorporado en forma de óxidos de cobre mejoró las propiedades fotocatalíticas de degradación del TiO<sub>2</sub> bajo irradiación con luz visible, siendo la más alta la del composito crecido con 1.0 % sin reductor y tratado en aire. Por difracción de rayos X se observó que la especie dominante en dicho composito es el CuO, como se puede ver en el apéndice, lo anterior aunado a los resultados de Raman y absorción confirman la presencia de óxidos de cobre en este material y explican el mayor porcentaje de degradación. Ya que como se señaló en la página 68 este composito presentó la más elevada intensidad de absorción en la región del visible por lo que al ser iluminado con luz visible en la fotocatalisis, los óxidos de cobre generan mayor densidad de portadores de carga que son suministrados al TiO<sub>2</sub>, el cual debido a su mayor área superficial (mostrado en el SEM) tiene más sitios activos para la generación de radicales superóxido e hidroxilo para disociar al 4C2NF.

**Tabla 4.0.** Porcentajes de degradación del TiO<sub>2</sub> y de los compositos Cu-TiO<sub>2</sub>.

Cu(%)-TiO <sub>2</sub>	Tratamiento térmico	Porcentaje de degradación (%)
<b>0.0</b>	Aire	22.30
<b>0.5</b>	Aire	38.26
<b>0.6</b>	Aire	22.17
<b>0.7</b>	Aire	31.12
<b>0.8</b>	Aire	19.06
<b>0.9</b>	Aire	25.77
<b>1.0</b>	Aire	60.45

---


<b>1.5</b>	Aire	35.78
<b>0.5R</b>	Aire	21.19
<b>1.0R</b>	Aire	36.91
<b>1.5R</b>	Aire	17.91
<b>1.0R</b>	Vacío	24.07
<b>1.0R</b>	Nitrógeno	13.57

## CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:

- Mediante los métodos de sol-gel inmersión y sol-gel inmersión-SILAR, se obtuvieron composites de  $\text{CuO-TiO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ,  $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$  y  $\text{Cu-TiO}_2$ .
- El análisis de absorción óptica indica que el Cu y los compuestos  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{Cu}_x\text{O}$  sensibilizaron al  $\text{TiO}_2$ , ya que generan una mayor intensidad de absorción en los composites.
- Mediante espectroscopia Raman se observaron los modos normales de vibración del  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa y se confirma la presencia del Cu y los compuestos  $\text{CuO}$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Los composites crecidos con reductor mostraron por Raman una mayor cantidad de Cu en estado metálico.
- La morfología observada indica una elevada área superficial.
- Los espectros EDS confirman la presencia de O y Ti del  $\text{TiO}_2$ , así como del Cu.
- La fotocatalisis del 4C2NF en contacto con las películas de  $\text{TiO}_2$  y compositas, crecidas por sol-gel inmersión, muestran que a partir de 45 min de iluminación el organoclorado se transforma en una nueva especie asociada a la hidroxihidroquinona (HHQ), la cual después de este tiempo continúa degradándose.
- Para los composites con reductor la transformación del 4C2NF en HHQ inicia a los 15 min y posteriormente se va degradando.
- El composite  $\text{Cu-TiO}_2$  sin reductor y con 1.0 % de Cu la cual presentó la más alta degradación, un 60.4 %, asociada a la elevada absorción de radiación y a la presencia de compuestos de Cu que genera una mayor densidad de



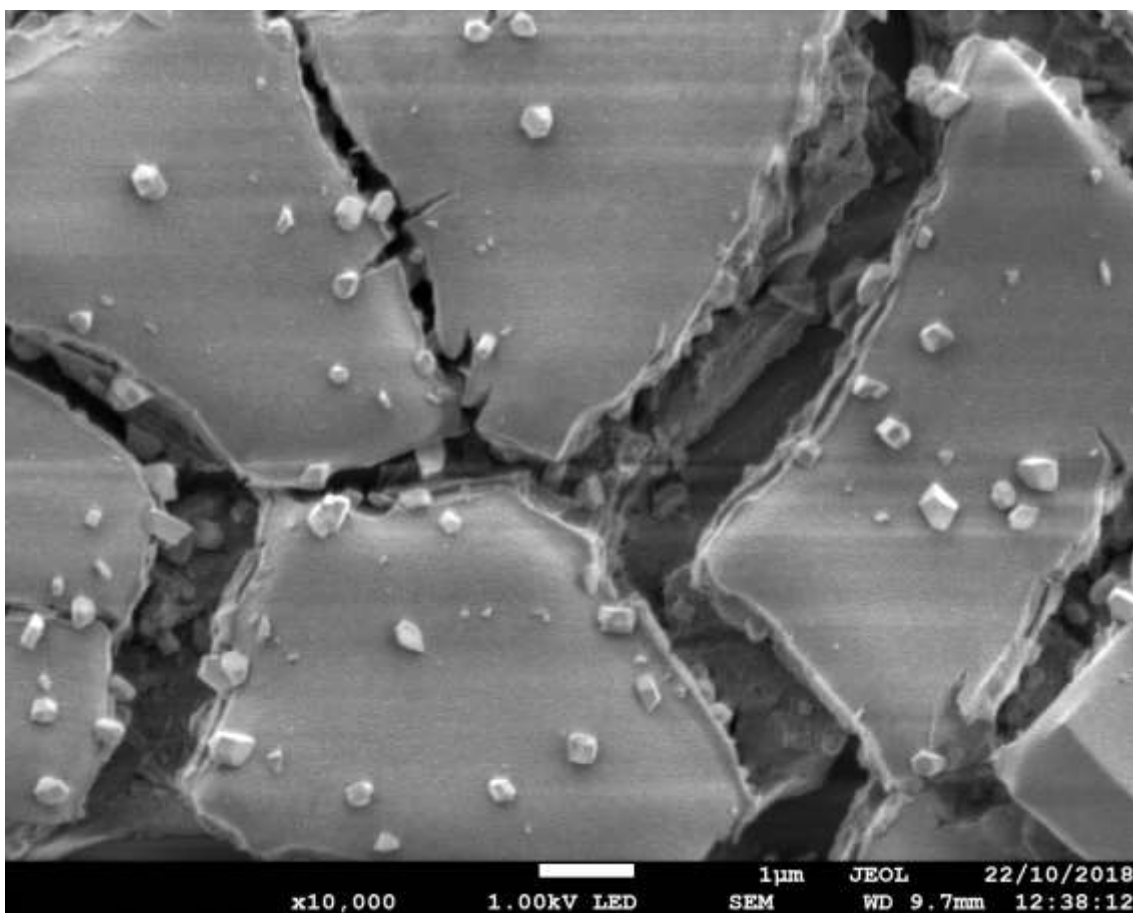


---

portadores de carga haciendo que sea más efectiva la fotocatalisis del 4C2NF.

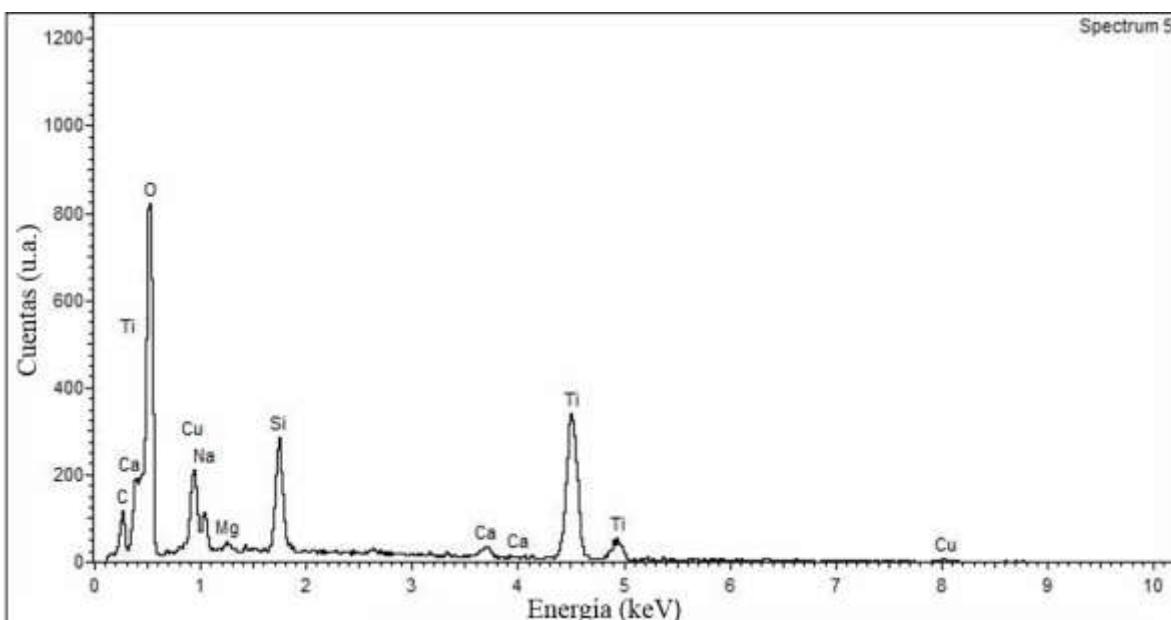
## APÉNDICE

A partir de los resultados mostrados donde la película que degradó más al 4C2NF fue el compuesto Cu-TiO<sub>2</sub> con 1.0% de Cu sin reductor, se presenta en la Figura A1 la micrografía de la película después de haber sido utilizada en la degradación del 4C2NF. En la imagen se observan tanto las placas del TiO<sub>2</sub> como los granos de compuestos de Cu (sobre las placas y en el fondo de la película) tal y como se habían visto antes de ser utilizado en la fotocatalisis, es decir, la morfología del compuesto no es modificada por su uso en la fotodegradación.



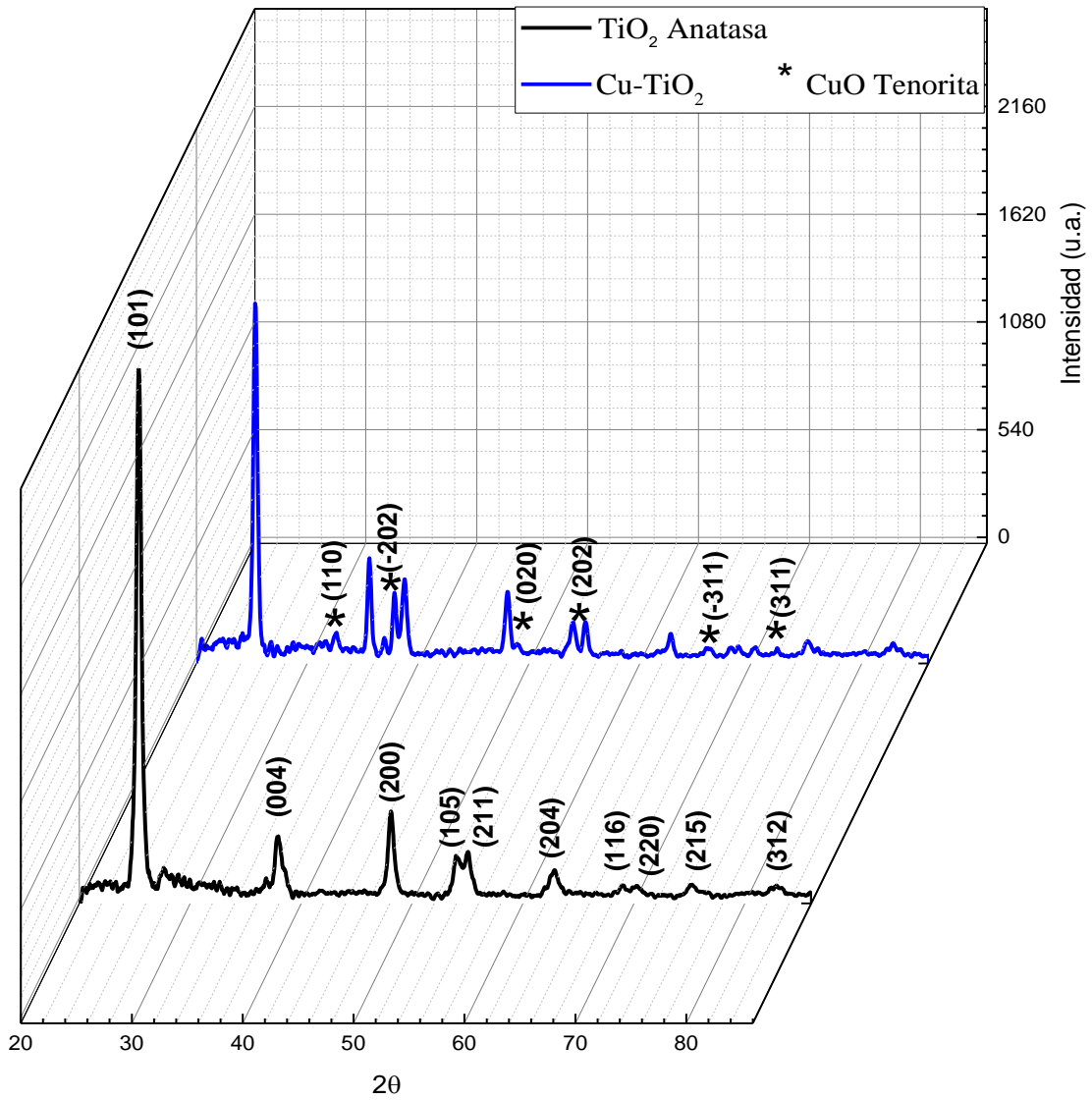
**Figura A1.** Micrografía de la película Cu-TiO<sub>2</sub> crecido con 1% de Cu en aire después de la fotocatalisis del 4C2NF.

En la Figura A2 se presenta el espectro de energía dispersada de la película del compuesto Cu-TiO<sub>2</sub> después de haber sido utilizada en la fotocatalisis del 4C2NF. El espectro exhibe tanto los picos del sustrato como los picos asociados al Ti y al Cu. No se observan señales distintas a las mostradas en el compuesto antes de ser utilizado en la fotocatalisis, se ve que el contaminante no se depositó o adhirió a la película, ya que no se observa aumento en la intensidad del C, y O, ni aparecen las líneas del N y Cl que forman parte del 4C2NF. Esto significa que el compuesto es idóneo para el proceso de degradación.



**Figura A2.** Espectro de EDS de la película Cu-TiO<sub>2</sub> crecido con 1.0% de Cu en aire, después de ser utilizado en la fotocatalisis del 4C2NF.

Como un análisis complementario para reforzar las caracterizaciones mostradas en los capítulos 2 y 3, en la Figura A3 se presenta el patrón de difracción del compuesto de Cu-TiO<sub>2</sub> con 1.0% de Cu tratado en aire. En el difractograma son muy claros y definidos los planos cristalográficos de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> analizada con la ficha PDF 01-083-2243. Además se observa que el óxido de cobre presente en el compuesto es el óxido cúprico (CuO) conocido como mineral de tenorita como indica la ficha PDF 00-005-0661.



**Figura A3.** Difractograma de la película  $\text{Cu-TiO}_2$  crecido con 1.0% de Cu en aire.

En la siguiente tabla se presentan los % atómicos de Cu determinados a través de la espectroscopía de energía dispersada de rayos X y en la que se observa el efecto de variar la concentración nominal del  $\text{CuCl}_2$  durante la síntesis de los composites con y sin reductor.

**Tabla A0.** Porcentajes atómicos de Cu en los composites con y sin reductor tratados térmicamente en aire.

<b>Cu(%)-TiO<sub>2</sub></b>	<b>Reductor</b>	<b>Cu (% atómico)</b>
<b>0.5</b>	Sin	1.27
	Con	1.53
<b>1.0</b>	Sin	3.14
	Con	3.30
<b>1.5</b>	Sin	3.76
	Con	4.53

## REFERENCIAS

- [1] R. Castañeda, S. León, E. Robles, E. Záyago, "Review of nanotechnology value chain for water treatment applications in Mexico", *Resource-Efficient Technologies*, 3, (2017) ,1–11.
- [2] A. Kumar, H- Mohan, "Removal of methylene blue and phenol onto prepared activated carbon from Fox nutshell by chemical activation in batch and fixed-bed column", *Journal of Cleaner Production*, 137, (2016), 1246-1259.
- [3] J. Young, U. Platt, "Advanced Environmental Monitoring", Springer, Chapter 21 (2008), 271–281.
- [4] H. Shon, S. Phuntsho, S. Vigneswaran, "Effect of photocatalysis on the membrane hybrid system for wastewater treatment", *Desalination*, 225, (2008) 235–248.
- [5] Nieto, F., Sánchez, E., Gracia, J., Silva-R. y. A. Rodríguez, Photodecomposition of methylene blue by amorphous TiO<sub>2</sub> CdS and TiO<sub>2</sub>-CdS films., *Revista Mexicana de Fisica*, 53, (2007),7-10.
- [6] N. Singhal, U. Kumar, "Noble metal modified TiO<sub>2</sub>: selective photoreduction of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons", *Molecular Catalysis*, 439, (2017), 91-99.
- [7] P. Pongwan, K. Wetchakun, S. Phanichphant, N. Wetchakun, "Enhancement of visible-light photocatalytic activity of Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles", *Research on Chemical Intermediates*, 42, (2015), 2815–2830.
- [8] R. Nankya, K. Nam, "Sol–Gel Synthesis and Characterization of Cu–TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with Enhanced Optical and Photocatalytic Properties", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16, (2016), 11631-11634.
- [9] B. Xin, P. Wang, D. Ding, J. Liu, Z. Ren, H. Fu, "Effect of surface species on Cu-TiO<sub>2</sub> photocatalytic activity", *Applied Surface Science*, 254, (2008), 2569–2574.

- 
- [10] J. Peña, M. Jiménez, R. Rodríguez, "Revisión del Método de Sintetización por Sol-Gel", CIMAV, (2011), 4 , 1-17.
- [11] A. Jayendran and R. Jayendran, "Englisch für Elektroniker". Wiesbaden: Vieweg Teubner, Verlag, (1996), pp 1-10.
- [12] A. Hernández and I. Medina, "Photocatalytic Semiconductors", (2015),pp 14-18.
- [13] S. Pizzini, "Physical Chemistry of Semiconductor Materials and Processes", JohnWiley & Sons, Ltd Registered, (2015),pp 13-14.
- [14] C. E. Stanton, S. T. Nguyen, J. M. Kesselman, P. E. Laibinis, and N. S. Lewis, "Semiconductors," Encyclopedia Inorganic. Chemistry, (2006), pp. 1–16.
- [15] P. H. Gurdal, Zafer Raphael ,T. Haftka, "Desing and Optimization of Laminated Composite Materials", JohnWiley & Sons, Ltd Registered, (1999), pp 4-7.
- [16] D. Aleksendrić and P. Carlone, "Introduction to composite materials", (2015), pp 2-7.
- [17] M. Bower, "Composite materials constituents and fabrication techniques", Springer (2000), pp 1-3.
- [18] B. Tryba, J. Orlikowski, R. J. Wróbel, J. Przepiórski, and A. W. Morawski, "Preparation and Characterization of Rutile-Type TiO<sub>2</sub> Doped with Cu", Journal of Materials Engineering and Performance, vol. 24, no. 3 , (2015), pp. 1243–1252.
- [19] B. Xin, P. Wang, D. Ding, J. Liu, Z. Ren, and H. Fu, "Effect of surface species on Cu-TiO<sub>2</sub> photocatalytic activity", Applied Surface Science., vol. 254, no. 9, (2008), pp. 2569–2574.
- [20] P. Pongwan, K. Wetchakun, S. Phanichphant, and N. Wetchakun, "Enhancement of visible-light photocatalytic activity of Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles", Research on Chemical Intermediates, vol. 42, no. 4, (2016),

- 
- pp. 2815–2830.
- [21] J. Schneider et al., "Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials", *Chemistry revision.*, vol. 114, no. 19, (2014), pp. 9919–9986.
- [22] G. F. Riedel, "Copper Production and Usage", *Chemistry of Copper, Ecotoxicology*, (2008), pp. 778–783.
- [23] J. Li, J. W. Mayer, and E. G. Colgan, "Oxidation and protection in copper and copper alloy thin films," *Journal Applied. Physics.*, vol. 70, no. 5, (1991), pp. 2820–2827.
- [24] B. Babukutty, F. Parakkal, and S. S. Nair, "Optical band gap analysis of chemically synthesized Copper nanoparticles", *Journal of the American Chemical Society* vol. 7, no. 3, (2015) pp. 1544–1547.
- [25] A. S. Zoolfakar, R. A. Rani, A. J. Morfa, A. P. O'Mullane, and K. Kalantar-zadeh, "Nanostructured copper oxide semiconductors: a perspective on materials, synthesis methods and applications," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 2, no. 27, (2014), pp. 5247–5270.
- [26] S. Sakka, "Handbook of Sol-Gel Science and Technology", *Processing, Characterization and Applications*, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 16, (2005), pp. 6135–6135.
- [27] A. C. Pierre, "Introduction to Sol-Gel Processing", First edition , Springer Science+Business Media New York, (1998), pp1-8.
- [28] L. L. Hench and J. K. West, "The Sol-Gel Process", *Chemical Revision.*, vol. 90, no. 1, (1990), pp. 33–72,.
- [29] T. Schneller and R. Waser, "Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films", Springer Wien Heidelberg New York Dordrecht London (2013), pp 230-240.
- [30] H. Parikh and M. R. De Guire, "Recent progress in the synthesis of oxide films



- from liquid solutions,” *Journal of the American Ceramic Society. Japan*, vol. 117, no. 1363, (2009), pp. 228–235.
- [31] Y. Deng and R. Zhao, “Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment,” *Current Pollution Reports*, vol. 1, no. 3, (2015), pp. 167–176.
- [32] S. Briefs and I. N. Molecular, "Novel Catalysts in Advanced Oxidation of Organic Pollutants", *Springer Briefs in Molecular Science*, (2016), pp 33-47 .
- [33] M. Sievers and C. Gmbh, "Advanced Oxidation Processes", *BM Almaden Research Center*, (2011), pp. 337-342.
- [34] U. Stuttgart, “The in vivo construction of 4-chloro-2-nitrophenol assimilatory bacteria,” *Archives of Microbiology*, vol. 150, (1988), pp. 171–177.
- [35] A. Verma, H. Kaur, and D. Dixit, “Photocatalytic, sonolytic and sonophotocatalytic degradation of 4-chloro-2-nitro phenol,” *Archives of Microbiology Prot.*, vol. 39, no. 2, (2013), pp. 17–28
- [36] P. K. Arora and R. K. Jain, “Biotransformation of 4-chloro-2-nitrophenol into 5-chloro-2-methylbenzoxazole by a marine *Bacillus* sp. strain MW-1,” *Biodegradation*, vol. 23, no. 2, (2012), pp. 325–331.
- [37] S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, and R. K. Mishra, "Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization", vol. 2. (2017), pp 55-61.
- [38] L. D. S. Yadav, "Organic Spectroscopy". Dordrecht: Springer Netherlands, (2005), pp 7-20.
- [39] T. Owen, "Fundamentos de la espectroscopía UV-visible moderna": Conceptos básicos. Agilent Technologies 2000, (2000), pp. 3-30.
- [40] K. Nakamoto, “IR and Raman,” vol. 136, (2015), pp. 373–426
- [41] I. Mukerji, "Resonance Raman Spectroscopy", *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, (2011), pp. 1-15.

- 
- [42] H. E. Van Wart and H. A. Scheraga, "Raman and resonance raman spectroscopy," *Methods Enzymol.*, vol. 49, no. 28, pp. 67–149, (1978), pp 27-34.
- [43] A. V. Girão, G. Caputo, and M. C. Ferro, "Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS)," *Comprehensive Analytical Chemistry.*, vol. 75, (2017), pp. 153–168.
- [44] D. Newbury et al. "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York Boston, Dordrecht,(2013), pp. 297-303.
- [45] M. Abd Mutalib, M. A. Rahman, M. H. D. Othman, A. F. Ismail, and J. Jaafar, "Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy". Elsevier B.V, (2017), pp. 161-167.
- [46] M, Ojeda, "Efecto del tiempo de depósito de CdS sobre TiO<sub>2</sub> para fotodegradar azul de metileno con luz visible". (Tesis de licenciatura). Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, (2009).
- [47] M.E. Hernández-Torres, M.T. Ojeda-Carrera, M. Sánchez-Cantú, N.R. Silva-González, J.M. Gracia-Jiménez, "CdS/TiO<sub>2</sub> composite films for methylene blue photodecomposition under visible light irradiation and non-photocorrosion of cadmium sulfide", *Chemical. Papers.* 68 (2014), pp 1257–1264.
- [48] C. Malerba, F. Biccari, C. Leonor Azanza Ricardo, M. D’Incau, P. Scardi, A. Mittiga, "Absorption coefficient of bulk and thin film Cu<sub>2</sub>O", *Solar Energy Materials and Solar Cells*95 (2011), pp 2848–2854.
- [49] N. Ly, T. Hoang, T. Ngo, V. Nguyen, D. Tran, H. Do, D. Vu, X. Nguyen, T. Dao, Q. Le, M. Nguyen, V. Le, "TiO<sub>2</sub> nanocrystal incorporated with CuO and its optical properties", *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* ,3 (2012), pp 2-6.
- [50] B.-R. Chen, V.-H. Nguyen, J.C.S. Wu, R. Martin, K. Kočí, "Production of

- renewable fuels by the photohydrogenation of CO<sub>2</sub> effect of the Cu species loaded onto TiO<sub>2</sub> photocatalysts”, *The Journal of Physical Chemistry*. 18 (2016), pp 4942–4951.
- [51] V.S. Levitskii, V.I. Shapovalov, A.E. Komlev, A. V. Zav’yalov, V. V. Vit’ko, A.A. Komlev, E.S. Shutova, “Raman spectroscopy of copper oxide films deposited by reactive magnetron sputtering”, *Technical Physics. Lett.* 41 (2015), pp 1094–1096.
- [52] D. Peebles, J.. Wieting, “Raman and infrared studies of cupric oxide”, *Bulletin of Materials Science* 14 (1991), pp 539–543.
- [53] Q. Zhang, Z. Yang, B. Ding, X. Lan, Y. Guo, “Preparation of copper nanoparticles by chemical reduction method using potassium borohydride”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 20 (2010), pp 240–244.
- [54] T. Dang, T. Le, E. Fribourg, M. Dang, “Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method”, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2 (2011), pp 117-123.
- [55] M. Muniz-Miranda, C. Gellini, E. Giorgetti, "Surface-Enhanced Raman Scattering from Copper Nanoparticles Obtained by Laser Ablation", *The Journal of Physical Chemistry*, 115, (2011), pp 5021–5027.
- [56] Comisión Nacional del Agua, *Ley Federal de Derechos en Materia de Agua*. Diario Oficial de la Federación. (1998).
- [57] Reyes, M., Hernández M. Gracia, "Fotodegradación de cloronitrofenol mediante compositos de TiO<sub>2</sub>-CdS", (Tesis de licenciatura). Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, (2010).
- [58] L. Hernández, y C. González, "Introducción al análisis instrumental". 1st ed. Barcelona: Ariel. S, A, (2002). p.57.
- [59] E. Olsen, “Métodos ópticos de análisis”. Barcelona: Reverté. S, A, (1990),

p.73.

- [60] P. Arora, A. Srivastava, and V. P. Singh, "Bacterial degradation of nitrophenols and their derivatives," *Journal of Hazardous Materials.*, vol. 266, (2014), pp. 42–59.
- [61] J. Zhou et al., "Transformations of chloro and nitro groups during the peroxymonosulfate-based oxidation of 4-chloro-2-nitrophenol," *Chemosphere*, vol. 134, no. 2, (2015). pp. 446–451.
- [62] S. Burkholderia, "Biochemical and Molecular Analysis of the 2-chloro-4-nitrophenol, *Microbial Cell Factories*, (2014), pp 77-144.
- [63] M. Stoyanova, S. Christoskova, and M. Georgieva, "Mixed Ni-Mn-oxide systems as catalysts for complete oxidation: Part II. Kinetic study of liquid-phase oxidation of phenol," *Applied Catalysis.*, vol. 249, no. 2, (2003), pp. 295–302.
- [64] W. Reichenbecher, B. Philipp, M. Suter, and B. Schink, "Hydroxyhydroquinone reductase, the initial enzyme involved in the degradation of hydroxyhydroquinone (1,2,4-trihydroxybenzene) by *Desulfovibrio inopinatus*," *Archives of Microbiology*, vol. 173, no. 3, (2000), pp. 206–212.
- [65] E. Palik, "Handbook of optical constants of solids", Orlando: Academic Press, (1998).
- [66] A. Hameed, M. Aslam, I. Ismail and N. Salah, "Sunlight induced formation of surface  $\text{Bi}_2\text{O}_4\text{-x-Bi}_2\text{O}_3$  nanocomposite during the photocatalytic mineralization of 2-chloro and 2-nitrophenol", *Applied Catalysis B: Environmental* vol. 163 (2015), pp 444–45.

