

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



**"EFECTO DEL PRASEODIMIO SOBRE LAS PROPIEDADES  
ESTRUCTURALES Y MORFOLÓGICAS DEL DIÓXIDO DE TITANIO"**

**T E S I S**

Para obtener el grado de:  
**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Presenta:  
**Ing. Gustavo López Lugo**

Director de Tesis:  
**Dr. Ricardo García Alamilla**

Co-Director de Tesis:  
**Dra. Brenda Berenice Zermeño Resendiz**

Cd. Madero, Tamaulipas Mayo de 2013

## Índice general.

Resumen	x
Abstract	xi
Introducción	1
<b>Capítulo 1. Antecedentes</b>	
1.1 Primeros usos del TiO <sub>2</sub>	2
1.2 Características de los semiconductores	3
1.3 Fotocatálisis heterogénea	4
1.3.1 Capas de carga espacial y flexiones de banda	7
1.3.2 Modificación de un semiconductor con un metal	9
1.3.3 Barrera de Schottky	9
1.4 Dióxido de titanio	11
1.4.1 Fotocatálisis con TiO <sub>2</sub>	14
1.4.2 Fotocatálisis con TiO <sub>2</sub> activado por luz visible	15
1.4.3 Obtención del TiO <sub>2</sub>	19
1.4.3.1 Descripción del proceso sol-gel	20
1.5 4-clorofenol (4-CP)	24

## **Capítulo 2. Metodología experimental**

2.1	Síntesis de los catalizadores	25
2.2	Caracterización de los catalizadores	28
2.2.1	Análisis térmico	28
2.2.2	Difracción de rayos X	28
2.2.3	Espectroscopia de reflectancia difusa	29
2.2.4	Espectroscopia infrarroja	29
2.2.5	Microscopia electrónica de barrido	30
2.2.6	Espectrometría de energía dispersa de rayos X	30
2.3	Evaluación de actividad catalítica	31
2.3.1	Degradación de 4-clorofenol	31
2.3.1.1	Cromatografía líquida de alta resolución (CLAR)	32
2.3.1.2	Carbono orgánico total (COT)	33
2.3.1.3	Espectroscopia ultravioleta-visible	34
2.3.2	Deshidratación de 2-propanol	34

## **Capítulo 3. Discusión de resultados**

3.1	Análisis térmico	36
3.2	Difracción de rayos X	37
3.3	Reflectancia difusa	40

3.4	Espectroscopia Infrarroja	42
3.5	Microscopia electrónica de barrido	43
3.6	Espectrometría de energía dispersa de rayos X	45
3.7	Degradación de 4-clorofenol	48
	3.7.1 Cromatografía líquida de alta resolución	49
	3.7.2 Carbono orgánico total	52
	3.7.3 Espectroscopia ultravioleta-visible	52
3.8	Deshidratación de 2-propanol	81
	Conclusiones	82
	Apéndice	83
	Bibliografía	86

## Índice de tablas.

2.1	Nomenclatura de los catalizadores sintetizados	26
2.2	Condiciones de operación del cromatógrafo de gases	35
3.1	Distribución de tamaño de cristal	39
3.2	Energía de banda prohibida	41
3.3	Composición elemental de los catalizadores de TiO <sub>2</sub> sintetizados	46
3.4	Deshidratación de 2-propanol a 200°C	81
3.5	Deshidratación de 2-propanol a 250°C	81

## Índice de figuras.

1.1	Diagrama esquemático de la fotocelda electroquímica	3
1.2	Reacción fotocatalizada, excitación inicial del sólido	5
1.3	Fotoexcitación esquemática en un sólido seguido por eventos de desexcitación	5
1.4	Captura del portador de electrones en la superficie y en la masa	7
1.5	Formación de la capa de carga espacial y flexión de bandas	8
1.6	Esquema de la barrera de Schottky	10
1.7	Partícula de un fotocatalizador semiconductor modificada por un metal	10
1.8	Estructura cristalina del $\text{TiO}_2$	12
1.9	Sitios de defecto del $\text{TiO}_2(110)$	13
1.10	Ilustración esquemática de dopaje con nitrógeno en el sitio de oxígeno	16
1.11	Configuración electrónica del Pr	18
2.1	Preparación de $\text{TiO}_2$ por el método sol-gel	26
2.2	Preparación de $\text{TiO}_2 - \text{Pr(A)}$ por el método sol-gel	27
2.3	Preparación de $\text{TiO}_2 - \text{Pr(B)}$ por el método sol-gel	27
3.1	Análisis termogravimétrico (ATG) correspondiente al $\text{Ti(OH)}_4$ , $\text{Ti(OH)}_4\text{-Pr(A)}$ y $\text{Ti(OH)}_4\text{-Pr(B)}$	36
3.2	Análisis térmico diferencial (ATD) correspondiente al $\text{Ti(OH)}_4$ , $\text{Ti(OH)}_4\text{-Pr(A)}$ y $\text{Ti(OH)}_4\text{-Pr(B)}$	37
3.3	Difracción de rayos X de los catalizadores de $\text{TiO}_2$ sintetizados	38
3.4	Espectro de reflectancia difusa de $\text{TiO}_2$	40

3.5	Espectros de reflectancia difusa de los catalizadores de TiO <sub>2</sub> sintetizados	41
3.6	Espectro FTIR de los catalizadores de TiO <sub>2</sub> sintetizados	42
3.7	Imagen SEM del TiO <sub>2</sub> (2)	43
3.8	Imagen SEM del TiO <sub>2</sub> -Pr(A2)	43
3.9	Imagen SEM del TiO <sub>2</sub> -Pr(B2)	44
3.10	Imagen SEM del TiO <sub>2</sub> (3)	44
3.11	Imagen SEM del TiO <sub>2</sub> -Pr(A3)	44
3.12	Imagen SEM del TiO <sub>2</sub> -Pr(B3)	45
3.13	Espectro de energía dispersa de rayos X del TiO <sub>2</sub> (2)	46
3.14	Espectro de energía dispersa de rayos X del TiO <sub>2</sub> -Pr(A2)	47
3.15	Espectro de energía dispersa de rayos X del TiO <sub>2</sub> -Pr(B2)	47
3.16	Espectro de energía dispersa de rayos X del TiO <sub>2</sub> (3)	47
3.17	Espectro de energía dispersa de rayos X del TiO <sub>2</sub> -Pr(A3)	48
3.18	Espectro de energía dispersa de rayos X del TiO <sub>2</sub> -Pr(B3)	48
3.19	Degradación de 4-clorofenol en luz UV	50
3.20	Degradación de 4-clorofenol en luz visible	51
3.21	Mineralización de 4-clorofenol en luz UV	53
3.22	Mineralización de 4-clorofenol en luz visible	54
3.23	Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con TiO <sub>2</sub> Degussa P25 en luz UV	55
3.24	Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con TiO <sub>2</sub> (1) en luz UV	55

3.25	Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con $\text{TiO}_2\text{-Pr(A1)}$ en luz UV	56
3.26	Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con $\text{TiO}_2\text{-Pr(B1)}$ en luz UV	56
3.27	Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con $\text{TiO}_2(2)$ en luz UV	57
3.28	Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con $\text{TiO}_2\text{-Pr(A2)}$ en luz UV	57
3.29	Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con $\text{TiO}_2\text{-Pr(B2)}$ en luz UV	58
3.30	Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con $\text{TiO}_2(3)$ en luz UV	58
3.31	Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con $\text{TiO}_2\text{-Pr(A3)}$ en luz UV	59
3.32	Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con $\text{TiO}_2\text{-Pr(B3)}$ en luz UV	59
3.33	Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con $\text{TiO}_2$ Degussa P25 en luz visible	60
3.34	Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con $\text{TiO}_2(2)$ en luz visible	60
3.35	Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con $\text{TiO}_2\text{-Pr(A2)}$ en luz visible	61
3.36	Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con $\text{TiO}_2\text{-Pr(B2)}$ en luz visible	61
3.37	Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con $\text{TiO}_2(3)$ en luz visible	62
3.38	Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con $\text{TiO}_2\text{-Pr(A3)}$ en luz visible	62
3.39	Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con $\text{TiO}_2\text{-Pr(B3)}$ en luz visible	63
3.40	Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con $\text{TiO}_2$ Degussa P25 en luz	64

## UV

3.41	Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con TiO <sub>2</sub> (1) en luz UV	65
3.42	Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con TiO <sub>2</sub> – Pr(A1) en luz UV	66
3.43	Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con TiO <sub>2</sub> – Pr(B1) en luz UV	67
3.44	Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con TiO <sub>2</sub> (2) en luz UV	68
3.45	Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con TiO <sub>2</sub> – Pr(A2) en luz UV	69
3.46	Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con TiO <sub>2</sub> – Pr(B2) en luz UV	70
3.47	Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con TiO <sub>2</sub> (3) en luz UV	71
3.48	Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con TiO <sub>2</sub> – Pr(A3) en luz UV	72
3.49	Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con TiO <sub>2</sub> – Pr(B3) en luz UV	73
3.50	Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con TiO <sub>2</sub> Degussa P25 en luz visible	74
3.51	Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con TiO <sub>2</sub> (2) en luz UV	75
3.52	Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con TiO <sub>2</sub> – Pr(A2) en luz visible	76
3.53	Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con TiO <sub>2</sub> – Pr(B2) en luz visible	77
3.54	Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con TiO <sub>2</sub> (3) en luz UV	78
3.55	Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con TiO <sub>2</sub> – Pr(A3) en luz visible	79
3.56	Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con TiO <sub>2</sub> – Pr(B3) en luz visible	80

## Resumen

La preferencia por el uso de dióxido de titanio en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos se basa en su alto poder oxidante, fotoestabilidad y que no es tóxico, aunque presenta la desventaja de poseer una energía de banda prohibida de 3.2eV en su fase anatasa, hecho que limita su fotorrespuesta a la región UV, por lo que es de gran conveniencia encontrar un catalizador que presente respuesta en la región visible. Los catalizadores de dióxido de titanio fueron sintetizados empleando el método sol-gel. El acetilacetonato de praseodimio fue usado como fuente de praseodimio, el cual fue incorporado en un 0.5% mol Pr/Ti en dos fases distintas de la síntesis, durante la homogenización de los precursores del hidróxido de titanio e independientemente al hidróxido de titanio puro para evaluar el efecto del momento de incorporación sobre las propiedades de los materiales. Los distintos hidróxidos obtenidos se calcinaron a 450°C en atmósfera estática y dinámica para estudiar su efecto sobre las características de los óxidos de titanio obtenidos. Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados por análisis térmicos, difracción de rayos X, espectroscopia de reflectancia difusa, espectroscopia infrarroja, microscopia electrónica de barrido y espectrometría de energía dispersa de rayos X. La actividad catalítica de los catalizadores fue evaluada mediante la degradación fotocatalítica de 4-clorofenol en presencia de luz UV y de luz visible y por la deshidratación de 2-propanol. Los resultados mostraron que la presencia del praseodimio promueve la disminución de la energía de banda prohibida del dióxido de titanio y también la disminución del tamaño de partícula del mismo. La actividad fotocatalítica de los catalizadores modificados con praseodimio fue mayor con luz UV y presentaron resultados favorables al degradar el 4-clorofenol con luz visible. Se encontró que la acidez del dióxido de titanio disminuye cuando el praseodimio es incorporado durante la homogenización de los precursores del hidróxido de titanio.

## Abstract

The preference for the use of titanium dioxide in the photocatalytic degradation of organic pollutants is based on its high oxidizing power, photostability and which is not toxic, but has the disadvantage of having a bandgap energy of 3.2eV in its anatase phase, which limits their photoresponse to UV region; therefore, it is of great convenience to find a catalyst that this response in the visible region. The titanium dioxide catalysts were synthesized using the sol-gel method. Praseodymium acetylacetonate was used as a source of praseodymium, which was incorporated 0.5mol% Pr/Ti at two different stages of the synthesis, during the homogenization of the precursors of titanium hydroxide and independently to pure titanium hydroxide to evaluate the effect of addition time on the properties of the materials. Hydroxides obtained were calcined at 450°C under static and dynamic atmosphere to study its effect on the characteristics of the titanium oxides obtained. Synthesized catalysts were characterized by thermal analysis, X-ray diffraction, diffuse reflectance spectroscopy, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometry X-ray. The catalytic activity of the catalysts was evaluated by photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in the presence of UV light and visible light and by dehydration of 2-propanol. The results showed that the presence of praseodymium promotes reduced bandgap energy of titanium dioxide and also the reduction of particle size. The photocatalytic activity of the catalysts modified with praseodymium was higher with UV light and favorable results in degrading 4-chlorophenol under visible light were obtained. It was found that the acidity of titanium dioxide decreases when praseodymium is added during homogenization of the precursors of titanium hydroxide.

## Introducción

La industria química y otras relacionadas en la elaboración de productos generan residuos contaminantes que son fuente de compuestos aromáticos, los cuales presentan gran toxicidad y son causa de afectaciones en los seres vivos, como el cáncer y otras enfermedades.

Uno de los métodos empleados para la eliminación de compuestos aromáticos es la fotocatalisis, empleando generalmente  $\text{TiO}_2$  como catalizador activado por luz UV, la cual da lugar a un proceso de oxidación en el que se busca la descomposición y mineralización total del compuesto orgánico a degradar por efecto de las propiedades de semiconductor del catalizador y de la presencia del agente oxidante en presencia de una fuente de luz. Algunos estudios indican que la actividad fotocatalítica de los catalizadores de  $\text{TiO}_2$  depende en gran medida de la capacidad de adsorción y la eficiencia en la separación de pares electrón-hueco. La capacidad de adsorción puede ser mejorada mediante el aumento del área específica y del volumen de poros de los catalizadores. Por otra parte, el dopaje con iones de un metal de transición, la deposición de algunos metales nobles o el acoplamiento de óxidos metálicos puede inhibir significativamente la recombinación de pares electrón-hueco y también dar lugar a la extensión de respuesta hacia la región visible.

Estos procedimientos han mostrado buenos resultados, pero la creciente demanda de un proceso para el tratamiento de residuos contaminantes ha llevado a la búsqueda de catalizadores que presenten una mayor efectividad con sistemas menos complejos a un bajo costo de obtención y de operación.

En el presente trabajo se estudió el efecto que presenta el praseodimio sobre las propiedades del  $\text{TiO}_2$  y como el método de incorporación del lantánido puede modificar algunas características de los catalizadores sintetizados.

## 1. Antecedentes.

### 1.1. Primeros usos del TiO<sub>2</sub>.

Los polvos de TiO<sub>2</sub> se han usado como pigmentos blancos desde tiempos antiguos. Son baratos, químicamente estables e inofensivos, y no tienen absorción en la región visible, por lo tanto, tienen un color blanco. Sin embargo, la estabilidad química del TiO<sub>2</sub> se presenta sólo en la oscuridad. Es activo bajo irradiación con luz UV, induciendo algunas reacciones químicas. Tal actividad bajo la luz del sol, de acuerdo a Keidel, 1929, era conocida por la descamación de pinturas y la degradación de productos que incorporaban TiO<sub>2</sub><sup>[1]</sup>.

Estudios científicos sobre tal fotoactividad del TiO<sub>2</sub> han sido reportados desde la primera parte del siglo XX. Por ejemplo, Goodeve et al., en 1938, estudiaron el fotoblanqueo de colorantes por TiO<sub>2</sub>, tanto en vacío como en oxígeno<sup>[2]</sup>. Se informó que la absorción UV produce especies activas de oxígeno en el TiO<sub>2</sub>, provocando el fotoblanqueo de colorantes. También se sabía que el TiO<sub>2</sub> en sí no cambia a través de la fotorreacción, aunque el término "fotocatalizador" no se utilizó para el TiO<sub>2</sub> en el informe, en su lugar fue llamado fotosensibilizador.

Es impreciso cuándo y quién comenzó primero a utilizar el poder fotoquímico del TiO<sub>2</sub> para inducir reacciones químicas, pero al menos en Japón, Mashio et al., 1956, dispersaron polvos de TiO<sub>2</sub> en diversos disolventes orgánicos tales como alcoholes e hidrocarburos seguido por la irradiación UV con una lámpara de Hg. Observaron la autooxidación de disolventes y la formación simultánea de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en condiciones ambientales<sup>[3]</sup>. Es interesante observar que ya habían comparado las actividades fotocatalíticas de diversos polvos de TiO<sub>2</sub> usando doce tipos de anatasa comercial y tres tipos de rutilo, y concluyeron que la actividad de autooxidación de la anatasa es mucho mayor que la de rutilo.

A finales de 1960, Fujishima comenzó a investigar la fotoelectrólisis del agua, usando un electrodo semiconductor de TiO<sub>2</sub> (rutilo), debido a que posee un borde en la banda de valencia lo suficientemente positivo para oxidar agua en oxígeno. También es un material extremadamente estable incluso en presencia de soluciones acuosas de electrolitos, mucho más que otros tipos de semiconductores que han sido estudiados. La posibilidad de una fotoelectrólisis solar se demostró

por primera vez en 1969 con el sistema mostrado en la figura 1.1, que fue expuesto a luz UV cercano, y se conectó a un contraelectrodo de platino a través de una carga eléctrica<sup>[4-5]</sup>.

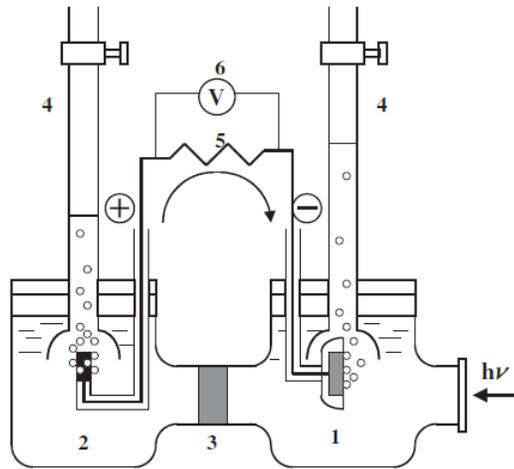


Figura 1.1: Diagrama esquemático de la fotocelda electroquímica. (1) electrodo de  $\text{TiO}_2$  de tipo n; (2) contraelectrodo de platino; (3) separador de conducción iónica; (4) bureta de gas; (5) resistencia; y (6) voltímetro.<sup>[6]</sup>

Cuando la superficie del electrodo de  $\text{TiO}_2$  rutilo se irradió con luz de longitudes de onda más cortas que su banda prohibida, a unos 415 nm (3,0 eV), la fotocorriente fluyó desde el contraelectrodo de platino al electrodo de  $\text{TiO}_2$  a través del circuito externo. La dirección de la corriente reveló que la reacción de oxidación (evolución del oxígeno) se produce en el electrodo de  $\text{TiO}_2$  y la reacción de reducción (desprendimiento de hidrógeno) en el electrodo de Pt. Esto demuestra que el agua puede ser descompuesta usando luz UV, en oxígeno e hidrógeno, sin la aplicación de un voltaje externo.

## 1.2. Características de los semiconductores.

A diferencia de los metales que tienen estados electrónicos continuos, los semiconductores poseen una región de energía nula en la que no hay niveles de energía disponibles para promover la recombinación del electrón y del hueco producido por fotoactivación en el sólido. La región vacía que se extiende desde la parte superior de la banda de valencia llena a la parte inferior de la banda de conducción vacante se llama banda prohibida. Una vez que la excitación se produce a través de la banda prohibida existe un tiempo de vida suficiente, en el régimen de los

nanosegundos<sup>[7]</sup>, para el par electrón-hueco creado para transferir carga a las especies adsorbidas sobre la superficie del semiconductor desde la solución o de la fase gaseosa en contacto.

Cuando un electrodo semiconductor está en contacto con una solución electrolítica, el equilibrio termodinámico se produce en la interfaz. Esto puede resultar en la formación de una capa de carga espacial dentro de una delgada región superficial del semiconductor, en el que las bandas de energía están generalmente dobladas hacia arriba y hacia abajo en los casos de los semiconductores de tipo *n* y *p*, respectivamente. El espesor de la capa de carga espacial es por lo general del orden de  $1-10^3$  nm, dependiendo de la densidad del portador y de la constante dieléctrica del semiconductor. Si este electrodo recibe fotones con energías mayores que la banda prohibida del material, se generan pares electrón-hueco y son separados en la capa de carga espacial. En el caso de un semiconductor de tipo *n*, el campo eléctrico existente a través de la capa de carga espacial conduce huecos fotogenerados hacia la región interfacial (es decir, sólido-líquido) y electrones hacia el interior del electrodo y de allí a la conexión eléctrica hacia el circuito externo. El proceso inverso se produce en un electrodo semiconductor de tipo *p* <sup>[8-12]</sup>. Si el semiconductor se mantiene intacto y la transferencia de carga a la especie adsorbida es continua y exotérmica el proceso se denomina fotocatalisis heterogénea.

### **1.3. Fotocatálisis heterogénea**

La fotocatalisis es un proceso catalítico promovido por energía de determinada longitud de onda, capaz de excitar a un semiconductor al grado de hacer que se comporte como un material conductor, en la superficie del cual se desarrollan reacciones de óxido-reducción, las cuales generan radicales libres muy reactivos, mismos que reaccionarán con las especies de su alrededor, rompiendo algunos enlaces moleculares y reduciéndolas u oxidándolas hasta convertidas en especies menos complejas. Esta reducción en la complejidad molecular generalmente se traduce en una reducción del grado de contaminación o peligrosidad de la especie que se esté tratando. Emplea catalizadores heterogéneos como por ejemplo TiO<sub>2</sub> excitados con luz UV, y se aplica a la eliminación de trazas de compuestos orgánicos en concentraciones de decenas de ppm<sup>[13-14]</sup>.

El proceso inicial para la fotocatalisis heterogénea de compuestos orgánicos e inorgánicos por semiconductores es la generación de pares electrón-hueco en las partículas semiconductoras. La excitación inicial tiene lugar en el sustrato. La figura 1.2 muestra la excitación de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción iniciando por absorción de luz con energía igual o mayor que la banda prohibida del semiconductor.

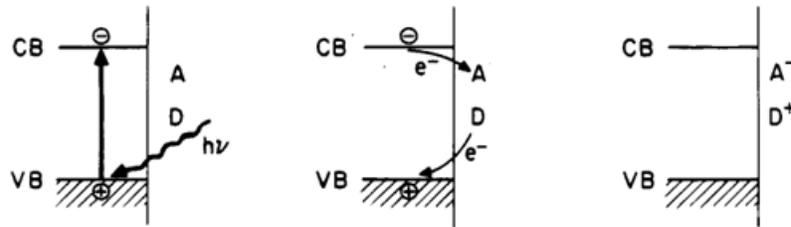


Figura 1.2. Reacción fotocatalizada, excitación inicial del sólido<sup>[15]</sup>.

Tras la excitación, el destino del electrón y el hueco separados puede seguir varias vías. La figura 1.3 ilustra algunas de las vías de desexcitación de los electrones y los huecos.

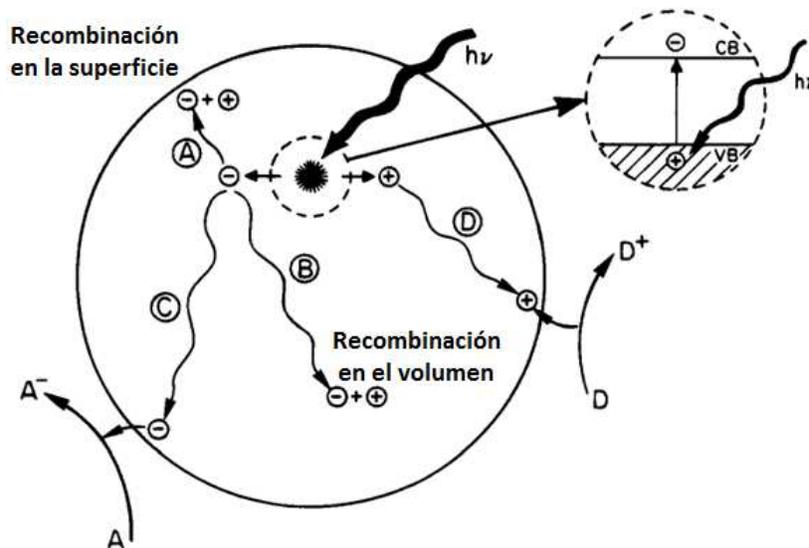


Figura 1.3. Fotoexcitación esquemática en un sólido seguido por eventos de desexcitación<sup>[15]</sup>.

La transferencia de electrones fotoinducidos a las especies adsorbidas orgánicas o inorgánicas o hacia el disolvente se presenta a partir de la migración de electrones y huecos a la superficie del semiconductor. El proceso de transferencia de electrones es más eficiente si la especie se preadsorbió en la superficie<sup>[16]</sup>. Mientras que en la superficie el semiconductor puede donar

electrones para reducir un aceptor de electrones (normalmente oxígeno en una solución aireada) (vía C); a su vez, un hueco puede migrar a la superficie, donde un electrón de una especie donante se puede combinar con el hueco superficial oxidando la especie donante (vía D). En competencia con la transferencia de carga a la especie adsorbida se encuentra la recombinación del electrón y el hueco. La recombinación del electrón y el hueco separados puede ocurrir en el volumen de la partícula del semiconductor (vía B) o en la superficie (vía A) con la liberación de calor. La probabilidad y la velocidad de los procesos de transferencia de carga para electrones y huecos depende de las respectivas posiciones de los límites de banda para las bandas de conducción y de valencia y de los niveles de potencial redox de las especies adsorbidas<sup>[15]</sup>.

Se asume que la difusión de los productos en la solución se produce rápidamente sin la reacción inversa de electrones recombinándose con donantes y los huecos recombinándose con aceptores. En un sistema real la recombinación se produce y la concentración de electrones y de huecos en la superficie no es igual<sup>[17]</sup>. Por ejemplo, las trampas de portadores de carga se utilizan para promover la captura de electrones y huecos en la superficie lo que conduce a un proceso más eficiente de transferencia de carga. Para los procesos de fotooxidación en  $\text{TiO}_2$ , la cantidad de electrones en la superficie es mayor que la cantidad de huecos debido a que el proceso de transferencia electrones al oxígeno molecular atrapado en los sitios defecto es relativamente lento<sup>[17]</sup>.

Obviamente la recombinación del electrón y el hueco es perjudicial a la eficiencia de un fotocatalizador semiconductor. Las modificaciones de la superficie de semiconductores tales como la adición de metales, dopantes, o combinaciones con otros semiconductores son benéficas en la disminución de la tasa de recombinación del electrón y el hueco, lo que aumenta el rendimiento del proceso fotocatalítico.

La recombinación del par electrón-hueco fotoexcitado necesita ser retardada para producir un proceso de transferencia de carga eficiente en la superficie del fotocatalizador. En la preparación de fotocatalizadores coloidales y policristalinos no se producen redes cristalinas ideales, en su lugar, aparecen irregularidades superficiales y estructurales de forma natural durante el proceso de preparación. Las irregularidades se asocian a la diferencia de energía entre los estados electrónicos de la superficie y las bandas presentes en el volumen del semiconductor. Los estados

electrónicos sirven como trampas para portadores de carga y ayudan a suprimir la recombinación de electrones y huecos.

En la figura 1.4 se muestra como los niveles de energía en la masa y en las trampas de estado superficiales caen dentro de la banda prohibida del semiconductor. Los portadores de carga atrapados en tales estados están localizados en un sitio particular en la superficie o en la masa. La población de trampas en la masa y en la superficie depende de la diferencia de energía entre la trampa y la parte inferior de la banda de conducción y la disminución de entropía cuando el electrón es atrapado<sup>[15]</sup>.

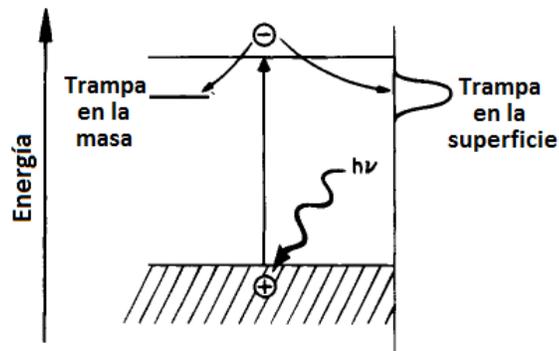


Figura 1.4. Captura del portador de electrones en la superficie y en la masa<sup>[15]</sup>.

### 1.3.1. Capas de carga espacial y flexiones de banda.

El contacto entre un semiconductor y otra fase implica generalmente una redistribución de cargas eléctricas y la formación de una doble capa. La transferencia de portadores de carga móviles entre el semiconductor y la fase de contacto, o la captura de los portadores de carga en estados superficiales en la interfaz, produce una capa de carga espacial.

Para interacciones semiconductor-fase gas, un semiconductor de tipo *n* tal como el  $\text{TiO}_2$  puede tener estados superficiales disponibles para la captura de electrones, de modo que, la región de la superficie puede ser cargada negativamente. Para preservar la neutralidad eléctrica, una capa de carga espacial positiva se forma justo dentro del semiconductor causando un cambio en el potencial electrostático y una curvatura hacia arriba de las bandas hacia la superficie.

En la figura 1.5 se ilustran las capas de carga espacial producidas a partir de la movilidad de carga a través de una interfaz semiconductor-solución para un semiconductor de tipo  $n$ <sup>[18]</sup>. En la parte (a) se muestra el diagrama de potencial de banda de forma plana debido a la ausencia de una capa de carga espacial, donde el semiconductor contiene una distribución uniforme de carga. La existencia de una carga positiva en la interfaz aumenta la concentración de electrones cerca de la superficie dentro de la región de la capa de carga espacial, que recibe el nombre de capa de acumulación (b). Las bandas del semiconductor disminuyen (flexión hacia abajo) conforme se encuentre más próximo a la superficie como resultado de la disminución de energía potencial de los electrones de acuerdo a la proximidad con la capa exterior cargada positivamente. Cuando las cargas negativas se acumulan en la interfaz, la concentración de electrones es menor que en el interior del semiconductor formándose una capa de agotamiento (c), y la bandas aumentan (flexión hacia arriba) conforme se aproxime a la superficie. Cuando el agotamiento de los portadores de carga se extiende dentro del semiconductor, el nivel de Fermi puede disminuir por debajo del nivel intrínseco, el cual se encuentra a medio camino entre la parte inferior de la banda de conducción y la parte superior de la banda de valencia. La región de la superficie del semiconductor se comporta como de tipo  $p$ , mientras que la masa del semiconductor aún exhibe comportamiento de tipo  $n$ , la cual se denomina capa de inversión (d).

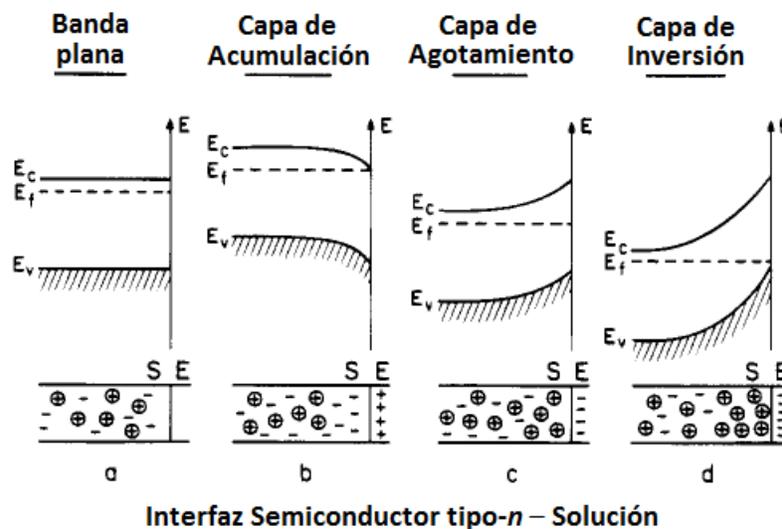


Figura 1.5. Formación de la capa de carga espacial y flexión de bandas.<sup>[15]</sup>

Las limitaciones de un semiconductor para su uso como fotocatalizador pueden ser superadas mediante la modificación de la superficie del semiconductor.

### **1.3.2. Modificación de un semiconductor con un metal**

En fotocátalisis, la adición de metales nobles a un semiconductor puede cambiar el proceso fotocatalítico mediante el cambio de las propiedades de la superficie del semiconductor. El metal puede mejorar el rendimiento de un determinado producto o la velocidad de la reacción fotocatalítica. La adición de un metal a un semiconductor superficie también puede cambiar los productos de reacción.

El metal también es importante debido a su propia actividad catalítica. El metal en realidad modifica las propiedades fotocatalíticas del semiconductor mediante el cambio de la distribución de electrones. Cuando las dos especies entran en contacto, los niveles de Fermi del metal y del semiconductor se alinean provocando que los electrones fluyan del semiconductor al metal. La disminución de densidad de electrones dentro del semiconductor conduce a un aumento en la acidez del grupo hidroxilo. Esto a su vez afecta el proceso fotocatalítico sobre la superficie del semiconductor. Un contenido de metal por encima de la cantidad óptima disminuye de manera importante la eficiencia del proceso fotocatalítico.

### **1.3.3. Barrera de Schottky**

Las capas de carga espacial, la flexión de bandas y la formación de una barrera Schottky se presentan en un sistema semiconductor-metal. Eléctricamente neutros y aislados el uno del otro, el metal y el semiconductor de tipo  $n$  tienen posiciones de nivel de Fermi ( $E_f$ ) diferentes<sup>[19]</sup>. El metal tiene una función de trabajo ( $\phi_m$ ) mayor que el semiconductor ( $\phi_s$ ). Cuando los dos materiales están conectados eléctricamente, la migración de electrones desde el semiconductor al metal se produce hasta que los dos niveles de Fermi están alineados como se muestra en la figura 1.6. El contacto eléctrico forma una capa de carga espacial. La superficie del metal adquiere un exceso de carga negativa, mientras que el semiconductor presenta un exceso de carga positiva como resultado de la migración de electrones fuera de la región barrera. Las bandas del

semiconductor se flexionan hacia la superficie, y se dice que la capa se ha empobrecido o agotado. La barrera formada en la interfaz metal–semiconductor se denomina barrera de Schottky. La altura de la barrera ( $\phi_b$ ) está dada por  $\phi_b = \phi_m - E_x$ , donde  $E_x$  es la afinidad electrónica, medida del borde de la banda de conducción hacia el nivel de vacío del semiconductor ( $E_0$ ).

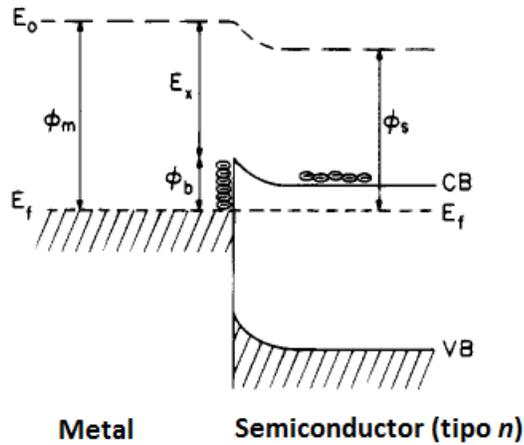


Figura 1.6. Esquema de la barrera de Schottky.<sup>[15]</sup>

La barrera de Schottky producida en la interfaz metal-semiconductor puede ser empleada como una trampa de electrones eficiente para prevenir la recombinación electrón-hueco en la fotocatalisis como se muestra en la figura 1.7.

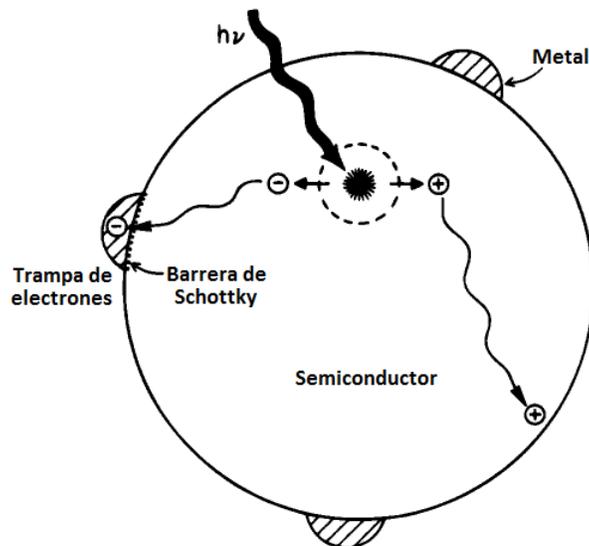


Figura 1.7. Partícula de un fotocatalizador semiconductor modificada por un metal<sup>[15]</sup>.

#### 1.4. Dióxido de titanio

El dióxido de titanio, también conocido como anhídrido de titanio, anhídrido de ácido titánico, óxido titánico, blanco de titanio, titania y  $\text{TiO}_2$ , tiene propiedades químicas superficiales excepcionales que se basan en la alta resistencia al ataque de óxidos de azufre y su reducibilidad, por lo cual tiene la facilidad de intercambiar electrones. El  $\text{TiO}_2$  se presenta en tres fases cristalinas las cuales son la anatasa (tetragonal), broquita (ortorrómbica) y rutilo (tetragonal)<sup>[20]</sup>. Por tratamiento térmico la anatasa se forma a temperaturas de  $500^\circ\text{C}$ , la cual a temperaturas mayores se transforma a rutilo ( $600\text{-}900^\circ\text{C}$ ) y broquita ( $1300^\circ\text{C}$ ), dependiendo del método de preparación, la concentración de impurezas y la atmósfera de reacción. El rutilo puede no transformarse en broquita antes de fundirse a  $1825^\circ\text{C}$ . Aunque la anatasa y el rutilo son ambos tetragonales, no son isomorfos. El rutilo es la forma más estable térmicamente y es uno de los dos más importantes minerales del titanio.

La transformación de anatasa a rutilo está acompañada por la generación de aproximadamente  $12.6\text{ kJ/mol}$  ( $3.01\text{ Kcal/mol}$ ), pero la velocidad de transformación es grandemente afectada por la temperatura y la presencia de otras sustancias las cuales pueden catalizar o inhibir la reacción.

Otras características del óxido de titanio son: buena resistencia a la tracción, compresión y flexión, todo lo cual le confiere buen comportamiento en los casos en que se requiere resistencia al choque, vibraciones y otros riesgos de accidentes.

Las desventajas que presenta el  $\text{TiO}_2$  en comparación con otros materiales empleados como catalizadores es su baja área específica, poca resistencia mecánica, es difícil de regenerar y tiene un alto costo por unidad de volumen.

El dióxido de titanio es normalmente aislante, pero en el estado deficiente de oxígeno, cuando algunos de los lugares de  $\text{Ti}^{+4}$  son ocupados por iones  $\text{Ti}^{+3}$ , cambia a semiconductor (semiconductor transportador negativo) tipo n. Cuando es calentado vigorosamente bajo vacío, ocurre una ligera pérdida de oxígeno correspondiente a un cambio en la composición a  $\text{TiO}_{1.97}$ . El producto es azul oscuro pero vuelve a su color blanco cuando se calienta en aire.

El  $\text{TiO}_2$  es un fotocatalizador muy estable, pero debido a que su banda prohibida es grande ( $E_g = 3.2 \text{ eV}$ ), ésta sólo es activa en la región ultravioleta ( $<400 \text{ nm}$ ) la cual es  $<10\%$  de la intensidad solar: Sin embargo, se considera actualmente el catalizador más prometedor para la descontaminación fotocatalítica de aire y agua.

La estructura rutilo y anatasa se puede describir en términos de cadenas de octaedros de  $\text{TiO}_6$ . Las dos estructuras cristalinas difieren por la distorsión de cada octaedro y por el patrón de montaje de las cadenas de octaedros.

La figura 1.8 muestra las estructuras de las celdas unitarias de cristales de rutilo y anatasa<sup>[21-22]</sup>. Cada ion  $\text{Ti}^{+4}$  está rodeado por un octaedro de seis iones  $\text{O}^{-2}$ . El octaedro en rutilo no es regular, mostrando una ligera distorsión ortorrómbica. El octaedro en anatasa se encuentra significativamente distorsionado, de modo que su simetría es menor. Las distancias Ti-Ti en anatasa son mayores ( $3.79$  y  $3.04 \text{ \AA}$  contra  $3.57$  y  $2.96 \text{ \AA}$  en rutilo), mientras que las distancias Ti-O son más cortas que en rutilo ( $1.934$  y  $1.980 \text{ \AA}$  en anatasa contra  $1.949$  y  $1.980 \text{ \AA}$  en rutilo)<sup>[22]</sup>. En la estructura rutilo cada octaedro está en contacto con 10 octaedros vecinos (dos compartiendo por el borde y ocho compartiendo por la esquina), mientras que en la estructura anatasa cada octaedro está en contacto con ocho vecinos (cuatro compartiendo un borde y cuatro compartiendo una esquina). Estas diferencias en las estructuras causan diferentes densidades de masa y estructuras electrónicas de banda entre las dos formas de  $\text{TiO}_2$ .

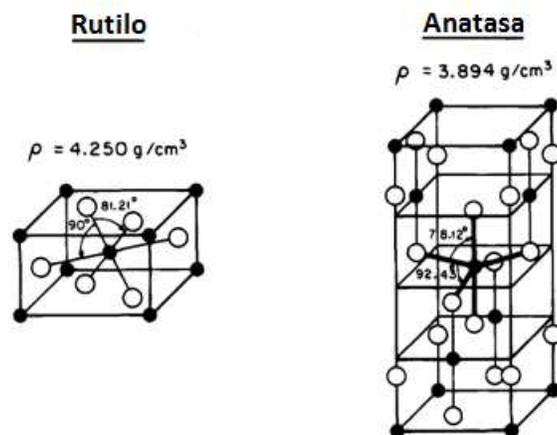


Figura 1.8. Estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$ .<sup>[15]</sup> (Los círculos sólidos son Ti y los abiertos son de oxígeno).

En general, ambas estructuras cristalinas se utilizan comúnmente en la fotocatalisis, aunque la anatasa (EG = 3,2 eV) muestra una mayor actividad fotocatalítica<sup>[23]</sup> y da mejores resultados que el rutilo (EG = 3,0 eV) para la producción de hidrógeno por fotocatalisis. Una de las principales razones es un mayor potencial de reducción fotogenerado en los electrones en la primera que en la segunda, es decir, la parte inferior de la banda de conducción en la fase anatasa se encuentra 0,1 V más negativa que en la rutilo<sup>[24]</sup>.

La estructura superficial de los cristales de rutilo ha sido estudiada ampliamente tomando como referencia la superficie (110) del rutilo debido a que esta es termodinámicamente más estable. Otras caras tienden a reconstruirse para producir facetas (110) tras calentamiento a altas temperaturas<sup>[25]</sup>. La estructura de tres tipos de sitios vacantes de oxígeno también se muestran en la figura 1.9.

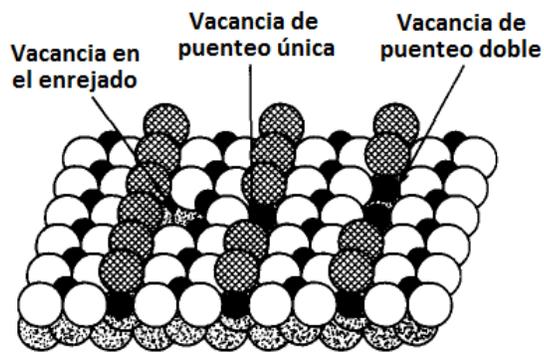
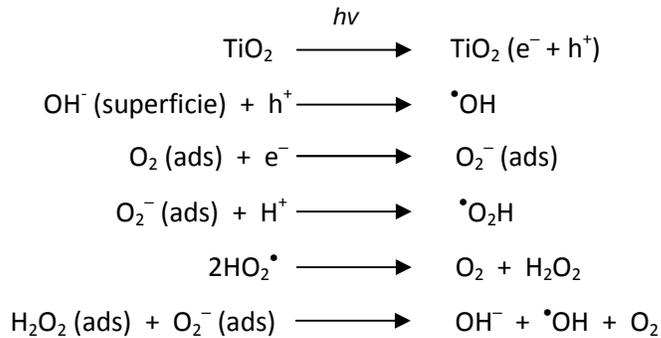


Figura 1.9. Sitios de defecto del TiO<sub>2</sub>(110).<sup>[15]</sup>

La estructura electrónica de las superficies casi perfectas de TiO<sub>2</sub> es esencialmente idéntica a la del TiO<sub>2</sub> fase rutilo. Aunque se han llevado a cabo pocos estudios sobre la estructura las superficies cristalinas de la fase anatasa, un estudio de fotoemisión de Sanjines et al<sup>[26]</sup> mostraron que la superficie (101) de anatasa y películas delgadas policristalinas de anatasa presentan un comportamiento similar de fotoemisión electrónica al de rutilo.

### 1.4.1. Fotocatálisis con TiO<sub>2</sub>.

El mecanismo del proceso de óxido-reducción utilizando TiO<sub>2</sub> se puede describir de la siguiente forma:



Se ha observado experimentalmente la captura de electrones de la banda de conducción generada por fotólisis de TiO<sub>2</sub> coloidal con un tiempo de vida en el rango de nanosegundos<sup>[27]</sup>. La captura de huecos de la banda de valencia requiere un tiempo promedio de 250ns. Experimentos con TiO<sub>2</sub> han demostrado la existencia de captura de electrones fotogenerados (para formar sitios de defecto Ti<sup>+3</sup>) dentro de la masa del semiconductor<sup>[28]</sup>. El oxígeno adsorbido en la superficie del TiO<sub>2</sub> neutraliza los electrones atrapados e inhibe la formación de sitios Ti<sup>+3</sup>. También se observan huecos atrapados. Las especies exactas asociadas con el hueco son indeterminadas, aunque se postula que existen especies O<sup>-</sup>, O<sub>3</sub><sup>-</sup>, y ·OH.

En una suspensión acuosa de TiO<sub>2</sub>, los huecos en la banda de valencia del TiO<sub>2</sub> tienen suficiente poder oxidante para convertir cualquier especie orgánica en CO<sub>2</sub>, agua y ácidos minerales (tales como el HCl). Los huecos fotogenerados en las partículas de los semiconductores, las especies de radicales captoras de huecos y las especies de oxígeno activado (por captura de electrones) son agentes oxidantes fuertes para compuestos orgánicos. La no selectividad y la fotooxidación total del sistema ha sido aplicada para la purificación de agua por la fotomineralización de contaminantes orgánicos.

Un catalizador para un proceso de oxidación en fase acuosa debe reunir las siguientes características:

1. Presentar elevadas velocidades de oxidación. Para evitar que la reacción ocurra en control difusional se debe mejorar el contacto entre las fases.
2. Ser muy activo en oxidación, no siendo selectivo, es decir favorecer la mineralización total.
3. Mantener su actividad química durante tiempos prolongados, y ser poco sensible a los venenos que puedan existir en el medio.
4. Ser física y químicamente estable en disoluciones ácidas.
5. Ser resistente mecánicamente, a la compresión y a la abrasión.

#### 1.4.2. Fotocatálisis con TiO<sub>2</sub> activado por luz visible.

Recientemente, se ha reportado que películas y polvos de TiO<sub>2</sub> dopado con N tienen fotoactividad bajo luz visible<sup>[29-32]</sup>. Asahi et al<sup>[29]</sup> sustituyeron nitrógeno por el oxígeno en TiO<sub>2</sub> distribuyendo el TiO<sub>2</sub> objetivo en una mezcla gaseosa de N<sub>2</sub> (40%)/Ar. el estrechamiento en la banda de prohibida se debió a la mezcla de los estados del N 2p y O 2p, siendo responsable de la sensibilidad a la luz visible. Morikawa et al<sup>[30]</sup> reportaron que el TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno preparado por calcinación oxidativa de polvo de TiN disminuyó el límite de absorción de energía e incrementó la fotoreactividad en la región de luz visible. Sakatani et al<sup>[31]</sup> sintetizaron polvos de TiO<sub>2</sub> y doparon con nitrógeno mediante un proceso hidrolítico, usando como materias primas TiCl<sub>3</sub> y una solución de amonio. El catalizador obtenido causó la degradación fotocatalítica de acetaldehído a CO<sub>2</sub> bajo luz visible. En este caso los átomos/iones de nitrógeno fueron dopados en los sitios intersticiales y que éstos átomos de nitrógeno intersticiales fueron responsables de la respuesta a la luz visible<sup>[29]</sup>.

Sin embargo, las actividades fotocatalíticas, tanto la descomposición oxidativa y como la conversión hidrofílica, generadas por huecos inducidos por la luz visible son inferiores a las generadas por los huecos inducidos por luz UV<sup>[33]</sup>.

Cuando los átomos de nitrógeno están sustituidos como N<sup>-3</sup> en los sitios O<sup>-2</sup>, el nivel de impureza (aceptante), integrado por los orbitales 2p del N (N 2p), se forma por encima de la banda de valencia, generando vacancias de electrones en el nivel aceptor. Por lo tanto, el TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno debe ser un semiconductor de tipo *p* debido a que los electrones se excitan térmicamente desde la banda de valencia. Sin embargo, se tiene fotoelectroquímica y

electroquímicamente determinado que el  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno es un semiconductor de tipo  $n$  y que la concentración de portadores aumenta conforme aumenta la concentración de dopante. El  $\text{TiO}_2$  es conocido por ser no estequiométrico y tener defectos de oxígeno. Los defectos o vacancias de oxígeno generan electrones lo conducen a comportarse como un semiconductor tipo  $n$ . La cantidad de electrones originada a partir de vacancias de oxígeno se considera mayor que las vacancias de electrones originadas a partir de la sustitución con nitrógeno en sitios de oxígeno. Con el aumento nitrógeno dopante, las concentraciones de portadores debe disminuir. Sin embargo, los resultados experimentales son contrarios. Cuando el nitrógeno es incorporado, ya que un aumento en la cantidad de titanio es intersticial claramente no sea posible, una vacancia de oxígeno es producida simultáneamente. En la figura 1.10 se ilustra esquemáticamente el procedimiento esencial cuando el oxígeno es reemplazado por nitrógeno.

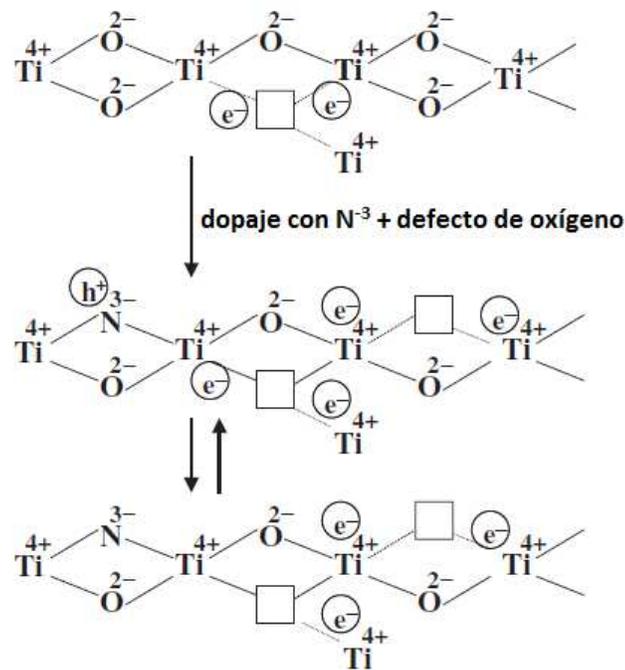


Figura 1.10. Ilustración esquemática de dopaje con nitrógeno en el sitio de oxígeno<sup>[6]</sup>.

El nivel de impureza del estado 3d del Ti (donante), derivado de las vacancias de oxígeno, es conocido por no ser sensible a la luz visible. De hecho, el  $\text{TiO}_2$  reducido con hidrógeno ( $\text{TiO}_{2-x}$ ), que en polvo tiene un color gris, no muestra sensibilidad a la luz visible. El nivel 2p del N existe en un nivel mucho más profundo que el 3d del Ti donante, por lo que se puede considerar que el nivel 2p del N tiene un poder de oxidación mucho mayor que el nivel 3d del Ti. Por lo tanto, se considera

que el origen de la sensibilidad a la luz visible del TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno es la banda estrecha del estado 2p del N.

La irradiación con luz UV excita los electrones tanto en la banda de valencia del 2p del O como en la banda estrecha compuesta por el 2p del N, pero la irradiación con luz visible sólo excita los electrones en la banda estrecha del 2p del N. Además, la movilidad de los huecos en la banda estrecha aislada es baja. Por lo tanto, las propiedades hidrofílicas son mayores cuando se irradia con luz UV que cuando se irradia con luz visible.

En comparación con el TiO<sub>2</sub> convencional, la ventaja del TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno es el aumento del número de fotones absorbidos, pero la desventaja es la disminución de la actividad fotocatalítica<sup>[6]</sup>.

Su W. et al<sup>[32]</sup> reportaron que el TiO<sub>2</sub> nanocristalino dopado con Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> presenta alta actividad y estabilidad en la descomposición de rodamina-B y 4-clorofenol bajo irradiación de luz visible. Los nanocristales consistentes de TiO<sub>2</sub> con Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> altamente disperso presentaron absorción en luz visible a 444, 469, 482 y 590nm, que se atribuyó a las transiciones del estado 4f del Pr. Los resultados de espectroscopia de resonancia por spin del electrón revela que la irradiación a longitudes de onda superiores a 420nm induce la generación de radicales hidroxilo (<sup>•</sup>OH) altamente activos.

Los metales de la serie de los lantánidos poseen diversas estructuras electrónicas de banda, lo cual lleva a diferentes propiedades ópticas y propiedades catalíticas disimilares. Por lo tanto, el TiO<sub>2</sub> modificado por iones/óxidos de lantánidos con configuración electrónica 4f se ha enfocado al mejoramiento de la actividad catalítica debido a que los iones de lantánidos parecen incrementar la eficiencia en la separación de pares electrón-hueco. El praseodimio (III) cumple con este tipo de configuración como se muestra en la figura 1.11. Su espectro de absorción en la región visible muestra bandas en el amarillo-naranja a los 589 – 590 nm, y tres bandas en la región azul/violeta a 444, 468 y 482nm aproximadamente.

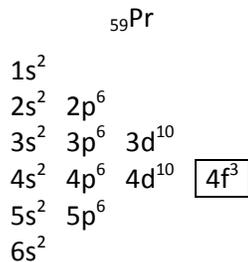


Figura 1.11. Configuración electrónica del Pr.

Li F.B. et al<sup>[34]</sup> evaluaron la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> dopado con Ce<sup>+3</sup> mediante la degradación de 2-mercaptobenzotiazol (MBT) en suspensión acuosa bajo iluminación con luz UV y visible. Los resultados demostraron que la actividad fotocatalítica global de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> – Ce<sup>+3</sup> fue mejorada significativamente debido a su mejor capacidad de adsorción y una mejor separación de pares electrón-hueco, que los iones Ti<sup>+3</sup>, Ce<sup>+3</sup> y Ce<sup>+4</sup> residen en los catalizadores TiO<sub>2</sub> – Ce<sup>+3</sup>, que los catalizadores tenían una significativa absorción en la región visible ya que los electrones pueden ser excitados a partir de la banda de valencia del TiO<sub>2</sub> o del estado fundamental del óxido de cerio al estado 4f del Ce. Propusieron que la formación de dos subniveles de energía, nivel de defectos y 4f del Ce, podrían ser una razón crítica para la eliminación de la recombinación de pares electrón-hueco y aumentar la actividad fotocatalítica.

Liao S.J. Et al<sup>[35]</sup> y Ma Y. et al<sup>[36]</sup> prepararon catalizadores co-dopados con samario y nitrógeno. Estos catalizadores mostraron una fuerte respuesta a la luz visible y su actividad fotocatalítica fue elevada en la degradación de 4-clorofenol y de ácido salicílico, lo que se deriva de la incorporación de átomos de nitrógeno en el TiO<sub>2</sub>, que amplía la respuesta espectral en la región visible, y el Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> facilitó la transferencia del electrón excitado y suprime eficientemente la recombinación del par electrón-hueco fotoproducido.

Li F.B. et al<sup>[37]</sup> degradaron fotocatalíticamente benceno, tolueno, etilbenceno y o-xileno (BTEX) en fase gaseosa empleando TiO<sub>2</sub> – La<sup>+3</sup> y TiO<sub>2</sub> – Nd<sup>+3</sup>, encontrando que el dopaje con iones de lantánidos mejoró notablemente la eliminación de los compuestos orgánicos volátiles, el tamaño del cristal disminuyó significativamente y que el área específica y el volumen de poros aumentó por efecto del lantánido. La mejora en la fotodegradación de BTEX se debe posiblemente a una mayor capacidad de adsorción, una mejor separación de pares electrón-hueco por la presencia de

Ti<sup>+3</sup>, La<sup>+3</sup> y Nd<sup>+3</sup> en la superficie y la transferencia de electrones entre la banda de conducción y el nivel de defecto.

Ranjit K.T. et al<sup>[38]</sup> estudiaron la degradación fotocatalítica de ácido salicílico y ácido t-cinámico en suspensión acuosa empleando TiO<sub>2</sub> dopado con Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alcanzando una mineralización total. Atribuyeron la mejora en la degradación a la formación de un complejo ácido-base de Lewis entre el ión lantánido y el sustrato en la superficie del fotocatalizador. Además, la adsorción de ácido salicílico y t-cinámico fue casi 3 veces mayor en los catalizadores modificados con óxido de lantánido con respecto al TiO<sub>2</sub> sin modificar.

### 1.4.3. Obtención del TiO<sub>2</sub>.

El dióxido de titanio se puede obtener a partir de tetracloruro de titanio por medio de la reacción de combustión con oxígeno o aire; prepararse directamente por la combinación de titanio y oxígeno; por preparación industrial de material espectroscópicamente puro mediante la disolución del titanio en solución amoniacal al 90% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; por oxidación o hidrólisis de compuestos orgánicos de titanio, como el proceso sol-gel.

Desde el punto de vista catalítico, los óxidos preparados por el proceso sol-gel son de gran interés ya que se consideran químicamente homogéneos, en contraste con otros métodos. El método sol-gel presenta grandes ventajas en la síntesis de vidrios, cerámicos, soportes, membranas y catalizadores, las que se resumen a continuación:

- a) La densificación de los sólidos inorgánicos se lleva a cabo a temperaturas relativamente bajas.
- b) La velocidad de reacción y el tipo de sólido final pueden ser controlados en la etapa de hidrólisis y se obtiene condensación mediante la adición de catalizadores ácidos y básicos.
- c) Permite el control químico de las reacciones.
- d) Es fácil introducir nuevos elementos a la red con la consecuente posibilidad de obtener óxidos mixtos.
- e) Los materiales obtenidos tienen gran homogeneidad.
- f) Los precursores (alcóxidos) son fáciles de purificar.

- g) Permite el control del grado de hidroxilación de la superficie del sólido.
- h) El área superficial y la distribución de tamaño de poro se pueden controlar dependiendo de las condiciones de reacción.
- i) Existe una alta pureza en el producto final.
- j) La viscosidad del gel se puede controlar.

#### **1.4.3.1. Descripción del proceso sol-gel**

El proceso sol-gel para la producción de polvos y membranas de tamaño uniforme fue introducido a principios de la década de 1940 y ha sido usado en los últimos 30 años para preparar pellets de dióxido de uranio para reactores nucleares. Otros investigadores han usado la técnica sol-gel para preparar membranas cerámicas de alúmina y membranas soportadas mediante el control del pH de la suspensión, la concentración de alúmina y las condiciones de calcinación.

El nombre sol-gel es dado a un gran número de procesos que involucran una solución o SOL, el cual se transforma en un GEL. El SOL es una solución coloidal que puede describirse como una dispersión de partículas en medio líquido. El GEL es un sistema polimérico que ha sido formado por una policondensación química. Existen esencialmente dos métodos para formar el GEL:

1. Método Coloidal: consiste en una desestabilización de un sol.
2. Método de Alcóxidos: comprende la hidrólisis y polimerización de compuestos organometálicos (alcóxidos) los que se disuelven en alcoholes en presencia de cierta cantidad de agua.

En este caso sólo se discutirá el método de alcóxidos.

Todos los geles que son precursores de los soportes cerámicos de  $\text{TiO}_2$  son preparados a partir de la hidrólisis controlada de alcóxidos de titanio. Tal hidrólisis presenta dos métodos que se siguen en la síntesis de los geles:

- a) El primer método utiliza una hidrólisis en agua formando lo que se llama un *sol particulado* seguido por la gelación.

b) El segundo método involucra hidrólisis en alcohol, con una pequeña cantidad de agua adicionada para formar especies intermedias solubles, los cuales condensan en polímeros inorgánicos llamados *soles poliméricos*.

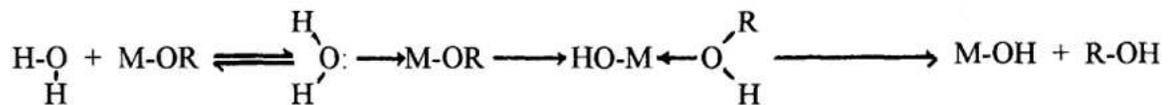
Estos soles son gelificados bajo ciertas condiciones, pero desafortunadamente los alcóxidos de titanio forman precipitados cuando se ponen en contacto con el agua.

### **Policondensación hidrolítica**

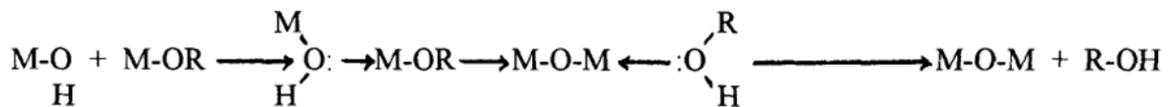
En esta etapa los reactivos se hidrolizan y condensan para formar el gel. La hidrólisis ocurre cuando el alcóxido y el agua se mezclan utilizando un alcohol como solvente, el cual también se obtendrá como subproducto. Se obtienen diferentes tipos de intermediarios: los oligómeros del ácido correspondiente y oligómeros de éter que finalmente se transforman en geles con una considerable cantidad de agua en su estructura.

En la reacción de polimerización reaccionan los grupos alcoxi (M-OR) con los grupos hidroxilo (M-OH) para la formación de metaloxanos (M-O-M).

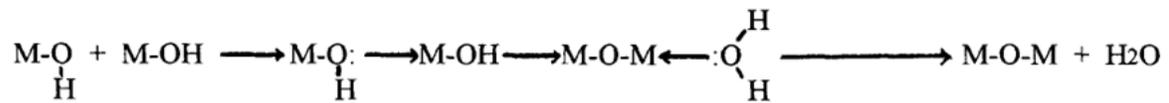
*Hidrólisis:*



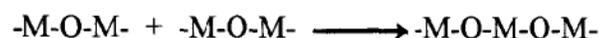
*Alcoxolación:*



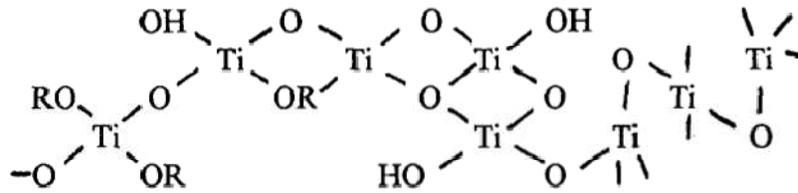
*Oxolación:*



*Condensación:*



Las reacciones de hidrólisis y condensación ocurren casi simultáneamente y en general no se completan, obteniéndose posiblemente la siguiente estructura:



La condensación influye fuertemente sobre la gelificación, ya que dependiendo de las condiciones de reacción se puede llegar por un lado a la precipitación y por otro a la formación del gel. El mecanismo de reacción por el cual se pasa de una fase, a dos fases, es una sustitución nucleofílica en medio básico y una sustitución electrofílica en medio ácido. La cantidad de agua es importante ya que pueden obtenerse polímeros lineales o ramificados dependiendo de ésta; para cantidades de agua mayores a la estequiométrica, la hidrólisis tiende a ser total generándose oligómeros ramificados que dan como resultado la disminución del área superficial.

En las reacciones de hidrólisis y condensación las siguientes condiciones son críticas:

- Temperatura de reflujo.
- Naturaleza y concentración del solvente.
- Naturaleza y concentración del electrolito (catalizador ácido/básico)
- Tipo de precursor alcóxido.
- Tiempo de reacción.

La presencia de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  en la solución incrementa la velocidad de hidrólisis, mientras que los iones  $\text{OH}^-$  incrementan la velocidad de condensación, y según sean las características del sólido que se desea obtener se utilizan diferentes catalizadores ácidos o básicos tales como:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , etc.

### ***Gelación***

El punto de gelación se puede observar fácilmente por métodos cualitativos pero es difícil su observación mediante análisis. En esta etapa las partículas del sol se incrementan y colisionan originando la condensación de macropartículas. El sol se transforma en un gel cuando soporta

esfuerzos cortantes, a esto se le conoce como punto de gelación. El sol cambia de fluido viscoso a gel elástico. El incremento del gel es gradual en la medida que se interconectan más partículas.

### ***Añejamiento***

Cuando el gel todavía mantiene líquido en sus poros, su estructura y propiedades continuarán cambiando si se le mantiene en reposo durante un periodo  $X$  aún después del punto de gelación; esto es conocido como añejamiento. Durante ésta etapa sucede simultánea o por separado:

- a) policondensación
- b) sinéresis: contracción espontánea del gel por expulsión del líquido ocluido en sus poros atribuible a la formación de nuevos enlaces por reacciones de condensación.
- c) disminución irreversible del área superficial por procesos de disolución y reprecipitación.
- d) cambios de fase.

Durante el añejamiento se desarrollan las propiedades más importantes del soporte para catalizador o membranas tales como tamaño de poro, porosidad y área específica.

### ***Secado y calcinación***

Los fenómenos ocurridos durante estas etapas son:

- a) Desaparición de residuos inorgánicos (tales como nitratos del  $\text{HNO}_3$ ).
- b) Evaporación del agua.
- c) Evaporación del solvente si se utiliza algún alcohol.
- d) Cambios estructurales y microestructurales (modificación del tamaño de poro y por ende del área superficial.
- e) Deshidroxilación.

Durante el proceso de secado ocurre encogimiento de la estructura molecular (red) hasta la formación de un gel de mayor resistencia mecánica que se transformará en un sólido poroso denominado *xerogel*. Tal proceso se realiza a temperaturas por debajo de los  $120^\circ\text{C}$ . El proceso más drástico llamado calcinación o sinterizado emplea temperaturas por arriba de los  $200$  hasta  $900^\circ\text{C}$ ; durante éste tratamiento el gel se hace más denso hasta la formación de un cristal, el cual ha perdido los residuos orgánicos y las impurezas que pudiera contener después del proceso de

secado. La calcinación dará al óxido una estructura bien determinada y una excelente resistencia mecánica.

### **1.5. 4-clorofenol (4-CP).**

Los clorofenoles son compuestos tóxicos, recalcitrantes y peligrosos, normalmente presentes como contaminantes persistentes en el suelo, el agua y aguas residuales debido a su naturaleza no biodegradable. Los clorofenoles son ampliamente utilizados como herbicidas, pesticidas y conservantes de madera. Entre los diferentes clorofenoles, 4-clorofenol (4-CP) se encuentra comúnmente en las aguas residuales de industrias de papel, farmacéutica y colorantes<sup>[40-42]</sup>.

Muchos métodos fisicoquímicos se han empleado para la eliminación segura o la degradación de clorofenoles. Sin embargo, cada método tiene sus propias limitaciones.

La molécula es de interés debido a su estructura de anillo de benceno que permite la captura de radicales intermediarios (tales como el  $\cdot\text{OH}$ ) o la interacción directa con un electrón. En un estudio por FT-IR de la reacción del 4-clorofenol en fase gas, Stafford et al<sup>[43]</sup> encontraron que en ausencia de vapor de agua, el 4-CP fue fotooxidado posiblemente por la reacción con los radicales  $\cdot\text{O}_2^-$  fotogenerados. La adición de vapor de agua al sistema mejoró dramáticamente la velocidad y extensión de la fotooxidación.

Sin embargo, la causa exacta de este cambio no fue determinada. Además, se observó la reacción directa del 4-CP con electrones fotogenerados. El 4-CP acepta un electrón y libera un  $\text{Cl}^-$ , lo que resulta en la formación de hidroquinona. Una fotooxidación adicional requiere la presencia de oxígeno. A partir de estos resultados, los autores señalaron que los radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) no pueden ser los únicos responsables de la fotooxidación del 4-CP y el papel del oxígeno es más que el de simplemente un eliminador de electrones. Se encontró que la degradación 4-CP se produce sólo en una pequeña medida (20%) en presencia de un receptor de electrones alternativo capaz de barrer los electrones atrapados, mientras que la fotomineralización completa se consigue en un periodo de tiempo similar cuando el oxígeno está presente.

## 2. Metodología experimental.

### 2.1. Síntesis de los catalizadores.

En el presente trabajo, los catalizadores se prepararon por el método sol-gel. Se sintetizó  $\text{TiO}_2$  de acuerdo al siguiente procedimiento: se pesó el alcóxido precursor de  $\text{TiO}_2$  (26.4g de butóxido de titanio Aldrich 97%) en una cámara en atmósfera inerte debido a que esta solución reacciona con la humedad del ambiente. Se mezcló el alcóxido con 3/4 partes del alcohol (38.6g de 1-butanol J.T. Baker) en un reactor de vidrio de 100ml y se agitó durante una hora en un baño a 65° C. se adicionó gota a gota el resto del alcohol (15.9mL de 1-butanol J.T. Baker) y la cantidad de agua (8.33mL) para llevar a cabo la hidrólisis. Una vez terminada la etapa de hidrólisis, la mezcla (sol) se mantiene con reflujo en un baño de temperatura constante a 65° C durante 2 horas para lograr la formación del gel. Se añejó durante 72 horas y después se secó a 120° C por 24 horas. (Figura 2.1)

Para la preparación del  $\text{TiO}_2\text{-Pr(A)}$  se siguió el procedimiento antes mencionado, agregando la cantidad necesaria del precursor de praseodimio (0.1027g de acetilacetonato de praseodimio Aldrich 99%) para tener una relación 0.5% mol de Pr/Ti, en la etapa de homogenización junto con las 3/4 partes del alcohol. (Figura 2.2)

Para la preparación del  $\text{TiO}_2\text{-Pr(B)}$  se siguió el mismo procedimiento empleado para el  $\text{TiO}_2$  puro hasta el añejamiento de la mezcla y su secado, se disolvió junto con la cantidad necesaria del precursor de praseodimio para tener una relación 0.5% mol de Pr/Ti en 50mL de etanol (Fermont) y se agitó por 30 minutos. Posteriormente se secó a 120° C por 24 horas. (Figura 2.3)

Los catalizadores identificados como  $\text{TiO}_2(1)$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Pr(A1)}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Pr(B1)}$ ,  $\text{TiO}_2(3)$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Pr(A3)}$  y  $\text{TiO}_2\text{-Pr(B3)}$  se calcinaron a 450°C por 4 horas con una rampa de 3°C/min en una mufla en atmósfera estática, mientras que los catalizadores identificados como  $\text{TiO}_2(2)$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Pr(A2)}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Pr(B2)}$  se calcinaron a 450°C por 6 horas con una rampa de 3°C/min en un tubo de acero inoxidable colocado dentro de una mufla, haciendo pasar aire seco a través del material. La nomenclatura empleada y las diferencias en la síntesis de los materiales se muestra de forma más clara en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Nomenclatura de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Fase en la que es incorporado el Pr	Tipo de atmósfera empleada para la calcinación	Tiempo de calcinación
TiO <sub>2</sub> (1)	--	Estática	4 horas
TiO <sub>2</sub> -Pr(A1)	Homogenización	Estática	4 horas
TiO <sub>2</sub> -Pr(B1)	Hidróxido	Estática	4 horas
TiO <sub>2</sub> (2)	--	Dinámica	6 horas
TiO <sub>2</sub> -Pr(A2)	Homogenización	Dinámica	6 horas
TiO <sub>2</sub> -Pr(B2)	Hidróxido	Dinámica	6 horas
TiO <sub>2</sub> (3)	--	Estática	4 horas
TiO <sub>2</sub> -Pr(A3)	Homogenización	Estática	4 horas
TiO <sub>2</sub> -Pr(B3)	Hidróxido	Estática	4 horas

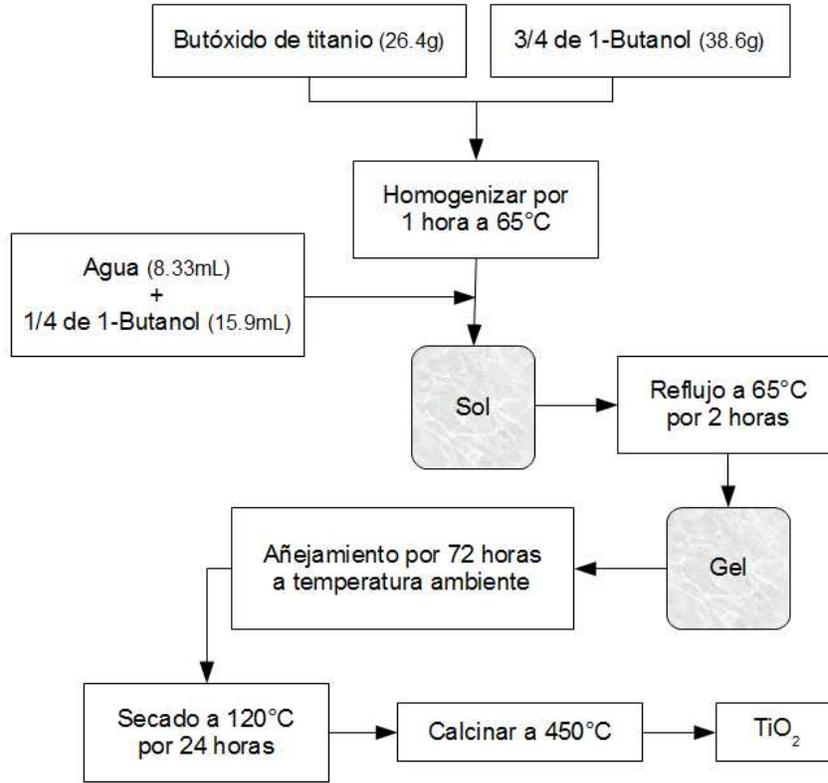


Figura 2.1. Preparación de TiO<sub>2</sub> por el método sol-gel.

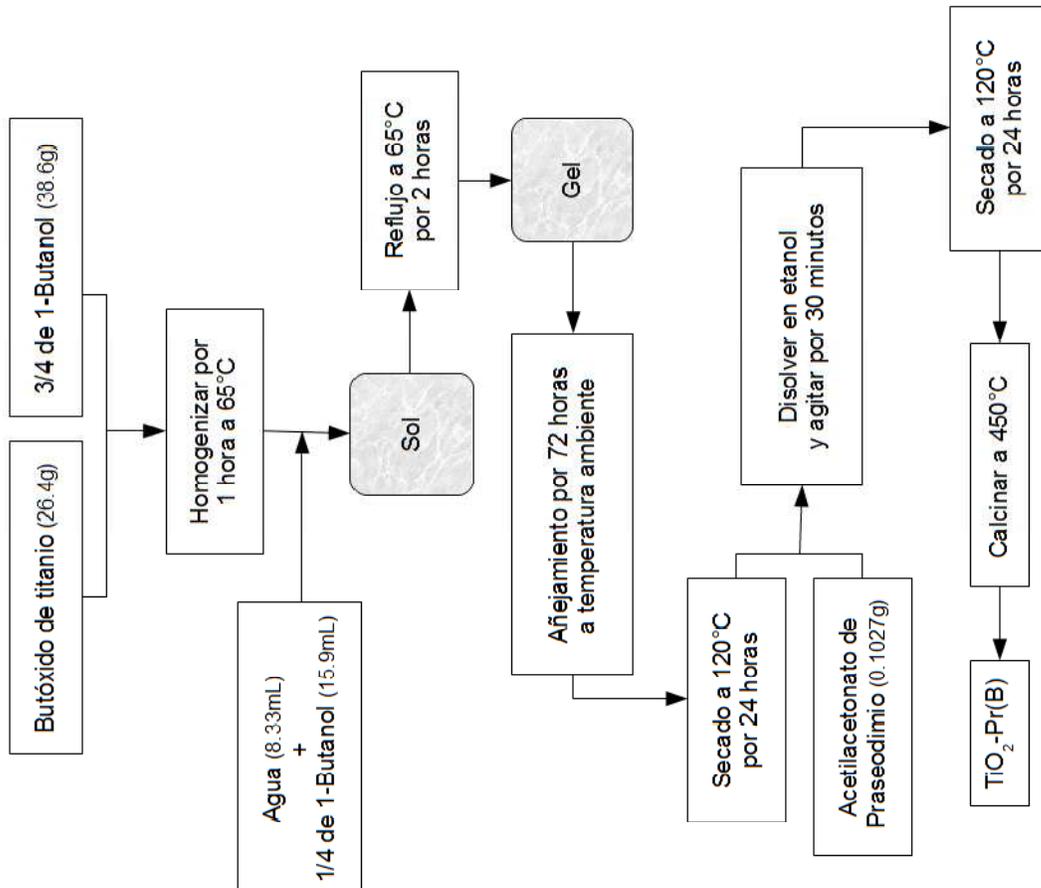


Figura 2.3. Preparación de TiO<sub>2</sub> – Pr(B) por el método sol-gel.

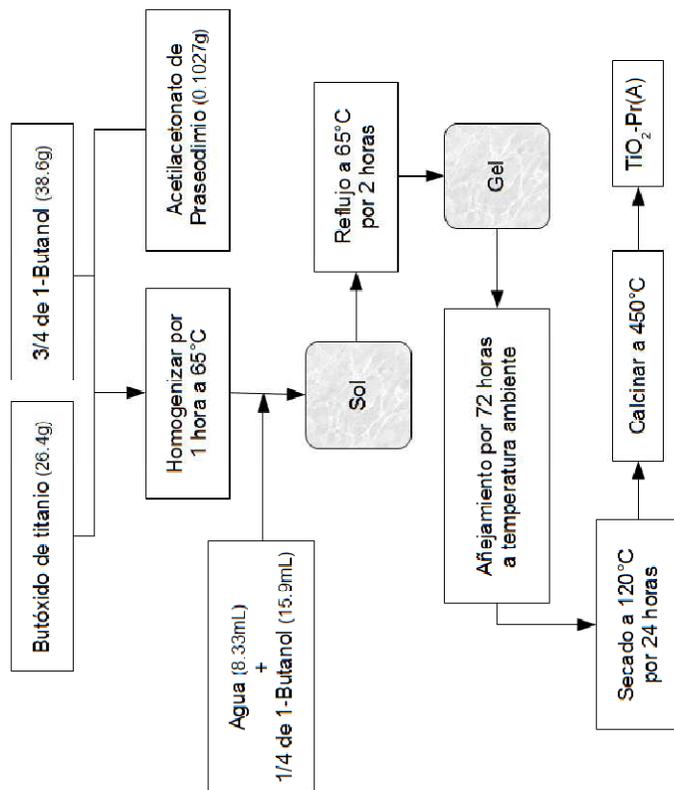


Figura 2.2. Preparación de  $\text{TiO}_2 - \text{Pr(A)}$  por el método sol-gel.

## 2.2. Caracterización de los catalizadores.

### 2.2.1. Análisis térmico.

Esta técnica se emplea para determinar los cambios físicos y químicos que ocurren en los materiales sólidos sintetizados, la cantidad de humedad, materia volátil y estabilidad térmica de los mismos, en función de la temperatura aplicada bajo una atmósfera controlada.

El análisis termogravimétrico consiste en el registro de la variación de peso de un sólido cuando se somete a un programa de temperatura programado en una atmósfera específica. El análisis térmico diferencial consiste en la medición del diferencial de temperatura entre la muestra problema y un sólido utilizado como referencia; las variaciones en la temperatura del material se atribuyen a un cambio energético en la muestra, ya sea la energía requerida (endotérmica) o la suministrada por el proceso (exotérmica), lo cual es empleado para determinar cambios de fase y estructurales en los materiales analizados.

Los análisis se realizaron en una balanza termogravimétrica TA Instruments STD 2960 Simultaneous DSC-TGA en una atmósfera de aire extraseco con un flujo de 20mL/min, variando la temperatura desde 25 hasta 800°C con una rampa de 3°C/min.

### **2.2.2. Difracción de rayos X.**

La difracción de rayos X se emplea para identificar y determinar las estructuras cristalinas de los catalizadores sólidos, la composición de las fases cristalinas, el estado de agregación y el tamaño de las partículas metálicas.

Al hacer incidir un haz de electrones de alta energía sobre un material metálico, éste emite radiación X por efecto del bombardeo electrónico. La diferencia de potencial entre el filamento que emite electrones y el material metálico que sirve como blanco se registra, de modo que el patrón originado a partir de la difracción hace posible las determinaciones previamente mencionadas.

Los análisis se realizaron en un difractómetro marca Phillips modelo Xpert-Pro utilizando la radiación del  $K\alpha$  del cobre.

### **2.2.3. Espectroscopia de reflectancia difusa.**

Los espectros de reflectancia difusa de ultravioleta-visible se utilizaron para determinar la longitud de onda a la cual los materiales absorben energía y para calcular el valor de la energía de la banda prohibida de cada uno de ellos.

La estimación de la energía de banda prohibida consiste en identificar el punto en el cual ocurre un cambio en la pendiente de la curva de absorbancia contra longitud de onda. La posición de este punto, en términos de longitud de onda ( $\lambda_g$ ), se localiza en la intersección de las dos líneas tangentes a la curva; el valor de la energía de la banda prohibida se reporta en electrovolts (eV);

además es un método alternativo para estudiar la deficiencia estequiométrica y los defectos en el material y sus propiedades semiconductoras.

Para este análisis se usó una celda de reflectancia difusa acoplada al espectrofotómetro UV-Vis Thermo Scientific modelo Evolution 300. El barrido se llevó a cabo desde 200 a 600nm en modo de absorbancia.

#### **2.2.4. Espectroscopia infrarroja.**

Los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier se emplearon para la identificación cualitativa de las especies presentes en los materiales sintetizados.

La espectroscopia infrarroja se fundamenta en el hecho de que las moléculas presentan movimientos de rotación y vibración a determinadas frecuencias, por lo que, para que un modo vibracional en una molécula sea activa al IR, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente. Las frecuencias resonantes pueden estar relacionadas con la fuerza del enlace y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones pueden ser asociadas con un tipo particular de enlace.

Para este análisis se emplearon los espectrómetros de transformada de Fourier Perkin Elmer Spectrum One, usando pastillas conteniendo la muestra a analizar y KBr como aglutinante, y Thermo Scientific Nicolet iS10, provisto de un módulo ATR Smart iTR\*.

#### **2.2.5. Microscopia electrónica de barrido.**

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido se emplearon para estudiar los aspectos morfológicos y superficiales de los materiales sintetizados.

Esta técnica se basa en la interacción de un haz de electrones con las muestras, que han sido previamente tratadas con el fin de hacerlas conductoras en caso de ser necesario. Dicho haz de electrones no atraviesa la muestra sino que explora su superficie, siguiendo una trayectoria a

través de un vacío, impulsado por medio de un voltaje de aceleración, y cuando éste incide sobre una partícula sólida, ocurre la generación de señales a partir del material estudiado.

Para la realización de este análisis se empleó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM-7401F provisto de un cañón de emisión de campo frío de 30kV, detectores de electrones secundarios *in lens* y convencional, detectores *in lens* y retractable de electrones retrodispersados, detectores *in lens* con filtro *r*, modo haz atenuado.

#### **2.2.6. Espectrometría de energía dispersa de rayos X.**

La espectrometría de energía dispersa de rayos X es una técnica analítica que se utilizó para el análisis elemental y caracterización química de una muestra.

Esta técnica se basa en la investigación de la interacción de una fuente de excitación de rayos X y una muestra. Su capacidad de caracterización se debe al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única permitiendo un único conjunto de picos en su espectro de rayos X. Para estimular la emisión de rayos X característicos de una muestra, un haz de partículas cargadas, tales como electrones o protones, o un haz de rayos X, se centra en la muestra que está siendo estudiada. En reposo, un átomo dentro de la muestra contiene electrones del estado fundamental (o no excitado) en niveles discretos de energía o capas de electrones unidos al núcleo. El haz incidente puede excitar un electrón en un nivel interior, de expulsándolo de la capa, lo que da lugar a la creación de un agujero donde estaba el electrón. Un electrón desde una capa exterior, de mayor energía, llena el agujero, y la diferencia de energía entre las capas de mayor energía y menor energía es liberada en forma de rayos X. El número y la energía de los rayos X emitidos desde una muestra pueden ser medidos por un espectrómetro de energía dispersiva.

Para la realización de este análisis se empleó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM-7401F provisto de un cañón de emisión de campo frío de 30kV, detectores de electrones secundarios *in lens* y convencional, detectores *in lens* y retractable de electrones

retrodispersados, detectores *in lens* con filtro *r*, modo haz atenuado y un sistema de microanálisis EDS Oxford INCA.

### **2.3. Evaluación de actividad catalítica.**

La actividad catalítica de los materiales sintetizados se determinó mediante pruebas de degradación de 4-clorofenol con luz UV y luz visible, y por la deshidratación de 2-propanol.

#### **2.3.1. Degradación de 4-clorofenol.**

Para la realización de las pruebas de actividad fotocatalítica, se preparó una solución madre de 4-clorofenol con una concentración de 500 ppm, a partir de la cual se prepararon soluciones de 250 mL con una concentración de 50 ppm mediante el procedimiento de dilución de una alícuota de la solución concentrada. Cada solución de 4-clorofenol se mezcló con 0.5g de catalizador en un tubo de vidrio que a su vez se colocó en el centro de un fotoreactor de acero inoxidable con acabado espejo provisto de 4 lámparas de 15W de luz UV (Cole-Parmer / Tecno-Lite F15T8BL de 365nm) o de luz visible (Tecno-Lite F15T8D de 560 lúmenes). La suspensión se agitó con una velocidad constante durante toda la reacción para asegurar homogeneidad del sistema reaccionante. Se burbujó oxígeno saturado a través de la mezcla de reacción a aproximadamente 100mL/min. Las reacciones se realizaron a temperatura y presión ambiente, enfriando el sistema reaccionante con un ventilador colocado en la parte inferior del fotoreactor. Se tomaron muestras de la mezcla de reacción y se filtraron con membranas Millipore utilizando un portafiltros de plástico Swinnex.

Todas las muestras se analizaron por cromatografía líquida de alta resolución (CLAR), carbón orgánico total (COT) y espectroscopia ultravioleta-visible para monitorear el avance de las reacciones.

##### **2.3.1.1. Cromatografía líquida de alta resolución (CLAR).**

Esta técnica se empleó para analizar cualitativa y cuantitativamente las muestras obtenidas de la mezcla de reacción.

En la cromatografía líquida de alta resolución el compuesto pasa por la columna cromatográfica a través de la fase estacionaria (normalmente un cilindro con pequeñas partículas redondeadas con ciertas características químicas en su superficie) mediante el bombeo de líquido (fase móvil) a alta presión a través de la columna. La muestra a analizar es introducida en pequeñas cantidades y sus componentes se retrasan diferencialmente dependiendo de las interacciones químicas o físicas con la fase estacionaria a medida que adelantan por la columna. El grado de retención de los componentes de la muestra depende de la naturaleza del compuesto, de la composición de la fase estacionaria y de la fase móvil. El tiempo que tarda un compuesto a ser eluido de la columna se denomina tiempo de retención y se considera una propiedad identificativa característica de un compuesto en una determinada fase móvil y estacionaria. La utilización de presión en este tipo de cromatografías incrementa la velocidad lineal de los compuestos dentro de la columna y reduce así su difusión dentro de la columna mejorando la resolución de la cromatografía. Los disolventes más utilizados son el agua, el metanol y el acetonitrilo. El agua puede contener sales o compuestos como el ácido trifluoroacético, que ayudan a la separación de los compuestos.

Los componentes presentes en las muestras de la mezcla de reacción se identificaron mediante la técnica de coinyección de estándares. Con esta técnica se determinó el tiempo de retención. Se prepararon soluciones estándar a 10ppm, 20ppm, 30ppm y 50ppm del 4-clorofenol y de algunos posibles intermediarios de la reacción de oxidación fotocatalítica, como el fenol, benzoquinona, hidroquinona, catecol, bencenotriol. Dichas soluciones se analizaron con el cromatógrafo de líquidos de alta resolución, determinándose el tiempo de retención de cada compuesto orgánico y el área de cada pico, la cual fue empleada para generar curvas de calibración de área del pico contra concentración del compuesto orgánico.

Para el análisis de las muestras se usó un cromatógrafo de líquidos Thermo Scientific Finnigan Surveyor con detector UV-Vis empleando una columna Nova-Pak Phenyl 4 $\mu$ m de 9x150mm. Se empleó un flujo de 1 mL/min y el detector UV-Vis se ajustó a 280 nm. La fase móvil utilizada fue una mezcla de 60% de una solución de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y ácido cítrico, con un 40% de metanol grado cromatográfico.

### **2.3.1.2. Carbono orgánico total (COT).**

Esta técnica permitió conocer el grado de mineralización logrado durante la reacción fotocatalítica.

El carbono orgánico total se define como la suma del carbono contenido en las especies orgánicas presentes en la muestra analizada. Para determinar la cantidad de carbono orgánico, las moléculas orgánicas deben ser destruidas para obtener una forma molecular sencilla que pueda ser cuantificada. Los métodos para la determinación del carbono orgánico total utilizan calor y oxígeno, radiación ultravioleta, oxidación química en fase líquida, o la combinación de estos métodos para convertir carbono orgánico en dióxido de carbono. Este dióxido de carbono puede ser cuantificado directamente por un analizador de infrarrojo no dispersivo, puede ser reducido a metano y cuantificado por un detector de ionización de flama, o puede ser titulado químicamente. Esta técnica no discrimina entre la molécula del contaminante y los intermediarios generados por la reacción. Sin embargo es un buen parámetro para demostrar la efectividad de la reacción.

Cada muestra de la mezcla de reacción se inyectó en un analizador de carbono orgánico total, en el cual la muestra es llevada a un tubo de combustión empacado con un catalizador de platino, que se encuentra a una temperatura de 680°C, donde se transforma en CO<sub>2</sub>. El producto de la combustión de la muestra es acarreado por un flujo de aire húmedo de alta pureza suministrado a 150mL/min y mandado a un recipiente que contiene ácido fosfórico donde cualquier residuo de carbono inorgánico es transformado en CO<sub>2</sub>, de ahí esta corriente es enfriada y pasa por un deshumidificador y un depurador de halógenos, para posteriormente ser llevada a una celda colocada en un detector infrarrojo no dispersivo para análisis de gases, donde se detecta el CO<sub>2</sub>. Este detector genera una señal eléctrica que a su vez genera un pico. El área bajo el pico es directamente proporcional a la concentración de carbono total en la muestra.

Para el análisis de las muestras se utilizó un analizador de carbón orgánico total Shimadzu 5000A.

### **2.3.1.3. Espectroscopia ultravioleta-visible.**

La espectroscopia ultravioleta-visible permitió dar seguimiento, de forma paralela a la cromatografía de gases de alta resolución, a la degradación del 4-clorofenol de forma.

Esta técnica se basa en que los compuestos orgánicos, especialmente aquellos con un alto grado de conjugación, también absorben luz en las regiones del espectro electromagnético visible o ultravioleta. La ley de Beer-Lambert establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de la solución, por lo que es posible determinar la concentración de compuestos orgánicos por medio de esta técnica.

Para el análisis de las muestras se utilizó un espectrofotómetro UV-Visible Shimadzu UV-240.

### **2.3.2. Deshidratación de 2-propanol.**

Esta técnica se empleó para identificar la presencia de sitios ácidos en la superficie de los materiales sintetizados.

La deshidratación de alcoholes es el proceso químico que consiste en la transformación de un alcohol a un alqueno por procesos de eliminación. Este procedimiento se lleva a cabo en presencia de un ácido mineral que se utiliza para extraer el grupo hidroxilo del alcohol, generando una carga positiva en el carbono del cual fue extraído el hidroxilo, el cual tiene una interacción eléctrica con los electrones más cercanos, principalmente electrones de un hidrógeno en el caso de no tener otro sustituyente, para formar un doble enlace en su lugar.

Las pruebas se realizaron en una microplanta que opera a presión atmosférica y flujo continuo, la cual consta de un sistema de saturación, un reactor tubular de lecho fijo y un cromatógrafo de gases para el análisis de productos.

Las reacciones se llevaron a cabo por una hora con 100mg del catalizador. Se empleó un flujo de 20mL/min de N<sub>2</sub> para el arrastre del 2-propanol. El saturador se mantuvo a 0°C en un baño refrigerante de temperatura programable.

Para el análisis en línea de los productos de reacción se utilizó un cromatógrafo de gases Varian Star 3400CX. Las condiciones de operación del cromatógrafo de gases se indican en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Condiciones de operación del cromatógrafo de gases.

Flujo de H <sub>2</sub>	20mL/min
Flujo de N <sub>2</sub>	15mL/min
Flujo de aire seco	205mL/min
Temperatura de la columna	37°C
Temperatura del inyector	150°C
Temperatura del detector	200°C

### 3. Discusión de resultados.

#### 3.1. Análisis térmico.

En el análisis termogravimétrico de los materiales sintetizados (Figura 3.1) se observa una pérdida de peso del 22% para el Ti(OH)<sub>4</sub> y de alrededor del 27% para el Ti(OH)<sub>4</sub>-Pr(A) y del 18% para el Ti(OH)<sub>4</sub>-Pr(B) en el intervalo de 25 a 400°C. De acuerdo al análisis térmico diferencial (Figura 3.2), el pico exotérmico localizado a 220°C se atribuye a la eliminación de humedad, la liberación y/o

combustión de alcohol ocluido en la red de polímero inorgánico; el pico exotérmico que se presenta alrededor de 390-400°C se atribuye a la pérdida de grupos OH, lo cual indica el término de la transformación del hidróxido a óxido de titanio y la aparición de la fase cristalina<sup>[41]</sup>. Después de los 500°C los materiales muestran un incremento gradual en la señal de diferencial de temperatura que puede estar ligado a un cambio en la composición de fases del material.

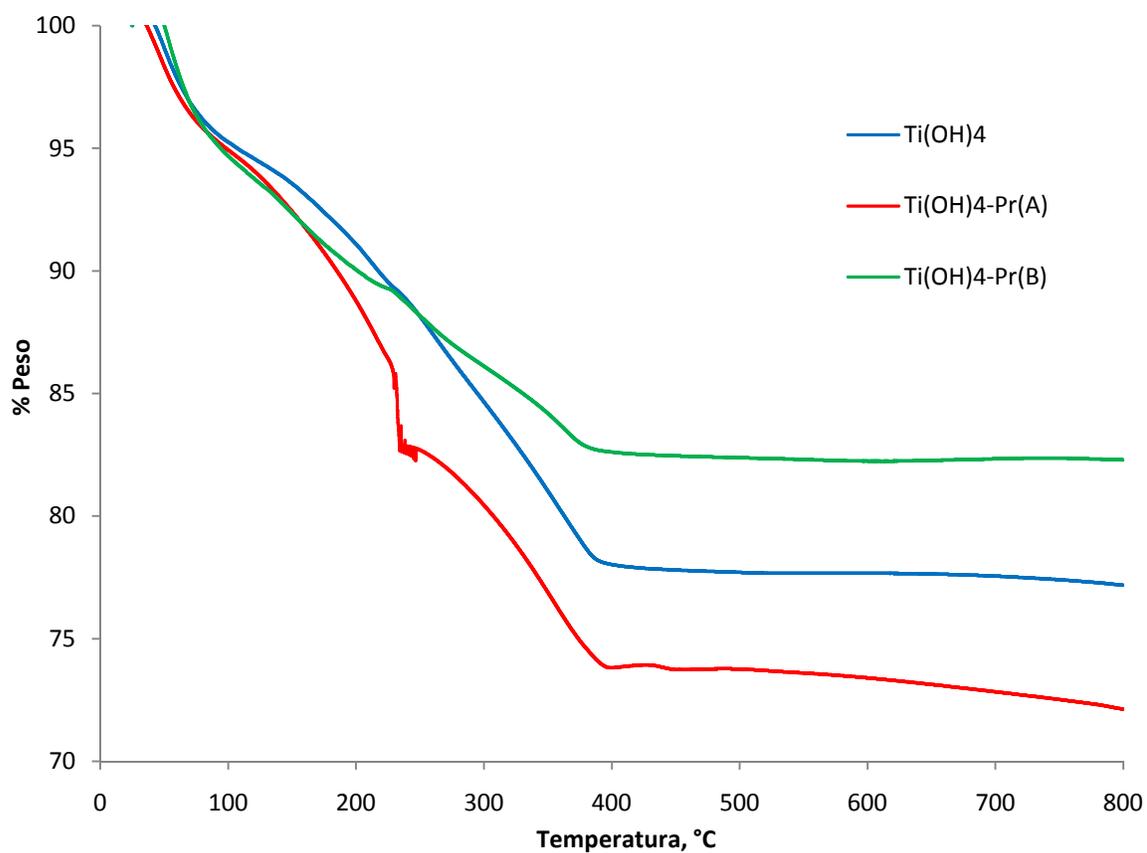


Figura 3.1. Análisis termogravimétrico (ATG) correspondiente al  $\text{Ti(OH)}_4$ ,  $\text{Ti(OH)}_4\text{-Pr(A)}$  y  $\text{Ti(OH)}_4\text{-Pr(B)}$ .

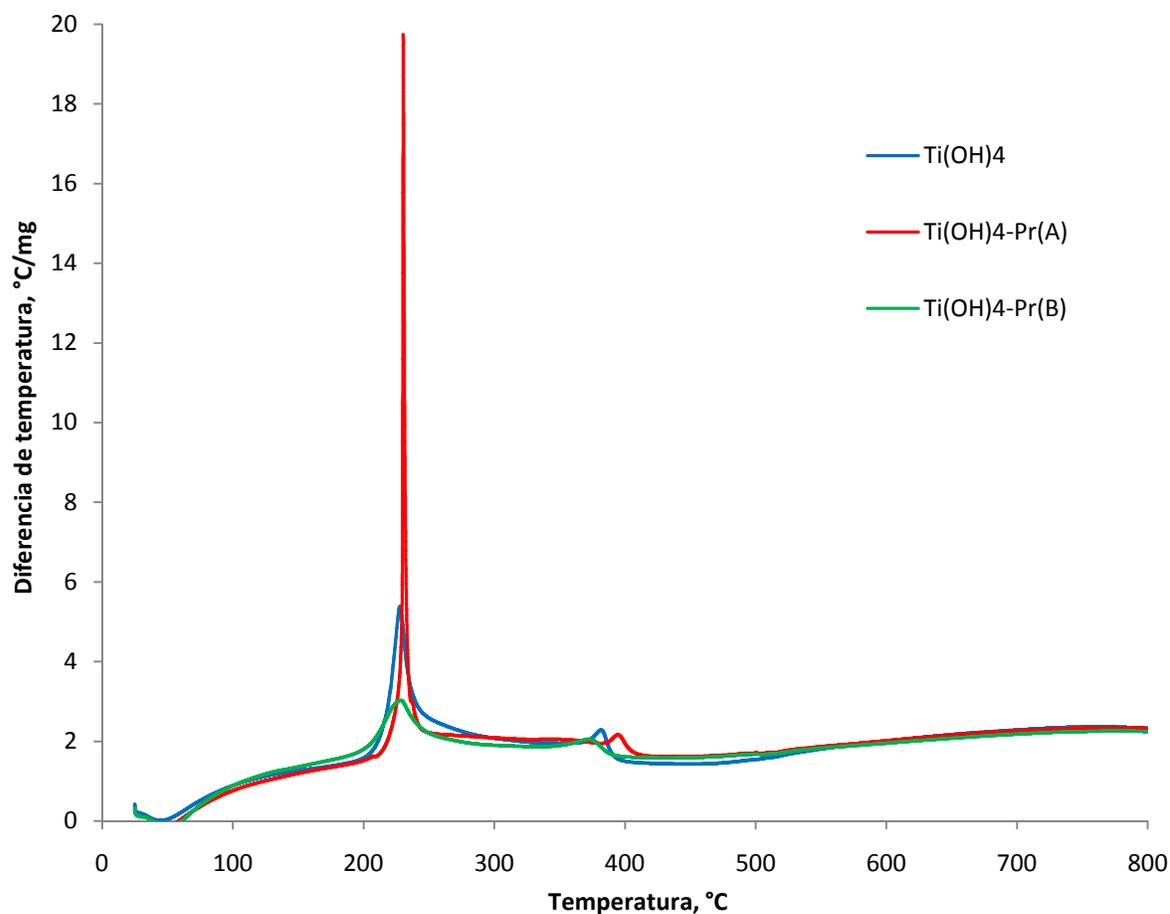


Figura 3.2. Análisis térmico diferencial (ATD) correspondiente al  $\text{Ti(OH)}_4$ ,  $\text{Ti(OH)}_4\text{-Pr(A)}$  y  $\text{Ti(OH)}_4\text{-Pr(B)}$ .

### 3.2. Difracción de rayos X.

Los resultados de difracción de rayos X (Figura 3.3) muestran el pico característico de la fase anatasa a  $25.3^\circ$  junto con los picos a  $37.8$ ,  $48.5$ ,  $54$ ,  $55.5$ ,  $62.5$ ,  $68.9^\circ$  característicos también de la misma la fase<sup>[42,43]</sup>, en los nueve materiales sintetizados; además, en el  $\text{TiO}_2\text{-Pr(B2)}$  se presenta el pico característico de la fase rutilo a  $27.4^\circ$  y los picos a  $36$ ,  $39.1$ ,  $41.1$ ,  $44$ ,  $54.2$ ,  $56.8$ ,  $62.8$ ,  $64$ ,  $69$  y  $69.8^\circ$  propios de dicha fase<sup>[42,43]</sup>, lo que demuestra la coexistencia de ambas fases cristalinas en este material y que la presencia del praseodimio no inhibió la presencia de ésta fase como ha sido reportado anteriormente<sup>[30,32-36]</sup>. No se aprecian picos correspondientes al óxido de praseodimio en los espectros de los materiales dopados posiblemente debido a la baja cantidad y alta dispersión del praseodimio. La posición de los picos correspondientes a las fases identificadas no presenta un desplazamiento respecto a aquellos del  $\text{TiO}_2$  puro.

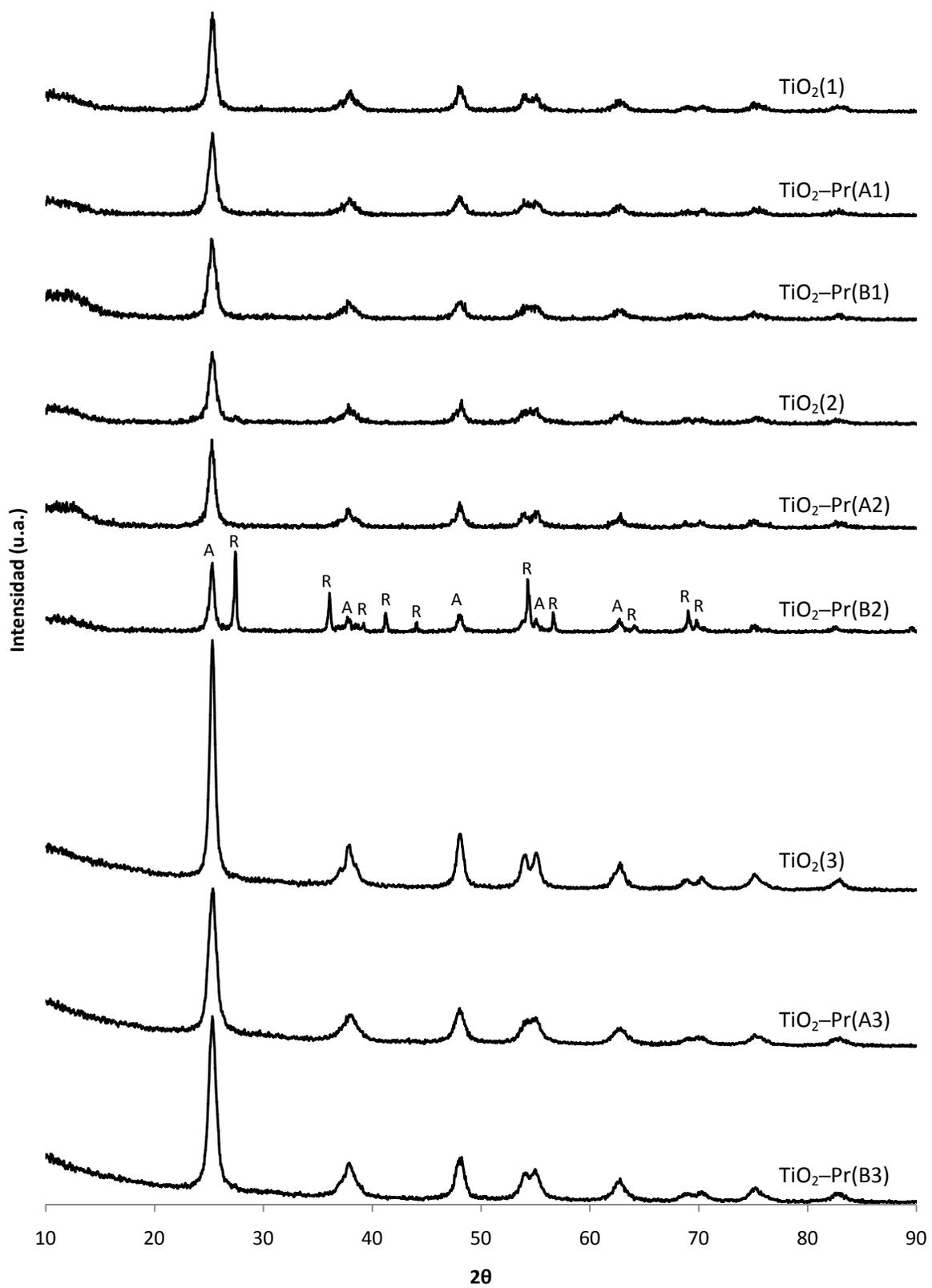


Figura 3.3. Difracción de rayos X de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> sintetizados.

El tamaño de cristal fue calculado por medio de la ecuación de Scherrer de acuerdo al FWHM del pico (101) de la fase anatasa y del pico (110) de la fase rutilo. Los resultados se muestran en la tabla 3.1.

Los materiales dopados con praseodimio y calcinados en atmósfera estática presentan una disminución en el tamaño de cristal, correspondiente al comportamiento en el TiO<sub>2</sub> dopado con un lantánido, ya que se ha reportado que la presencia de lantánidos modifica las distancias Ti – Ti promoviendo la formación de cristales de menor tamaño<sup>[30,32-36,43]</sup>. Los materiales dopados con praseodimio y calcinados en atmósfera dinámica presentan un aumento en el tamaño de cristal que puede ser consecuencia de un distinto ordenamiento en las partículas y que a su vez la presencia del praseodimio no tiene el efecto anteriormente mencionado bajo estas condiciones de calcinación.

Tabla 3.1 Distribución de tamaño de cristal.

Catalizador	Tamaño de cristal (nm)
TiO <sub>2</sub> (1)	12
TiO <sub>2</sub> -Pr(A1)	11
TiO <sub>2</sub> -Pr(B1)	10
TiO <sub>2</sub> (2)	9
TiO <sub>2</sub> -Pr(A2)	12
TiO <sub>2</sub> -Pr(B2)	16 (Anatasa)
	37 (Rutilo)
TiO <sub>2</sub> (3)	14
TiO <sub>2</sub> -Pr(A3)	9
TiO <sub>2</sub> -Pr(B3)	10

La relación anatasa – rutilo para el TiO<sub>2</sub>-Pr(B2) se obtuvo mediante la ecuación 3.1, donde X<sub>A</sub> es la fracción de la fase anatasa, I<sub>R</sub> es la intensidad del pico (110) de la fase rutilo, I<sub>A</sub> es la intensidad del

pico (101) de la fase anatasa y 1.265 es el coeficiente de dispersión<sup>[43]</sup>, obteniéndose un 32% de anatasa y un 68% de rutilo.

Ecuación 3.1 
$$X_A = \left[ 1 + 1.265 \left( \frac{I_R}{I_A} \right) \right]$$

### 3.3 Reflectancia difusa.

El procedimiento utilizado para la estimación de la longitud de onda ( $\lambda_g$ ) a la cual se activa el catalizador y la energía de la banda prohibida ( $E_g$ ) consiste en encontrar el punto donde ocurre el cambio abrupto en la pendiente de la curva de absorbancia contra longitud de onda. La posición de este punto se localiza en la intersección de las dos líneas tangentes a la curva como se muestra en la figura 3.4. El valor de la energía de la banda prohibida se calculó con la ecuación 3.2.

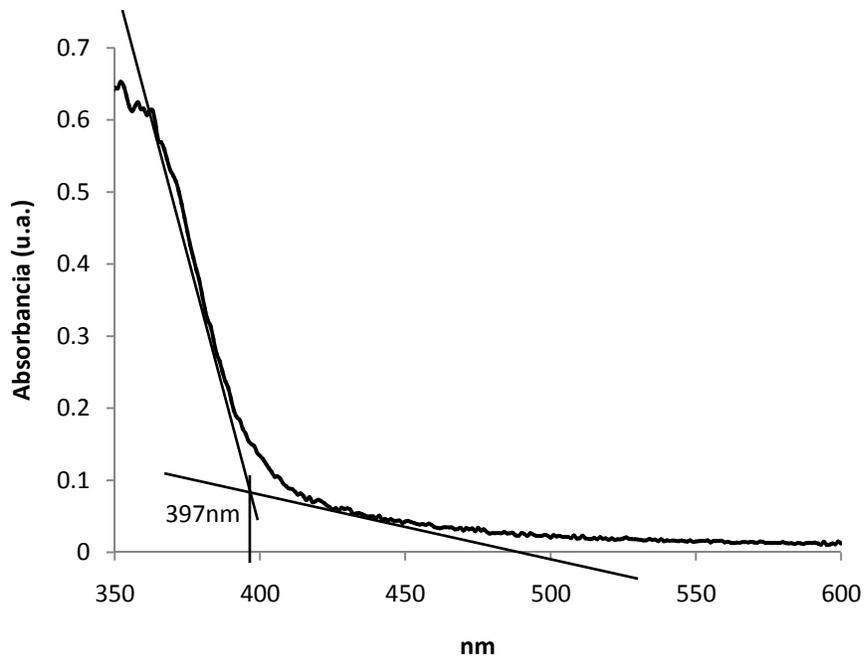


Figura 3.4. Espectro de reflectancia difusa de TiO<sub>2</sub>.

Ecuación 3.2 
$$E_g = \left( \frac{1240}{\lambda_g} \right)$$

De acuerdo las estimaciones realizadas a partir de los espectros de reflectancia difusa (Figura 3.5) los materiales dopados con praseodimio presentan absorción en el espectro visible y una importante disminución en la energía de banda prohibida, lo cual sugiere que éstos materiales presentarán actividad en presencia de luz visible<sup>[30,32-36]</sup>, presentándose un considerable incremento en la absorbancia para el TiO<sub>2</sub>-Pr(B2). Los resultados de los cálculos de energía de banda prohibida se presentan en la tabla 3.2.

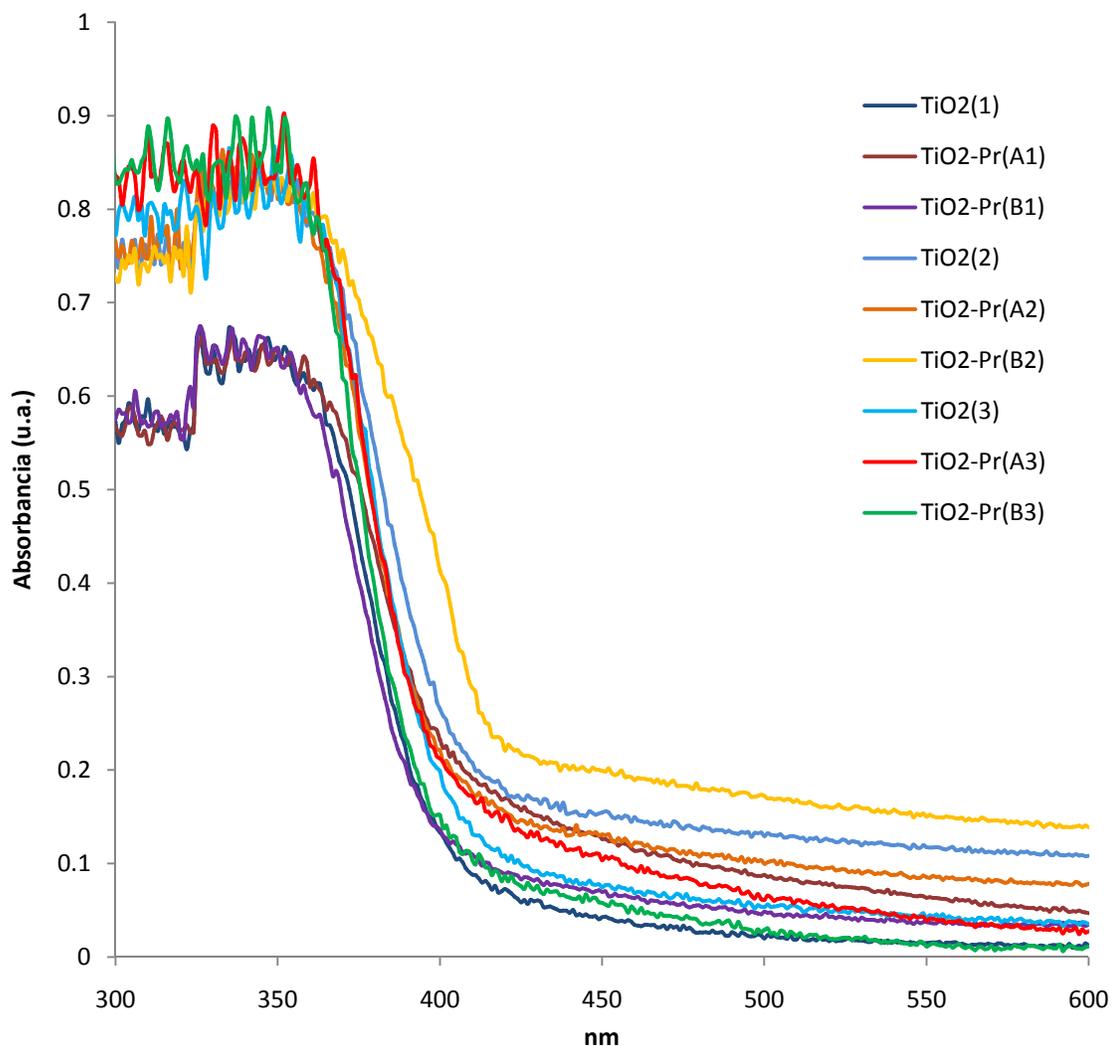


Figura 3.5. Espectros de reflectancia difusa de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> sintetizados.

Tabla 3.2. Energía de banda prohibida.

Catalizador	$\lambda_g$ (nm)	$E_g$ (eV)
TiO <sub>2</sub> (1)	402	3.08

TiO <sub>2</sub> – Pr(A1)	412	3.00
TiO <sub>2</sub> – Pr(B1)	407	3.05
TiO <sub>2</sub> (2)	402	3.08
TiO <sub>2</sub> – Pr(A2)	407	3.05
TiO <sub>2</sub> – Pr(B2)	415	2.98
TiO <sub>2</sub> (3)	402	3.08
TiO <sub>2</sub> – Pr(A3)	405	3.06
TiO <sub>2</sub> – Pr(B3)	410	3.02

### 3.4. Espectroscopia Infrarroja.

Los espectros FTIR de los materiales (Figura 3.6) muestran que en  $550\text{cm}^{-1}$  se encuentra la señal correspondiente al estiramiento Ti–O y a  $\sim 620\text{cm}^{-1}$  la atribuida al puente Ti–O–Ti, no se logra identificar una señal correspondiente al praseodimo debido a la baja cantidad añadida del lantánido. La señal a  $1700\text{cm}^{-1}$  corresponde a una flexión O–H y las bandas a 2350, 3200 y 3400- $3500\text{cm}^{-1}$  a estiramientos O–H que indican el grado de deshidratación/deshidroxilación de los materiales posterior a la calcinación. La señal a  $3700\text{cm}^{-1}$  corresponde a grupos OH fisisorbidos<sup>[32]</sup>. Las señales a  $1240\text{cm}^{-1}$  de estiramiento C–C, a  $1380\text{cm}^{-1}$  de flexión –C–H, a  $1600\text{cm}^{-1}$  de estiramiento C–O y a  $3000\text{cm}^{-1}$  de estiramiento C–H son indicadores de la efectividad de la calcinación.

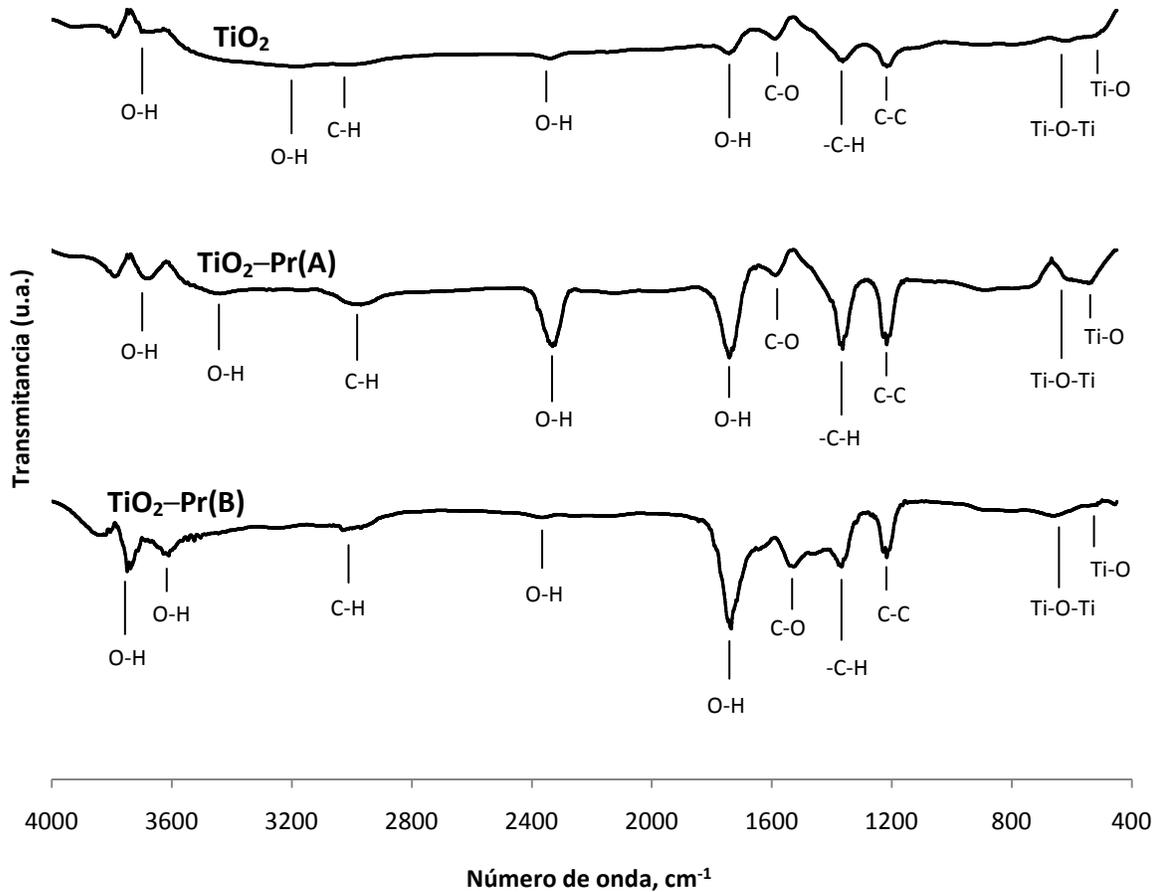


Figura 3.6. Espectros FTIR de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> sintetizados.

### 3.5. Microscopia electrónica de barrido.

Las imágenes SEM de los materiales sintetizados (Figuras 3.7 a 3.12) muestran que las partículas tomaron una forma esférica como consecuencia de emplear el método sol-gel para su síntesis. Las partículas más grandes están constituidas por aglomerados de esferas de menor tamaño, lo que se puede apreciar con mayor claridad en la figura 3.9. En los materiales modificados con praseodimio (Figuras 3.8, 3.9, 3.11 y 3.12) se logra identificar una disminución en el tamaño de partícula como consecuencia de la presencia del lantánido<sup>[30,32-36,43]</sup>.

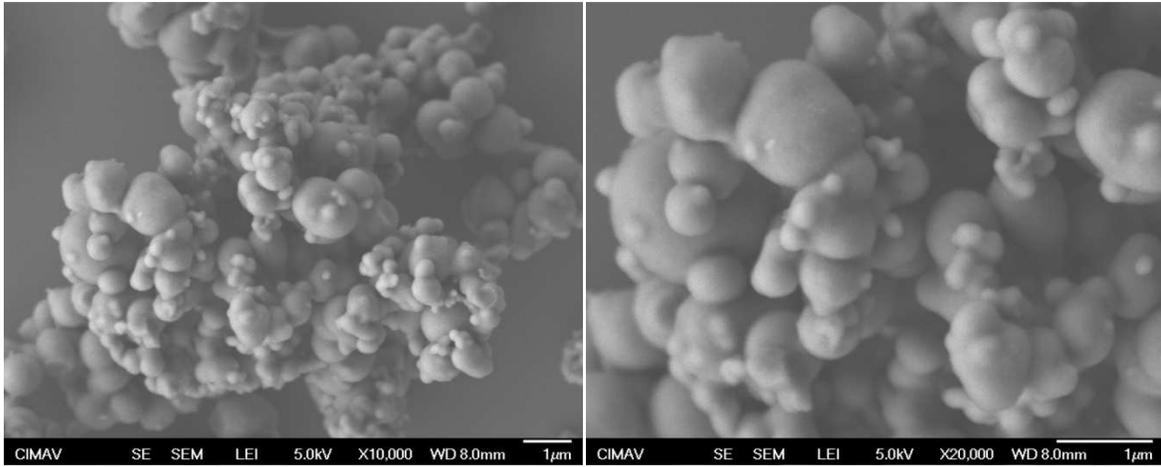


Figura 3.7. Imagen SEM del TiO<sub>2</sub>(2)

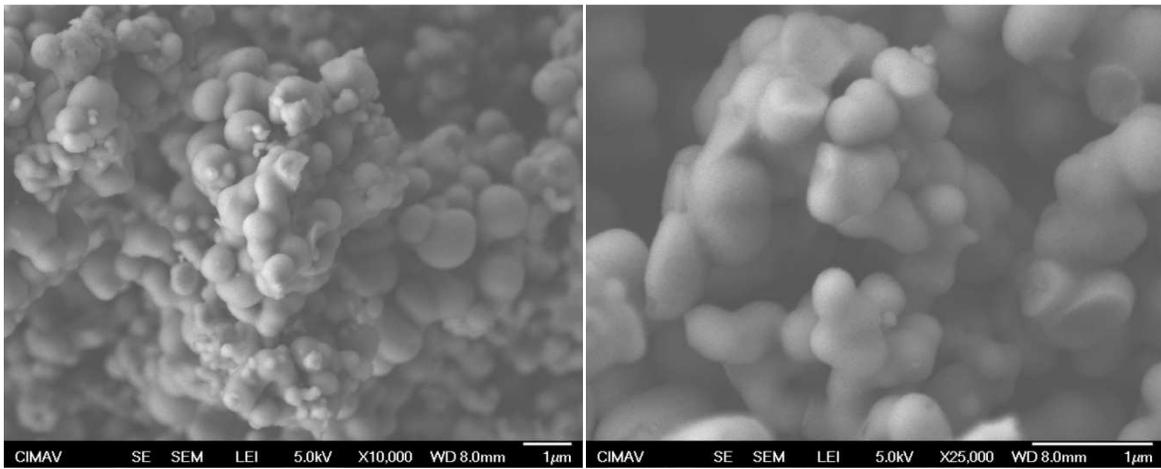


Figura 3.8. Imagen SEM del TiO<sub>2</sub>-Pr(A2)

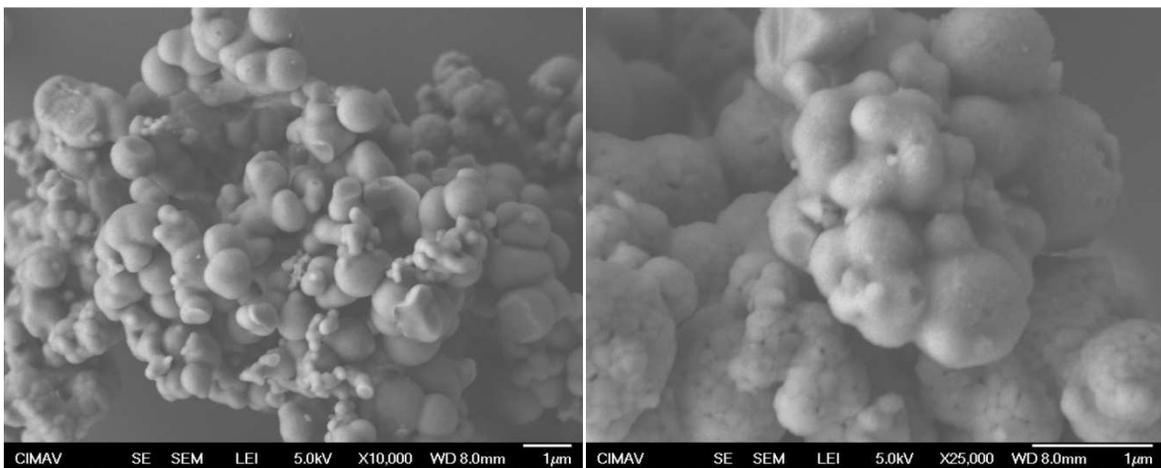


Figura 3.9. Imagen SEM del TiO<sub>2</sub>-Pr(B2)

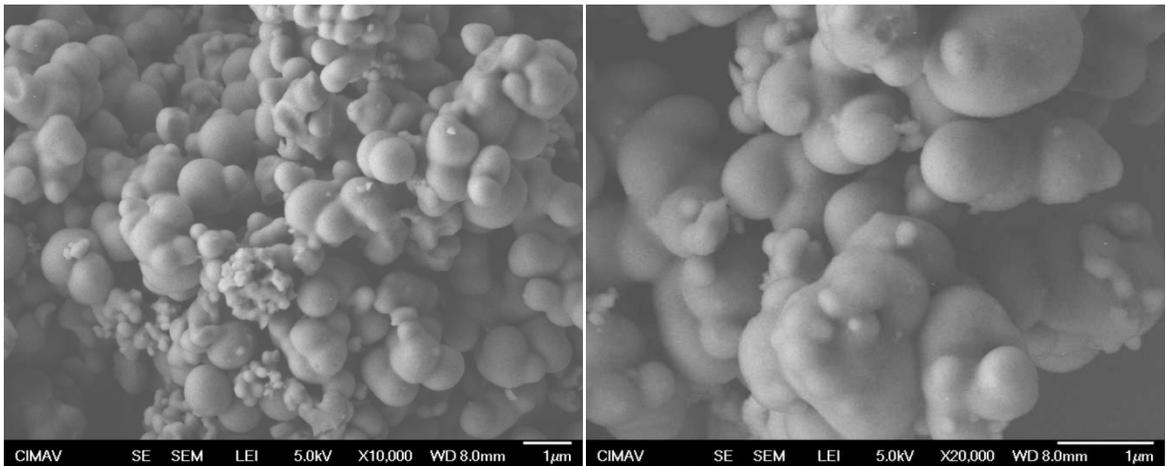


Figura 3.10. Imagen SEM del TiO<sub>2</sub>(3)

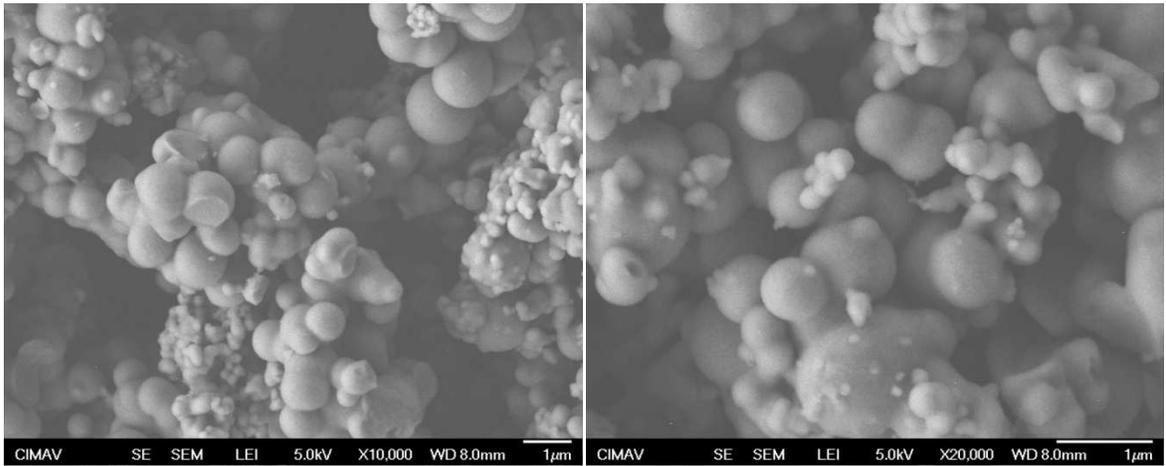


Figura 3.11. Imagen SEM del TiO<sub>2</sub>-Pr(A3)

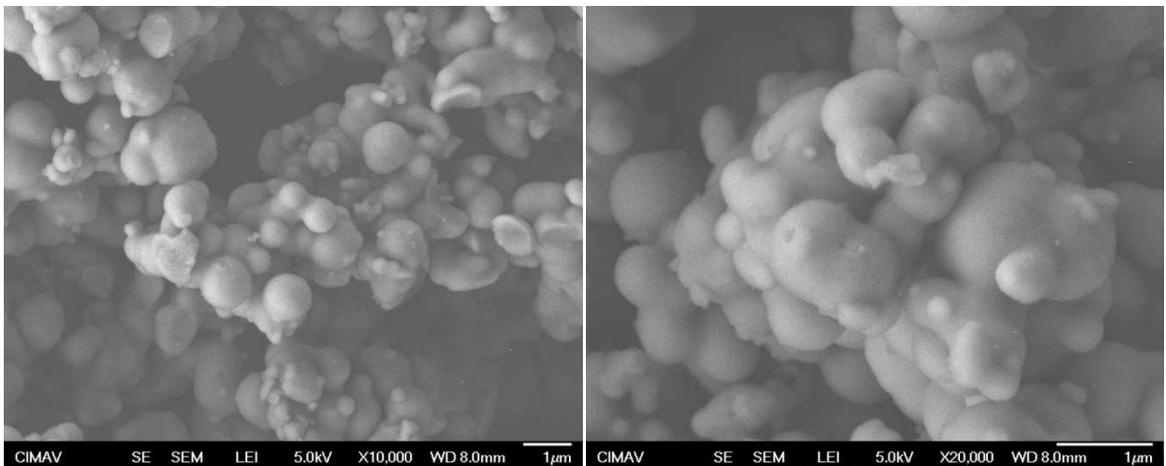


Figura 3.12. Imagen SEM del TiO<sub>2</sub>-Pr(B3)

### 3.6. Espectrometría de energía dispersa de rayos X.

Los análisis por espectrometría de energía dispersa se realizaron para identificar la composición elemental de los materiales sintetizados. Se identificaron picos de difracción K a 0.49, 4.52 y 4.95keV correspondientes al titanio, a 0.52keV para el oxígeno elemental<sup>[44]</sup> y a 1.12, 4.48, 4.97, 5.45, 5.83, 6.32 y 6.55keV para el praseodimio en las regiones analizadas como se muestra en las figuras 3.13 a 3.18. Los resultados de los análisis se encuentran en la tabla 3.3. En la figuras 3.13 a 3.16 se observa que los espectros muestran una señal de silicio, dicha señal corresponde al portamuestras empleado y por lo tanto no se considera dentro de la estimación.

De acuerdo a los resultados, la relación atómica del titanio es ~30% y del oxígeno ~70%. Para la formación del TiO<sub>2</sub> se requiere ~60% atómico de oxígeno, por lo que el ~10% restante puede corresponder a grupos OH que no fueron completamente eliminados durante la calcinación del material o incluso a la formación de Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la superficie.

Los mapas elementales muestran que la distribución del praseodimio no es homogénea, en su lugar se forman aglomerados de distribución irregular en todo el material, por lo que no es posible determinar por este medio cual método de impregnación es más eficiente.

Tabla 3.3. Composición elemental de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> sintetizados.

Catalizador	Elemento	% atómico	% peso
TiO <sub>2</sub> (2)	O	71	44.99
	Ti	29	55.01
TiO <sub>2</sub> -Pr(A2)	O	71.51	46.56
	Ti	27.33	52.54

	Pr	0.16	0.9
	O	69.25	42.77
TiO <sub>2</sub> -Pr(B2)	Ti	30.65	56.69
	Pr	0.1	0.54
	O	74.53	47.23
TiO <sub>2</sub> (3)	Ti	25.47	52.77
	O	72.67	46.99
TiO <sub>2</sub> -Pr(A3)	Ti	27.30	52.86
	Pr	0.03	0.15
	O	78.62	54.98
TiO <sub>2</sub> -Pr(B3)	Ti	21.32	44.64
	Pr	0.06	0.38

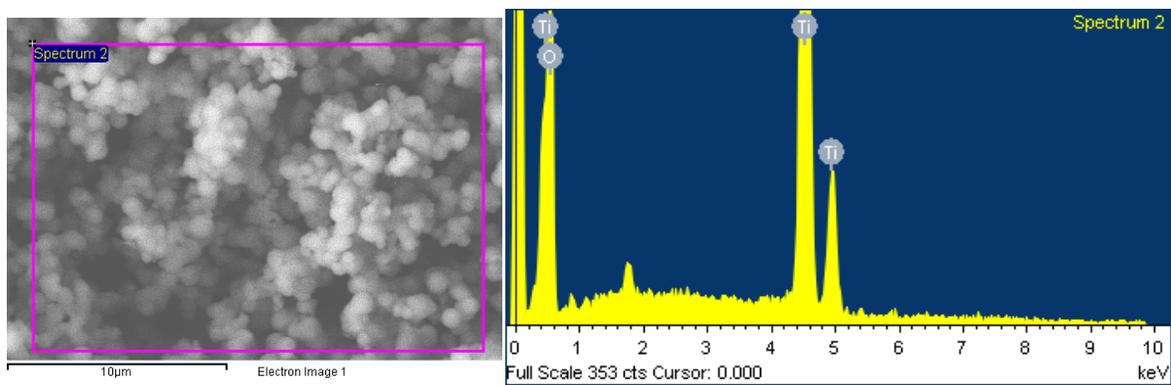


Figura 3.13. Espectro de energía dispersa de rayos X del TiO<sub>2</sub>(2).

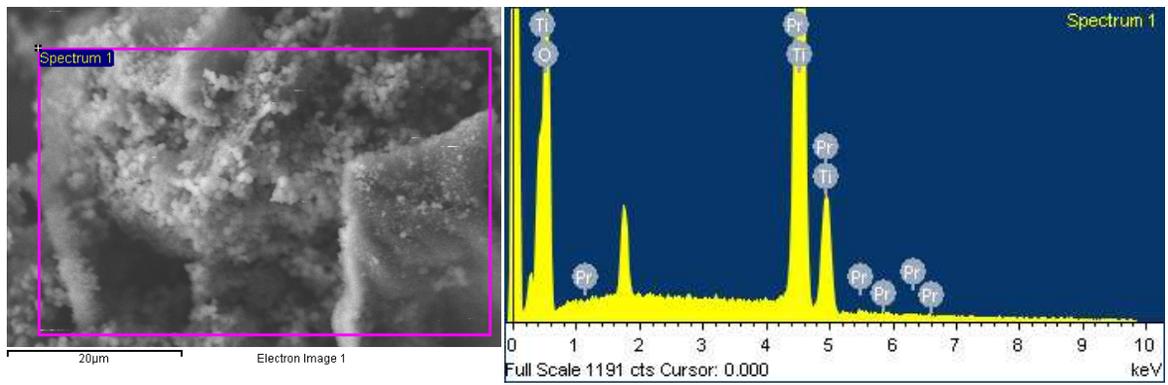


Figura 3.14. Espectro de energía dispersa de rayos X del  $\text{TiO}_2\text{-Pr(A2)}$

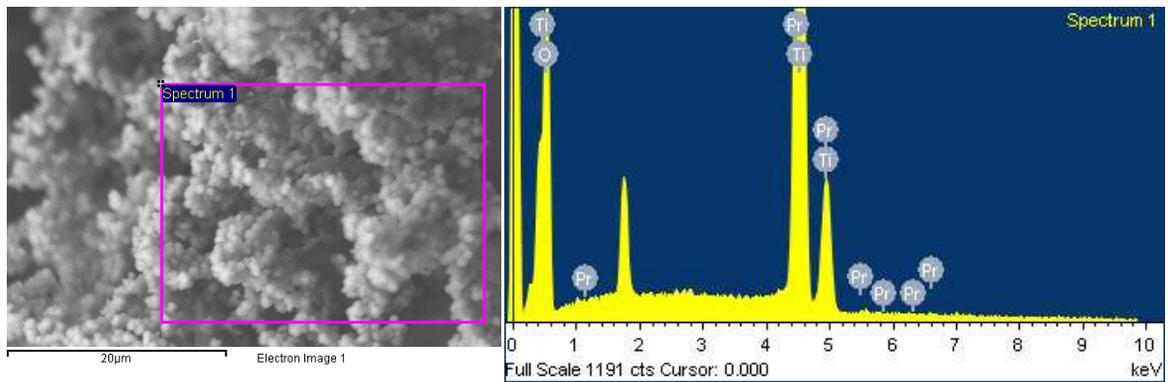


Figura 3.15. Espectro de energía dispersa de rayos X del  $\text{TiO}_2\text{-Pr(B2)}$

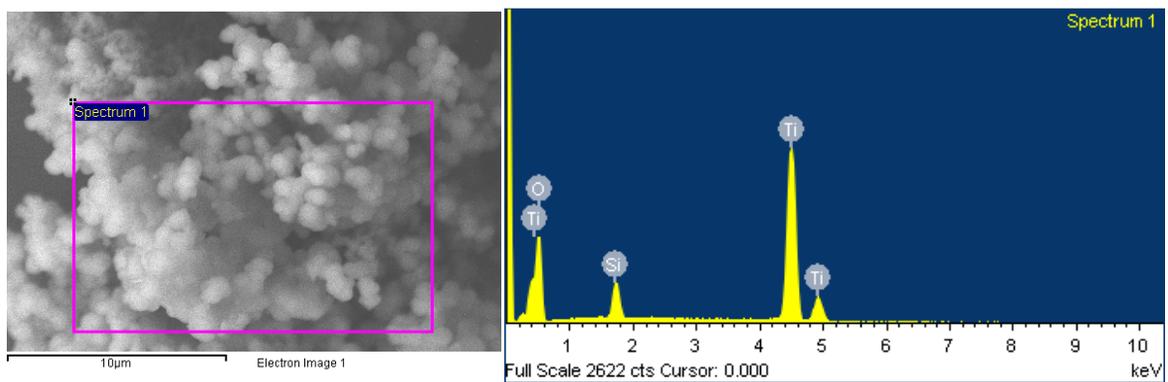


Figura 3.16. Espectro de energía dispersa de rayos X del  $\text{TiO}_2(3)$

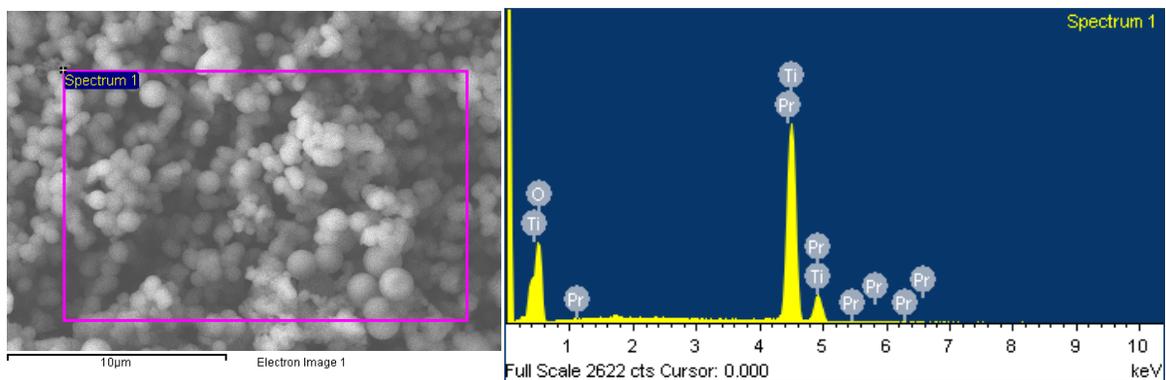


Figura 3.17. Espectro de energía dispersa de rayos X del  $\text{TiO}_2\text{-Pr(A3)}$

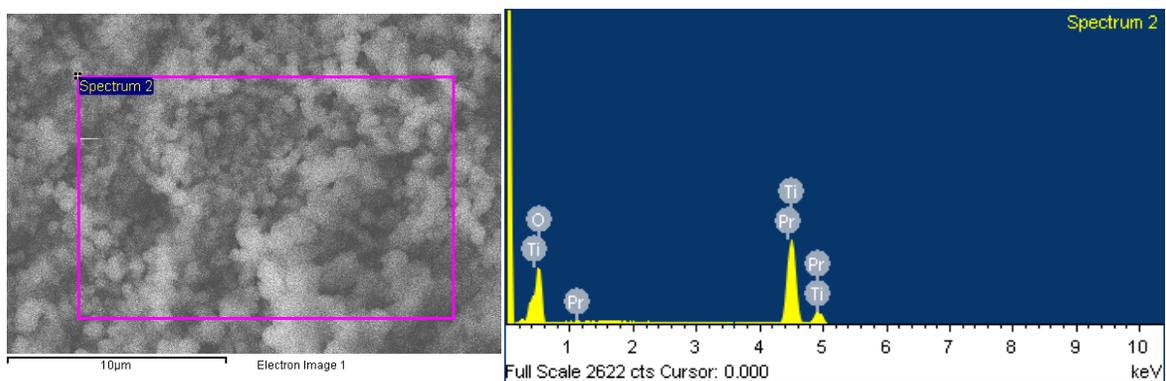


Figura 3.18. Espectro de energía dispersa de rayos X del  $\text{TiO}_2\text{-Pr(B3)}$

### 3.7. Degradación de 4-clorofenol.

Los resultados de las pruebas de degradación de 4-clorofenol muestran que los catalizadores de  $\text{TiO}_2$  dopados con Pr son activos tanto en presencia de luz UV como de luz visible, confirmándose la efectividad de los materiales en la separación de pares electrón-hueco. También se observa como en algunos de ellos la presencia del praseodimio y el método de incorporación del mismo influyen en la capacidad de inhibir la de recombinación de pares electrón-hueco.

#### 3.7.1. Cromatografía líquida de alta resolución.

Por medio de los resultados obtenidos por cromatografía líquida se observa que en las reacciones realizadas con luz UV (Figura 3.19), los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-Pr(B1)}$  y  $\text{TiO}_2\text{-Pr(B3)}$  presentan mayor actividad catalítica que el resto de los materiales sintetizados, aunque no logran igualar la actividad fotocatalítica presentada por el  $\text{TiO}_2$  Degussa P25. Este efecto en los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-Pr(B1)}$  y  $\text{TiO}_2\text{-Pr(B3)}$  probablemente está ligado a sus condiciones de síntesis, influye en la distribución del praseodimio y su capacidad de interacción con el  $\text{TiO}_2$ , lo que trae como consecuencia un favorecimiento en la separación e inhibición de recombinación del par electrón-hueco<sup>[30,32-36,43]</sup>. En el caso de los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-Pr(A1)}$  y  $\text{TiO}_2\text{-Pr(A3)}$  también ocurre un mejoramiento en su actividad fotocatalítica, no al mismo grado que con los otros catalizadores también dopados con praseodimio, lo cual muy probablemente esté relacionado a que su método de síntesis influye en la interacción del praseodimio con el  $\text{TiO}_2$ . Los catalizadores dopados con praseodimio que se calcinaron en atmósfera dinámica no presentan una actividad fotocatalítica distinta a la observada en los catalizadores sin modificar.

En el caso de las reacciones de degradación de 4-clorofenol con luz visible (Figura 3.20) se encontró que los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-Pr(B2)}$  y  $\text{TiO}_2\text{-Pr(A2)}$  presentaron la mayor actividad fotocatalítica, hecho que sugiere que las condiciones de síntesis y el método de calcinación modificaron al  $\text{TiO}_2$  de modo que se mejoró su respuesta a la luz visible. El  $\text{TiO}_2\text{-Pr(B3)}$  también presentó una buena respuesta a la luz visible, demostrándose lo reportado con respecto al comportamiento de los catalizadores de  $\text{TiO}_2$  modificados con lantánidos<sup>[30,32-36]</sup>. El  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 no presentó actividad en presencia de luz visible.

Las curvas de calibración correspondientes al 4-clorofenol y a los intermediarios de reacción identificados se encuentran en el apéndice.

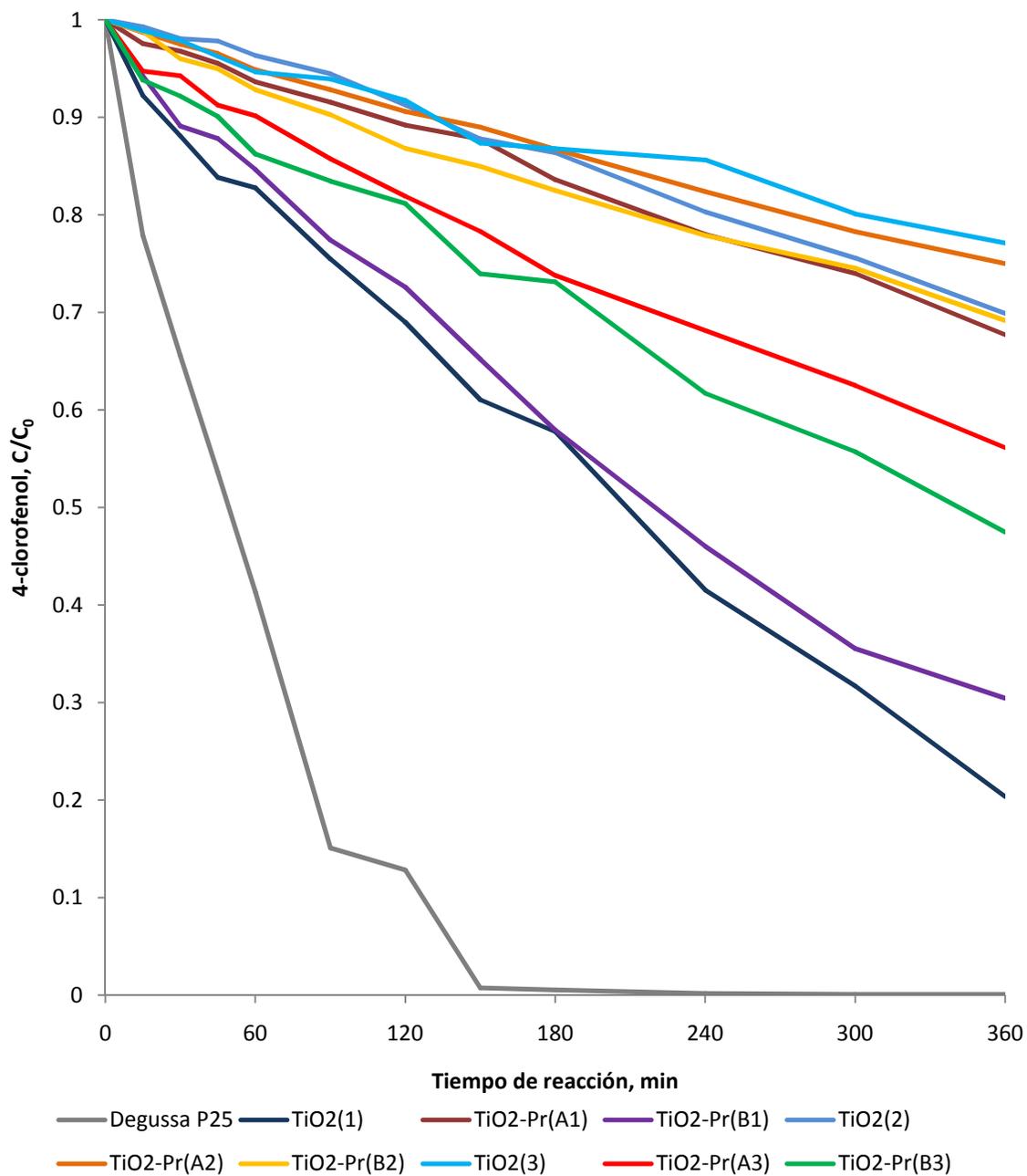


Figura 3.19. Degradación de 4-clorofenol en luz UV.

Condiciones de reacción:

Masa de catalizador = 2g/L

Concentración inicial de 4-clorofenol = 50ppm

Flujo de O<sub>2</sub> = 100mL/min

λ lámpara = 365nm

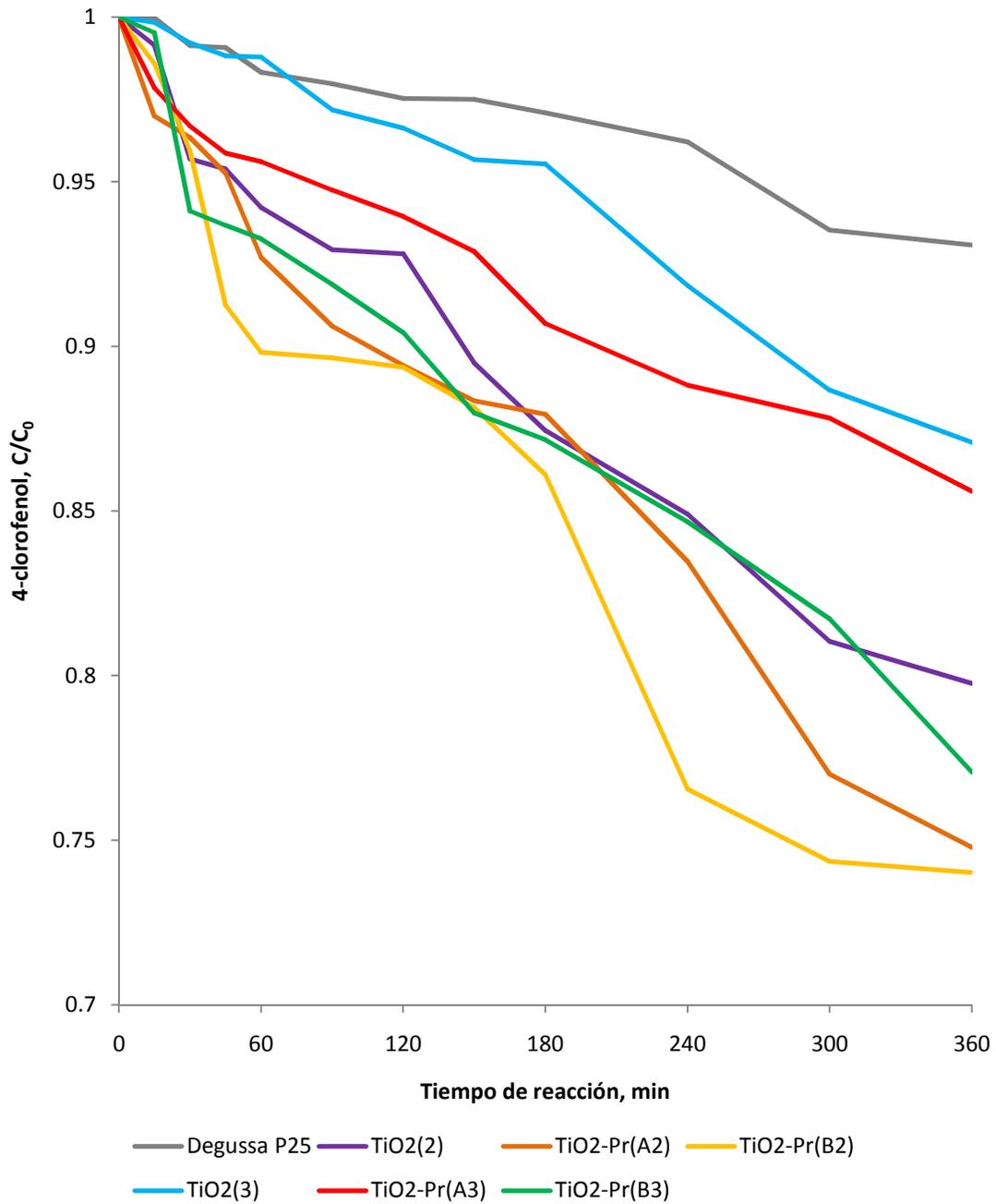


Figura 3.20. Degradación de 4-clorofenol en luz visible.

Condiciones de reacción:

Masa de catalizador = 2g/L

Concentración inicial de 4-clorofenol = 50ppm

Flujo de O<sub>2</sub> = 100mL/min

λ lámpara = 405nm

### **3.7.2. Carbono orgánico total.**

De forma paralela a los resultados obtenidos por cromatografía líquida de alta resolución, se encontró que en las degradaciones de 4-clorofenol en luz UV (Figura 3.21) el  $\text{TiO}_2\text{-Pr(B1)}$  y el  $\text{TiO}_2\text{-Pr(B3)}$  presentaron una mayor capacidad de mineralización comparado con el resto de los catalizadores sintetizados. Nuevamente en este caso el  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 presentó la mayor mineralización. En las reacciones con luz visible (Figura 3.22) también el  $\text{TiO}_2\text{-Pr(B2)}$  y el  $\text{TiO}_2\text{-Pr(A2)}$  presentaron una mayor mineralización que el resto de los materiales sintetizados.

### **3.7.3. Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol.**

Los resultados de cromatografía líquida de alta resolución mostraron que para la reacción de degradación de 4-clorofenol con  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 en luz UV (Figura 3.23) el intermediario producido en mayor proporción fue fenol. Para las reacciones de degradación 4-clorofenol con los catalizadores  $\text{TiO}_2(1)$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Pr(A1)}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Pr(B1)}$ ,  $\text{TiO}_2(2)$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Pr(A2)}$  y  $\text{TiO}_2\text{-Pr(B2)}$  (Figuras 3.24 a 3.32), también efectuadas con luz UV, el intermediario producido en mayor proporción fue hidroquinona, seguido por benzoquinona. En el caso de las reacciones realizadas con luz UV usando los catalizadores  $\text{TiO}_2(3)$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Pr(A3)}$  y  $\text{TiO}_2\text{-Pr(B3)}$  (Figuras 3.33 a 3.39) el intermediario producido en mayor proporción fue fenol y catecol en segundo lugar.

Para las reacciones de degradación 4-clorofenol con luz visible (Figuras 3.33 a 3.39) para todos los catalizadores, tanto el  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 como con los sintetizados, los intermediarios producidos en mayor proporción fueron benzoquinona y fenol.

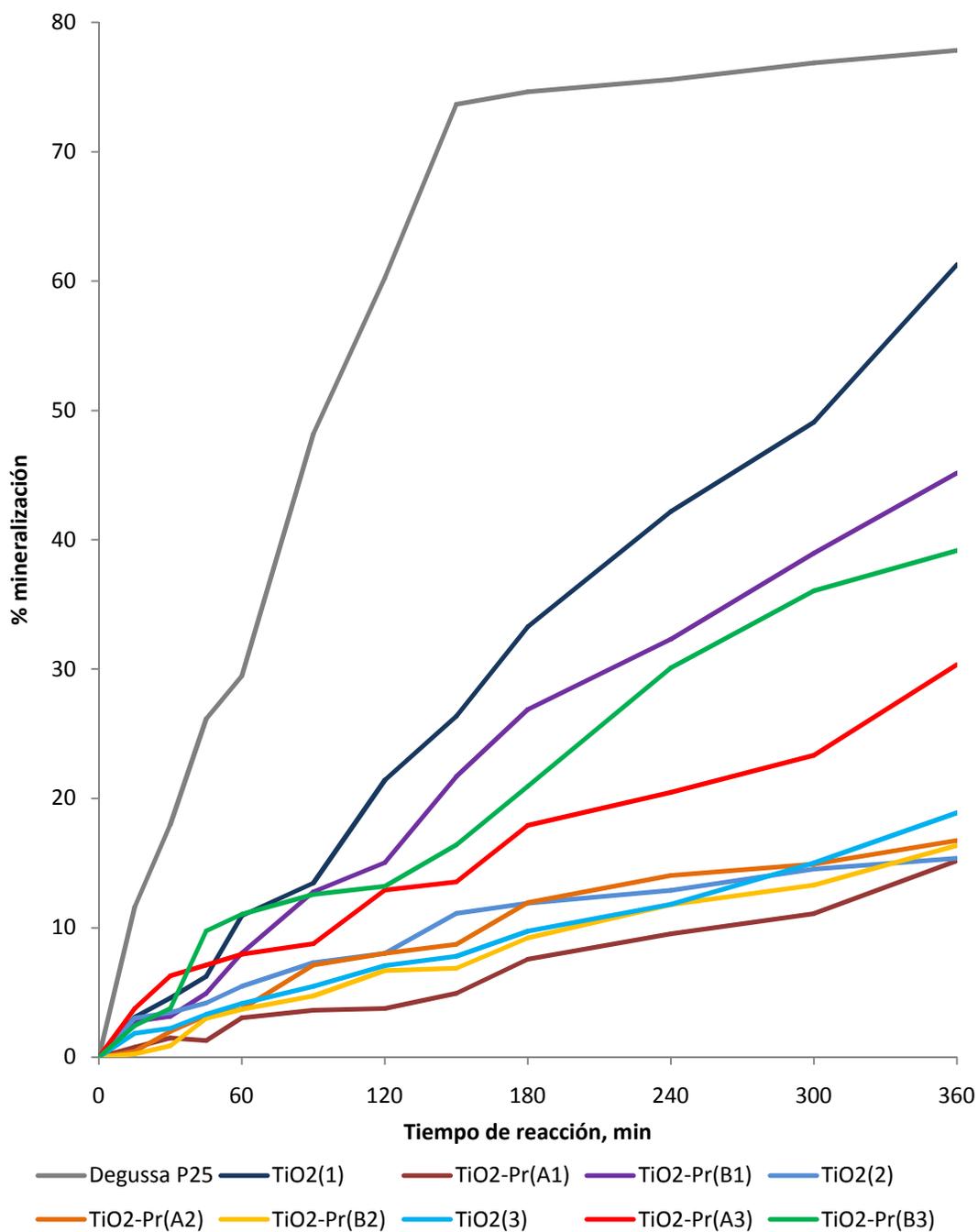


Figura 3.21. Mineralización de 4-clorofenol en luz UV.

Condiciones de reacción:

Masa de catalizador = 2g/L

Concentración inicial de 4-clorofenol = 50ppm

Flujo de O<sub>2</sub> = 100mL/min

λ lámpara = 365nm

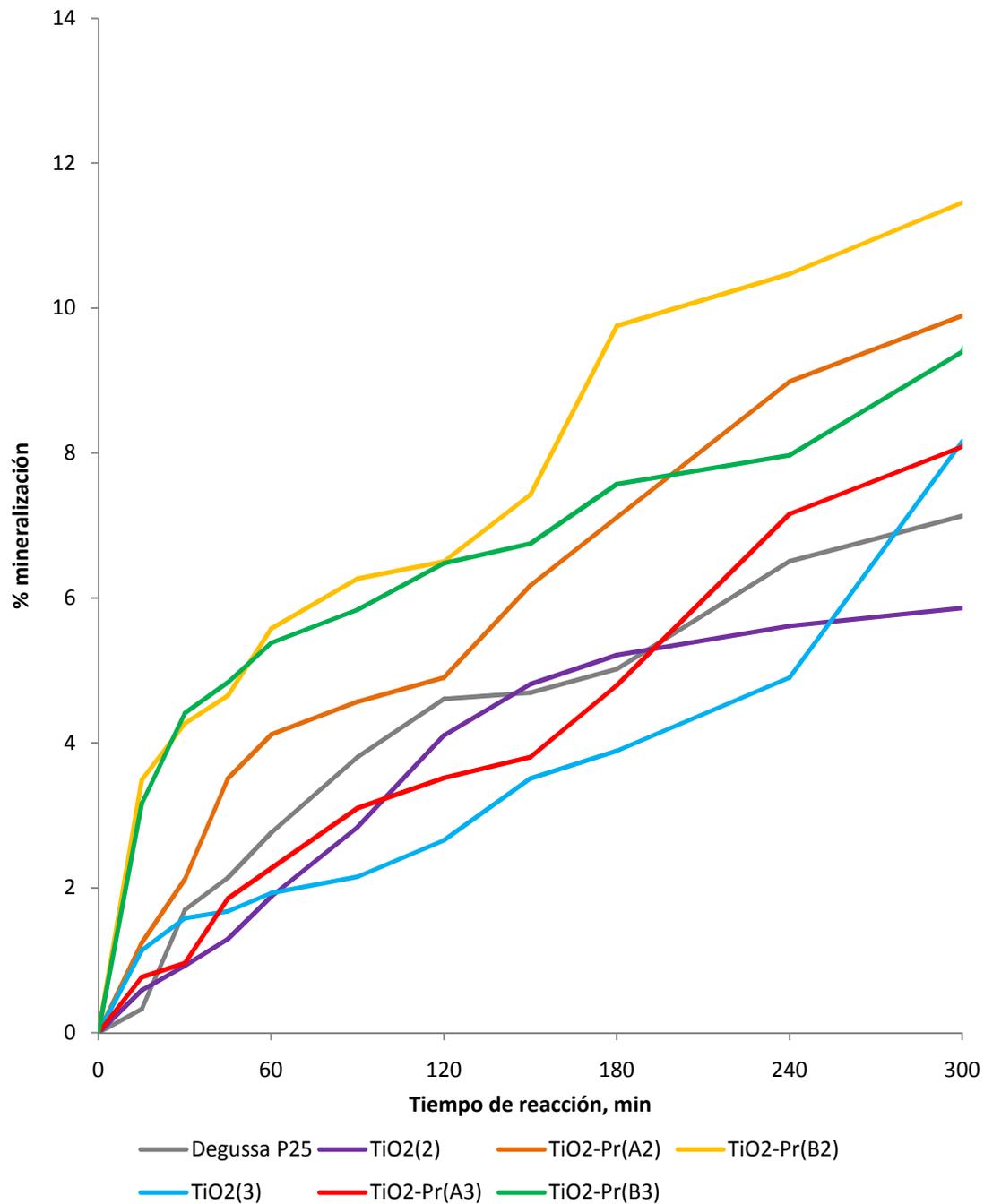


Figura 3.22. Mineralización de 4-clorofenol en luz visible.

Condiciones de reacción:

Masa de catalizador = 2g/L

Concentración inicial de 4-clorofenol = 50ppm

Flujo de O<sub>2</sub> = 100mL/min

λ lámpara = 405nm

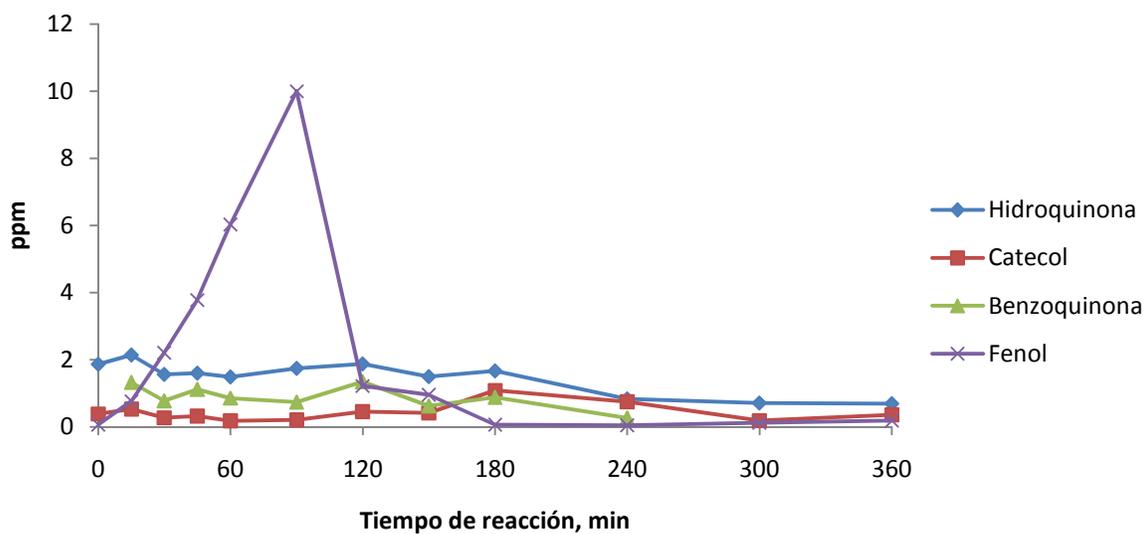


Figura 3.23. Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 en luz UV.

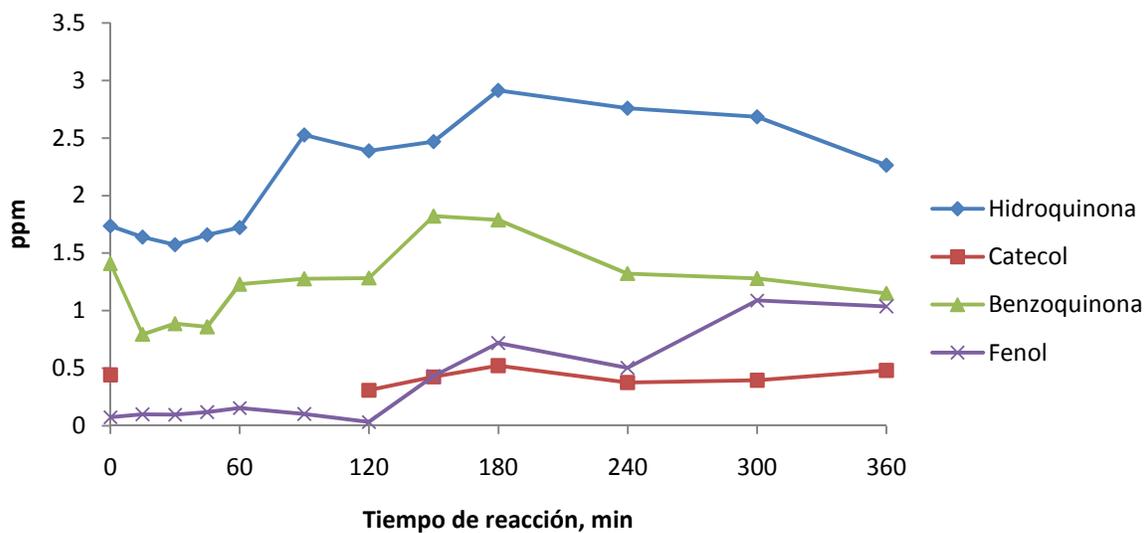


Figura 3.24. Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con  $\text{TiO}_2(1)$  en luz UV.

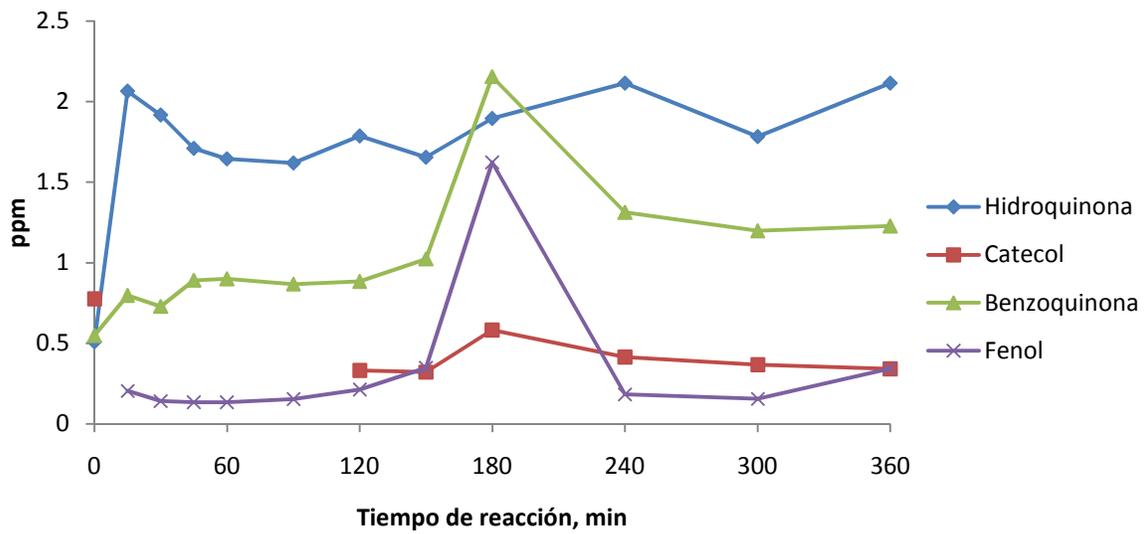


Figura 3.25. Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con  $\text{TiO}_2\text{-Pr(A1)}$  en luz UV.

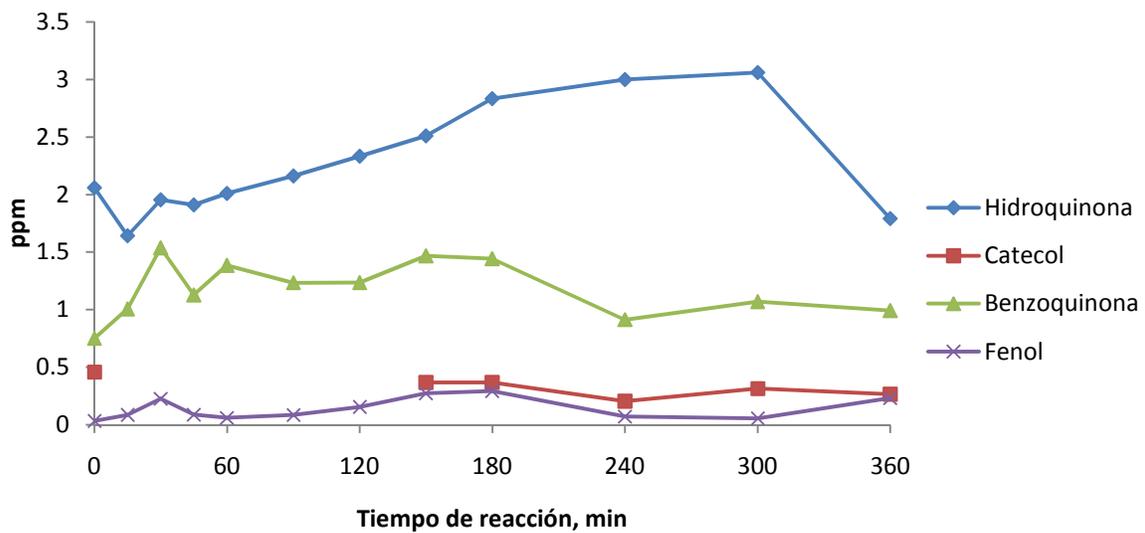


Figura 3.26. Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con  $\text{TiO}_2\text{-Pr(B1)}$  en luz UV.

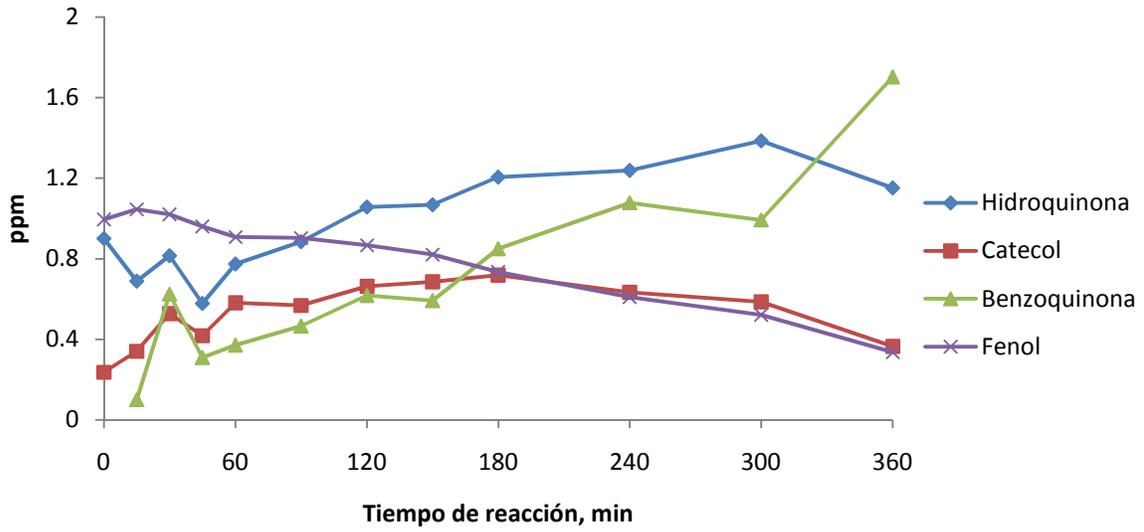


Figura 3.27. Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con TiO<sub>2</sub>(2) en luz UV.

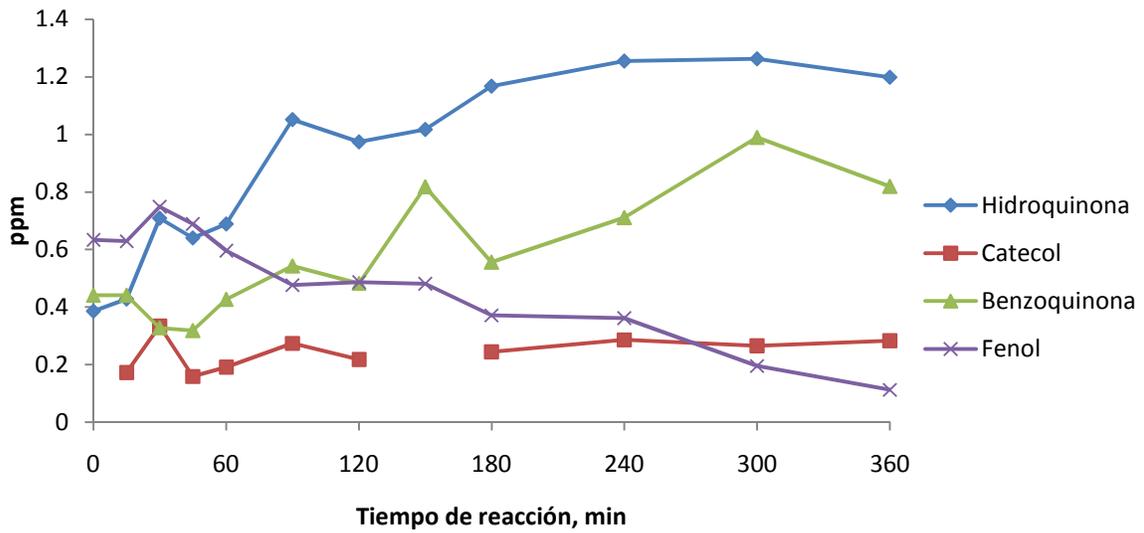


Figura 3.28. Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con TiO<sub>2</sub>-Pr(A2) en luz UV.

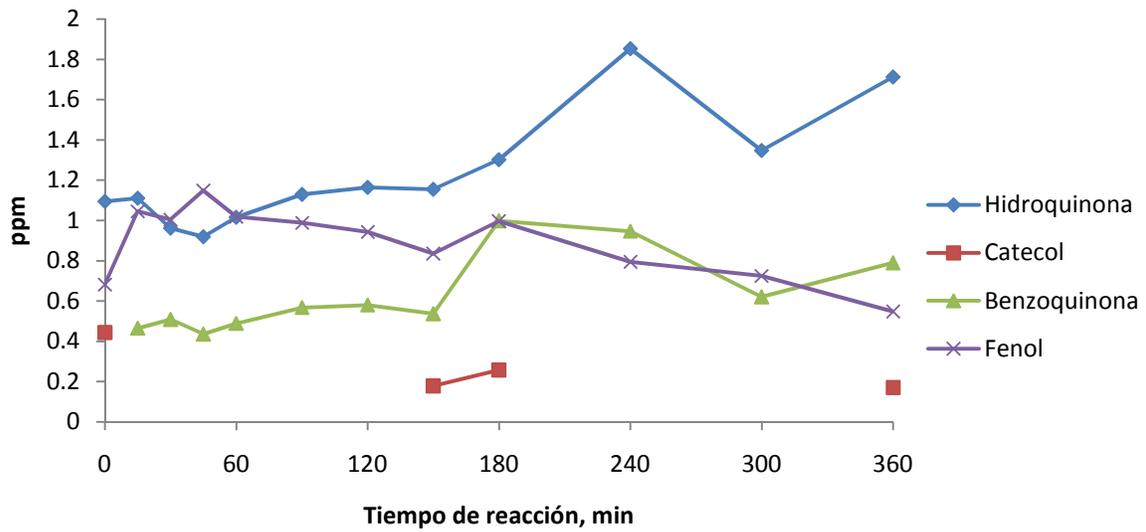


Figura 3.29. Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con  $\text{TiO}_2\text{-Pr(B2)}$  en luz UV.

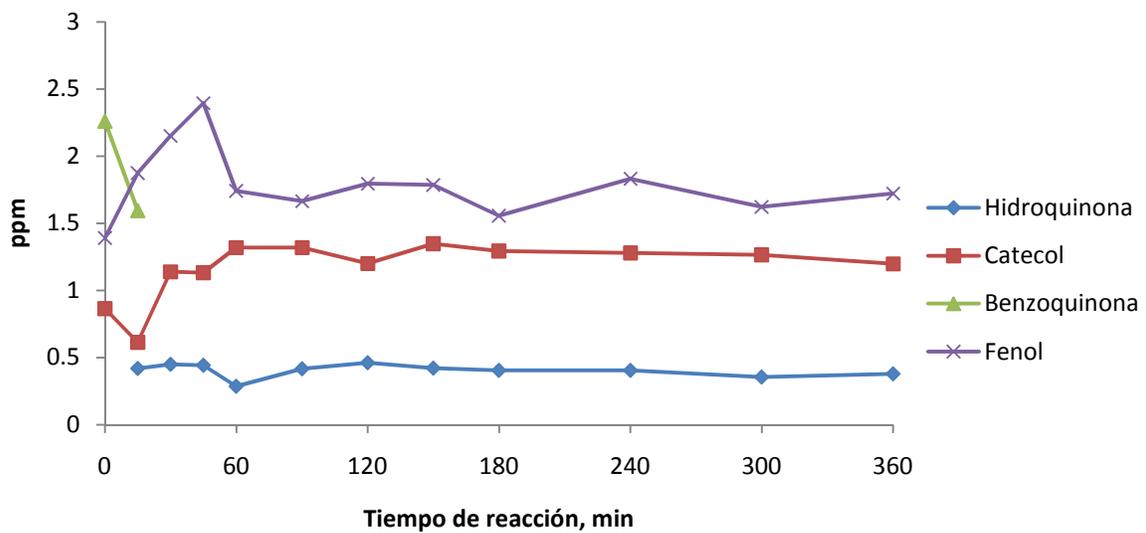


Figura 3.30. Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con  $\text{TiO}_2(3)$  en luz UV.

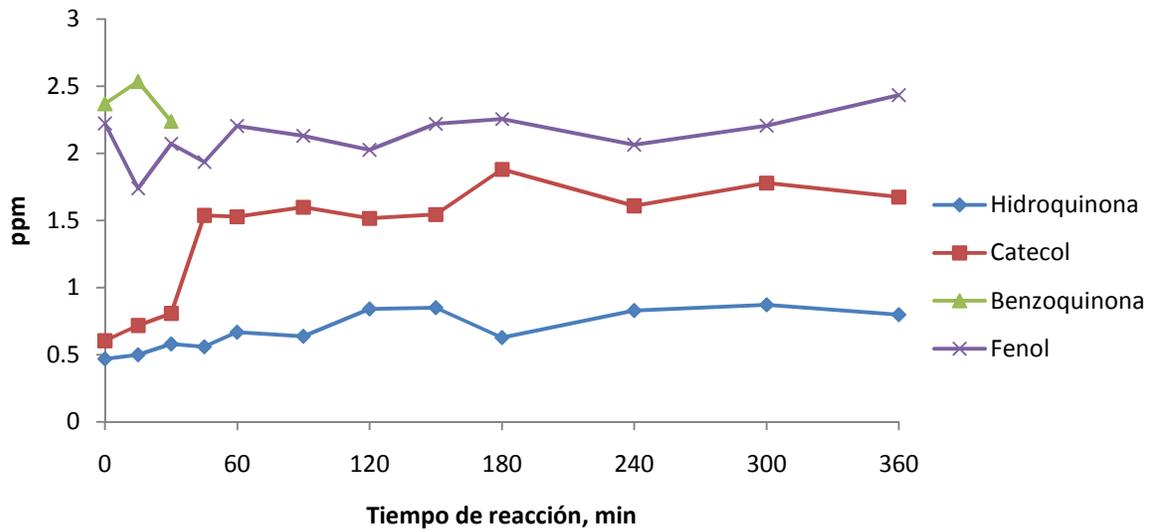


Figura 3.31. Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con TiO<sub>2</sub> – Pr(A3) en luz UV.

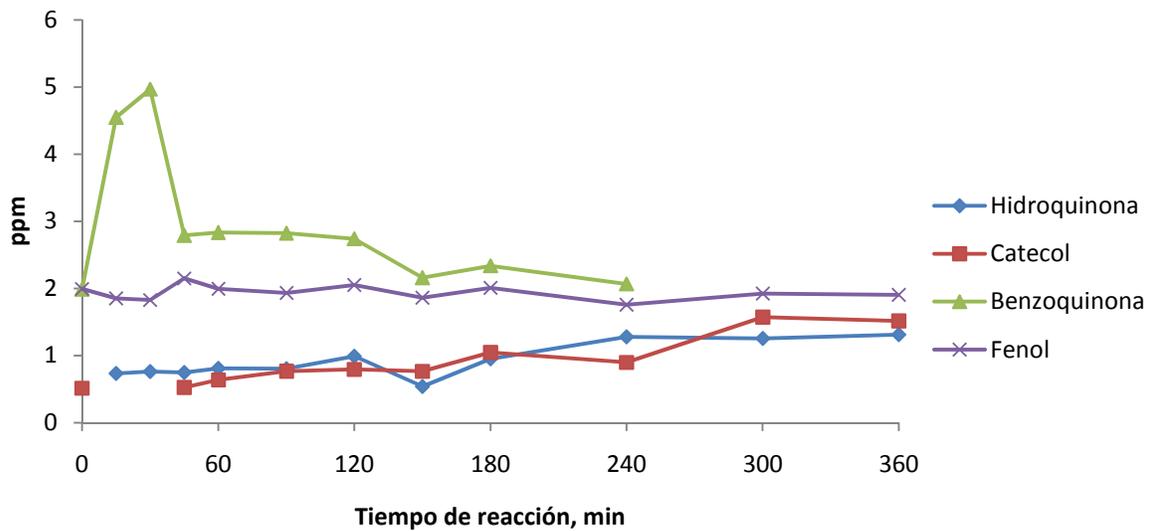


Figura 3.32. Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con TiO<sub>2</sub> – Pr(B3) en luz UV.

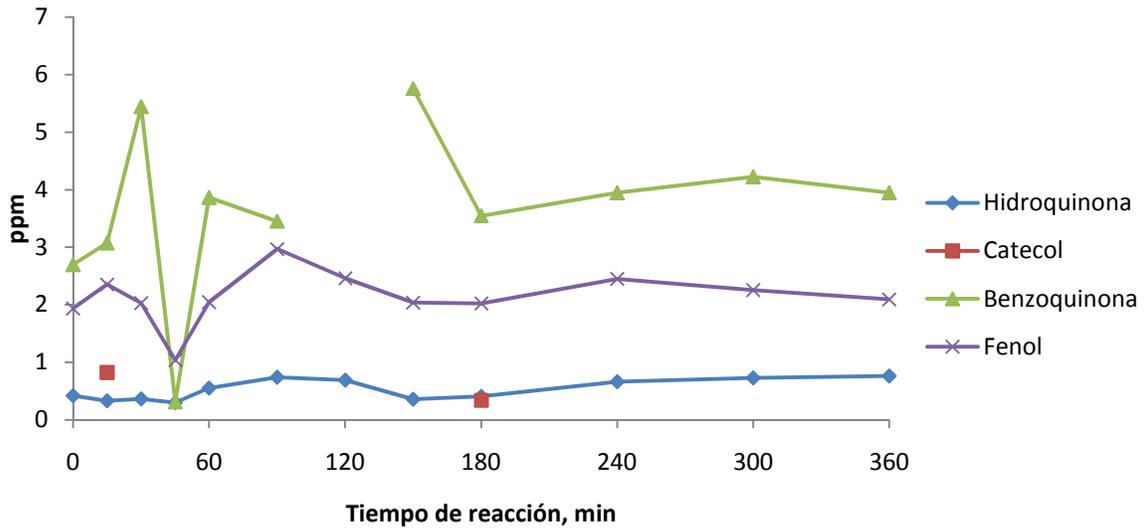


Figura 3.33. Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 en luz visible.

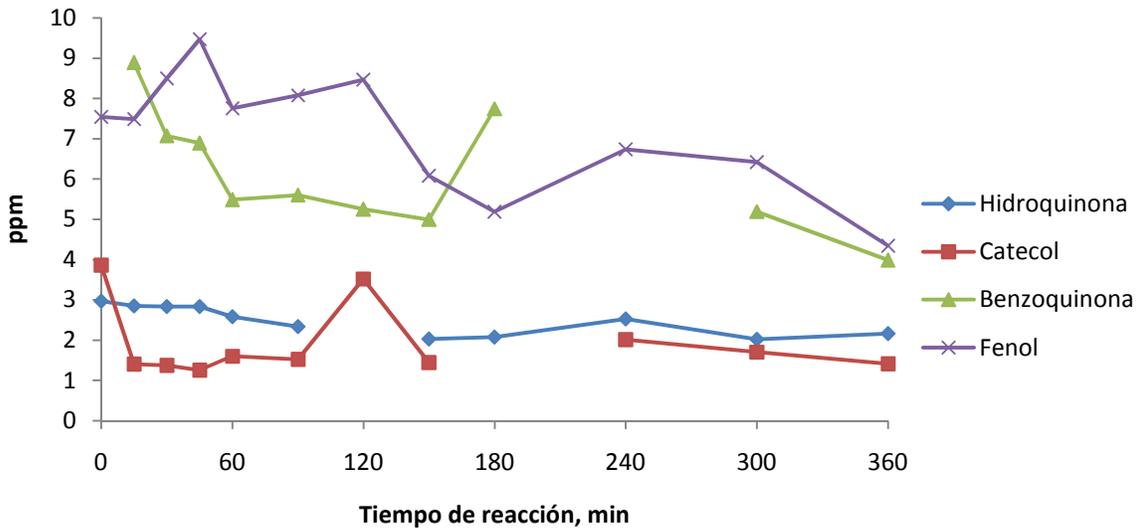


Figura 3.34. Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con  $\text{TiO}_2(2)$  en luz visible.

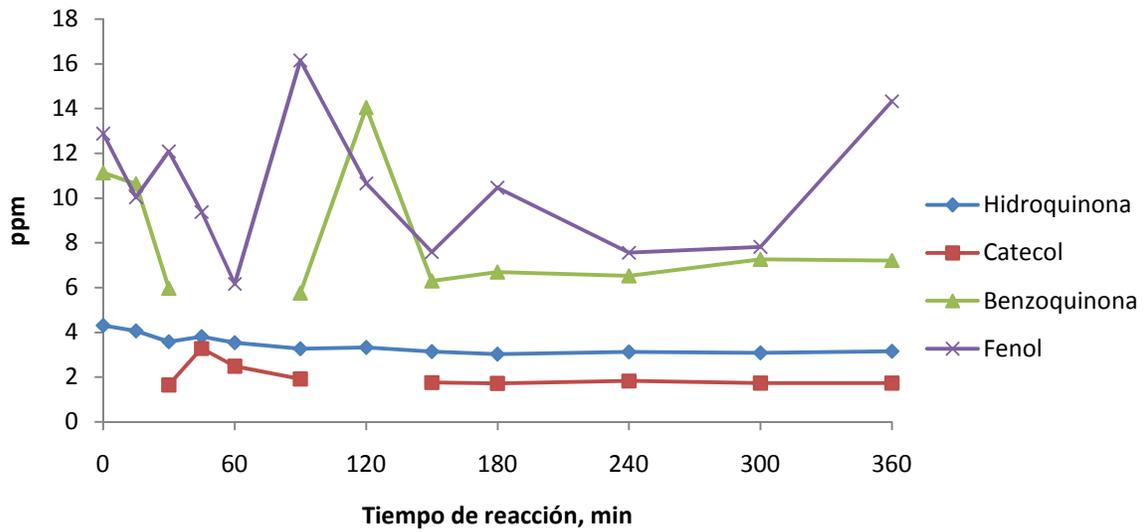


Figura 3.35. Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con  $\text{TiO}_2\text{-Pr(A2)}$  en luz visible.

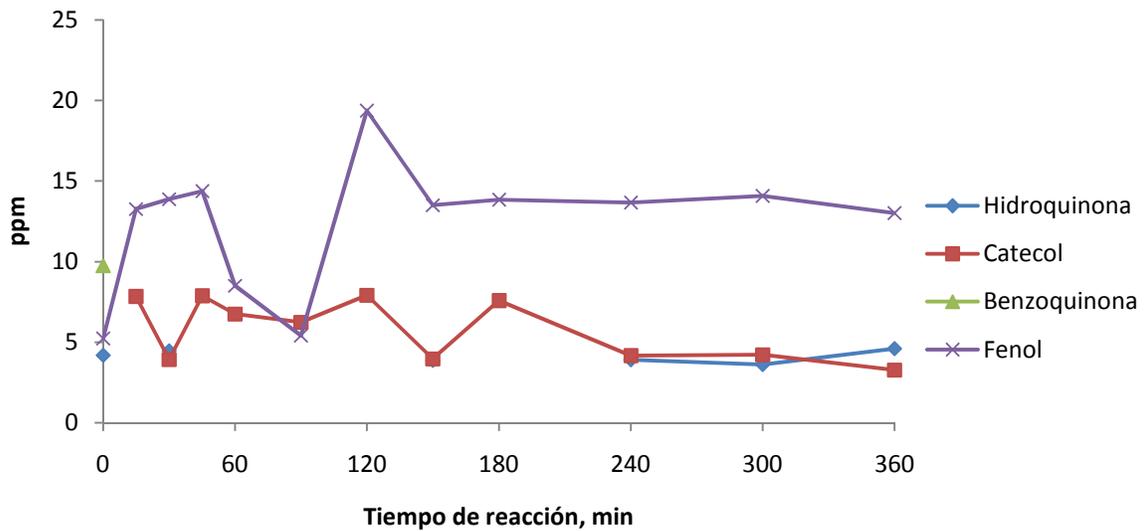


Figura 3.36. Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con  $\text{TiO}_2\text{-Pr(B2)}$  en luz visible.

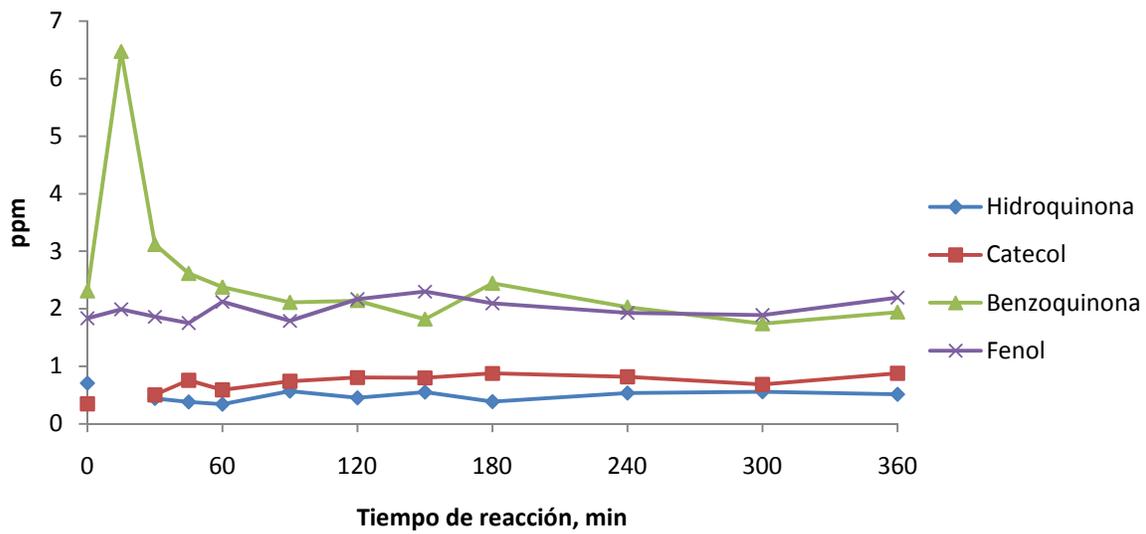


Figura 3.37. Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con  $\text{TiO}_2(3)$  en luz visible.

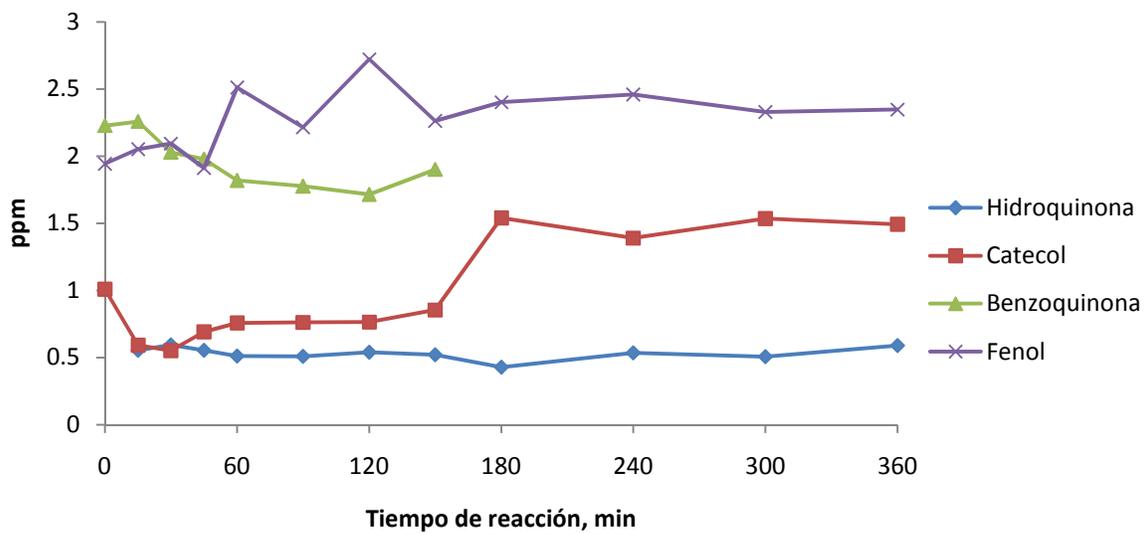


Figura 3.38. Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con  $\text{TiO}_2\text{-Pr(A3)}$  en luz visible.

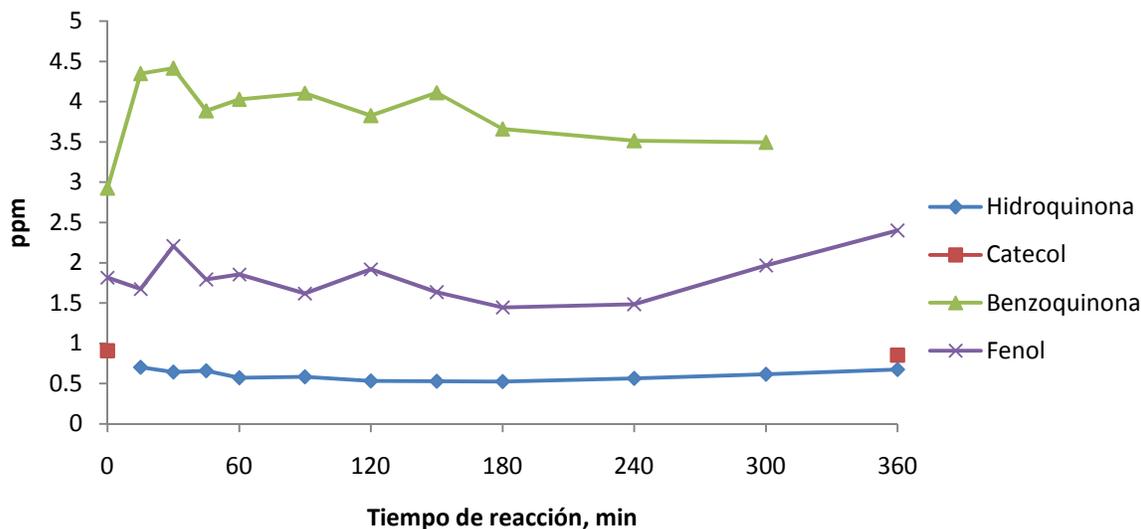


Figura 3.39. Intermediarios de reacción en la degradación de 4-clorofenol con  $\text{TiO}_2\text{-Pr(B3)}$  en luz visible.

### 3.5.4. Espectroscopia ultravioleta-visible.

En los espectros ultravioleta-visible (Figuras 3.40 a 3.56) se muestra el seguimiento a la degradación de 4-clorofenol correspondiente a los experimentos realizados. Se observan los 2 picos característicos del 4-clorofenol a 280 y 225nm<sup>[45]</sup>, su disminución conforme avanza la reacción que confirma la descomposición de la molécula, la aparición de algunas señales correspondientes a algunos intermediarios de reacción que son enmascaradas por la intensidad de los picos del 4-clorofenol. Algunas de estas señales corresponden al fenol (270nm), hidroquinona (290nm) y catecol (210-220nm)<sup>[42,45]</sup>.

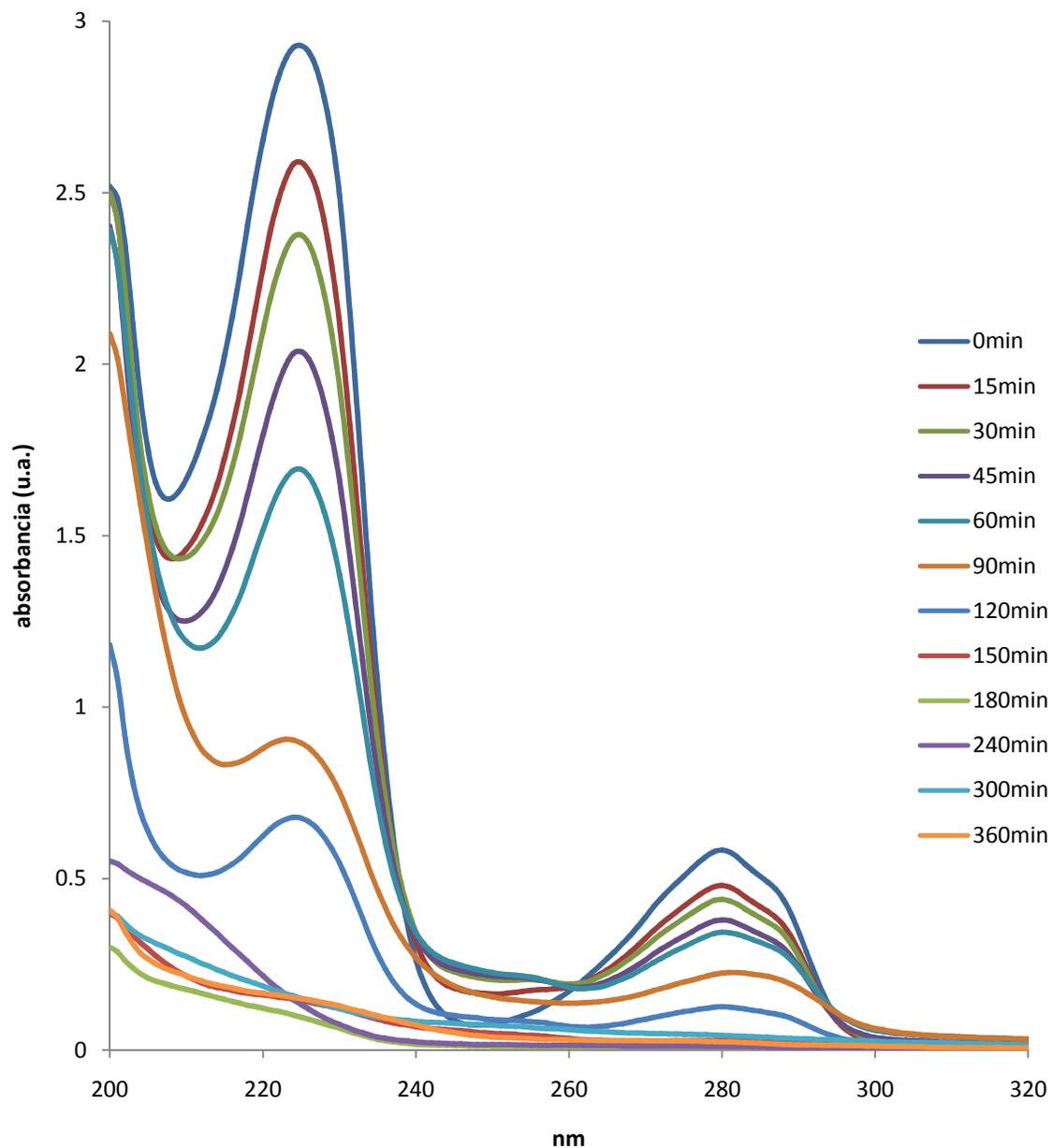


Figura 3.40. Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con TiO<sub>2</sub> Degussa P25 en luz UV.

En el espectro UV-Vis (Figura 3.40) se logra apreciar además de las señales de 4-clorofenol a 225 y 280nm la aparición de las señales de fenol a 270nm e hidroquinona a 290nm desde el inicio de la reacción. A los 60min de reacción se presenta una señal de un intermediario no identificado a 255nm, la cual disminuye de forma gradual conforme avanza la reacción. A los 240min se logra identificar la señal que corresponde al catecol a 210nm.

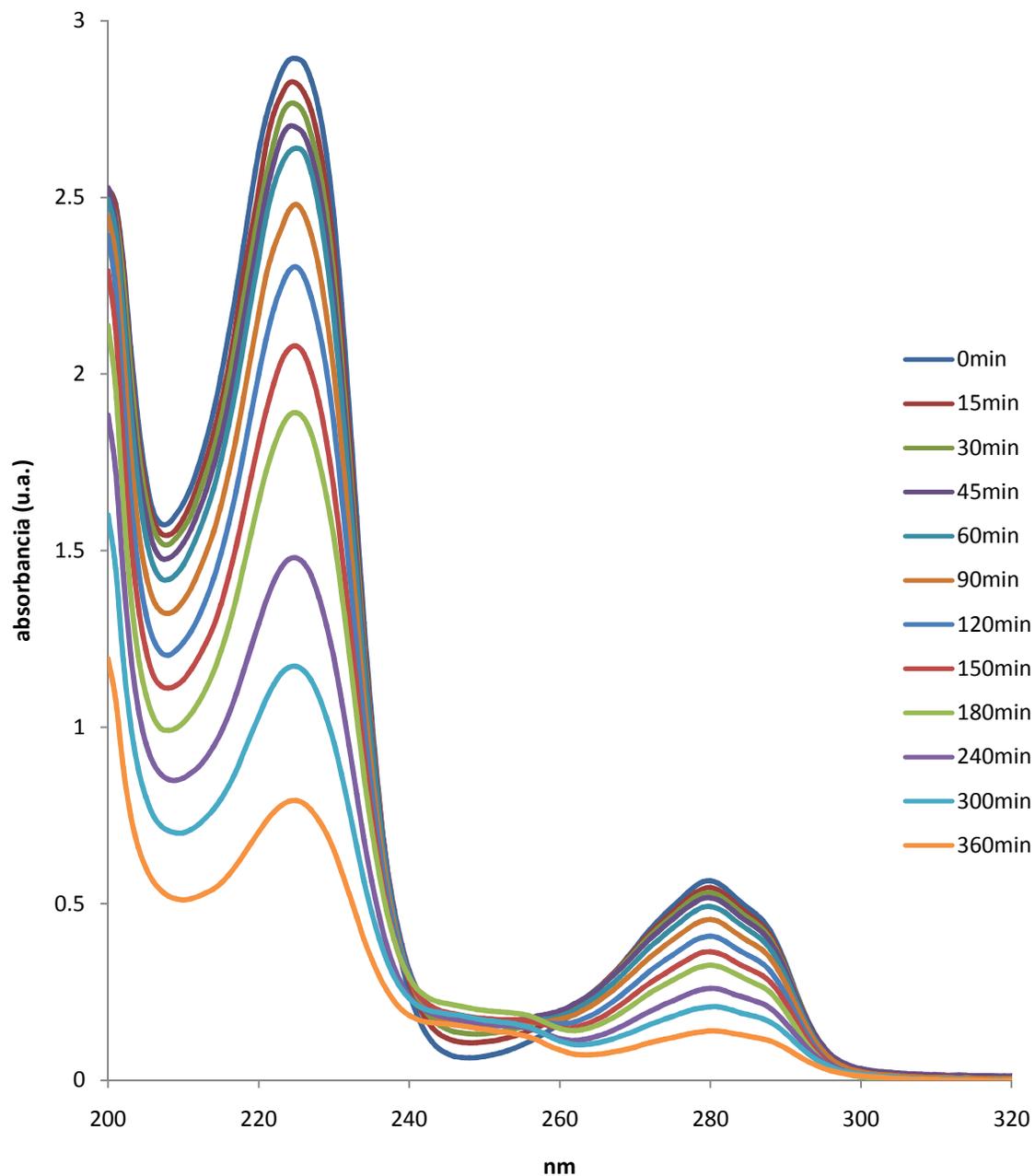


Figura 3.41. Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con TiO<sub>2</sub>(1) en luz UV.

En el espectro UV-Vis (Figura 3.41) se logra apreciar tanto las señales de 4-clorofenol a 225 y 280nm como la aparición de las señales de fenol a 270nm e hidroquinona a 290nm desde el inicio de la reacción. A los 150min de reacción se presenta una señal de un intermediario no identificado a 255nm, la cual disminuye de forma gradual conforme avanza la reacción. No se logra identificar la señal que corresponde al catecol durante la reacción.

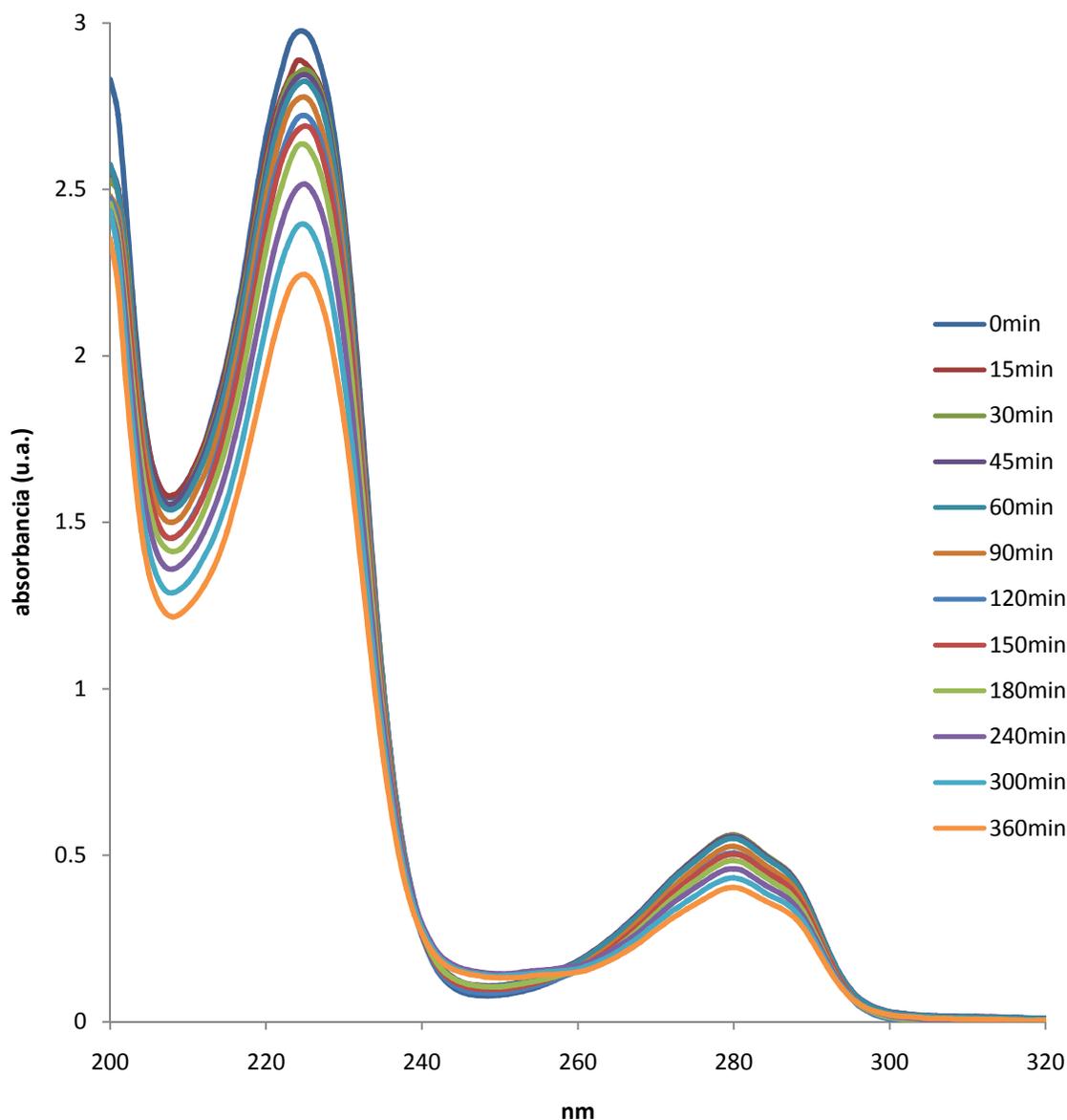


Figura 3.42. Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con  $\text{TiO}_2 - \text{Pr(A1)}$  en luz UV.

En el espectro UV-Vis (Figura 3.42) se aprecian las señales de 4-clorofenol a 225 y 280nm y aquellas correspondientes al fenol a 270nm e hidroquinona a 290nm desde el inicio de la reacción. A los 240min de reacción se presenta una señal de un intermediario no identificado a 255nm, la cual disminuye de forma gradual conforme avanza la reacción. No se logra identificar la señal que corresponde al catecol durante la reacción. Como se puede observar la capacidad de degradación de este catalizador es menor bajo éstas condiciones.

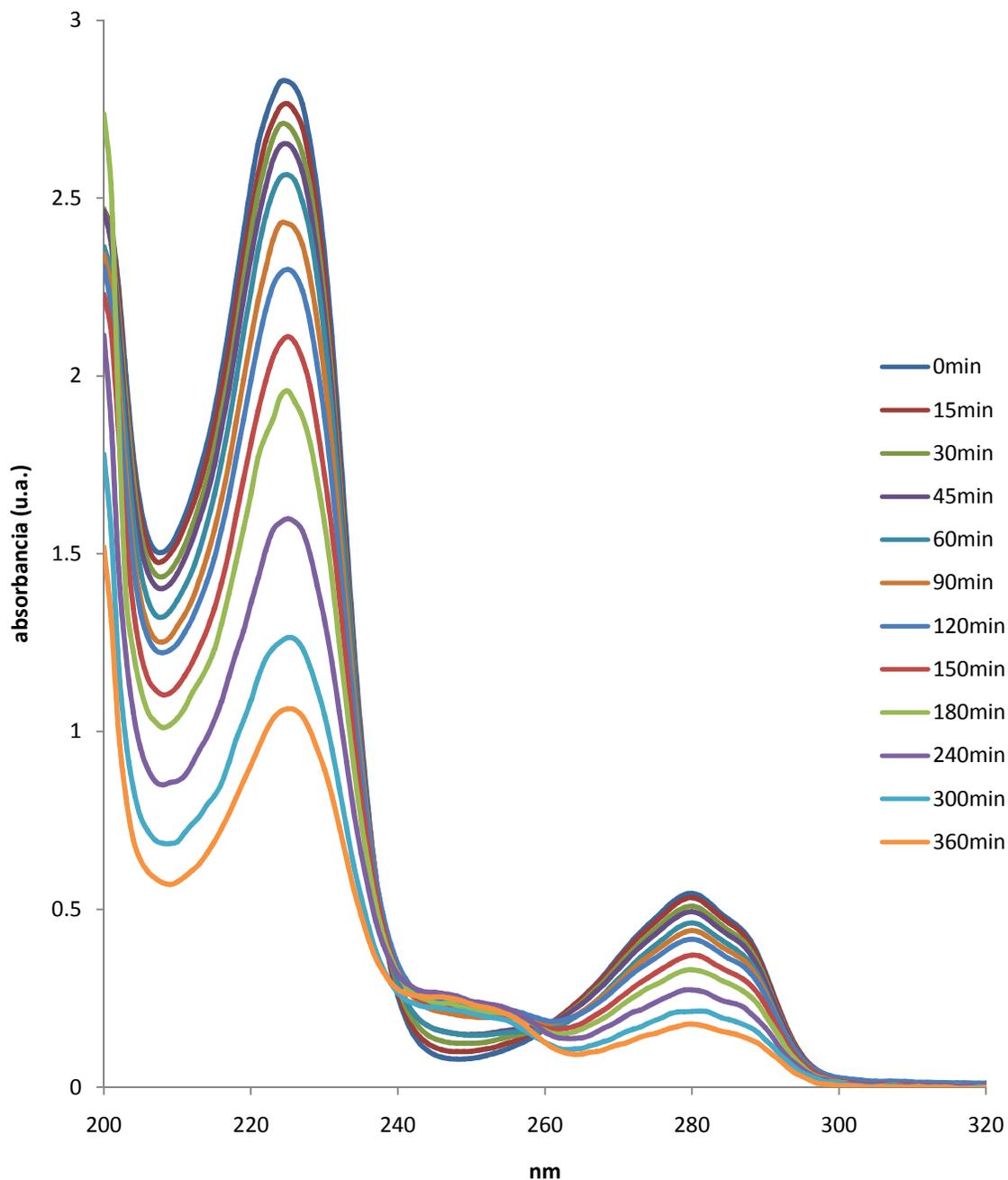


Figura 3.43. Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con  $\text{TiO}_2 - \text{Pr}(\text{B}1)$  en luz UV.

En el espectro UV-Vis (Figura 3.43) se logra apreciar además de las señales de 4-clorofenol a 225 y 280nm la aparición de las señales de fenol a 270nm e hidroquinona a 290nm desde el inicio de la reacción. A los 150min de reacción se presenta una señal de un intermediario no identificado a 255nm, la cual disminuye de forma gradual conforme avanza la reacción. No se logra identificar la señal que corresponde al catecol durante la reacción.

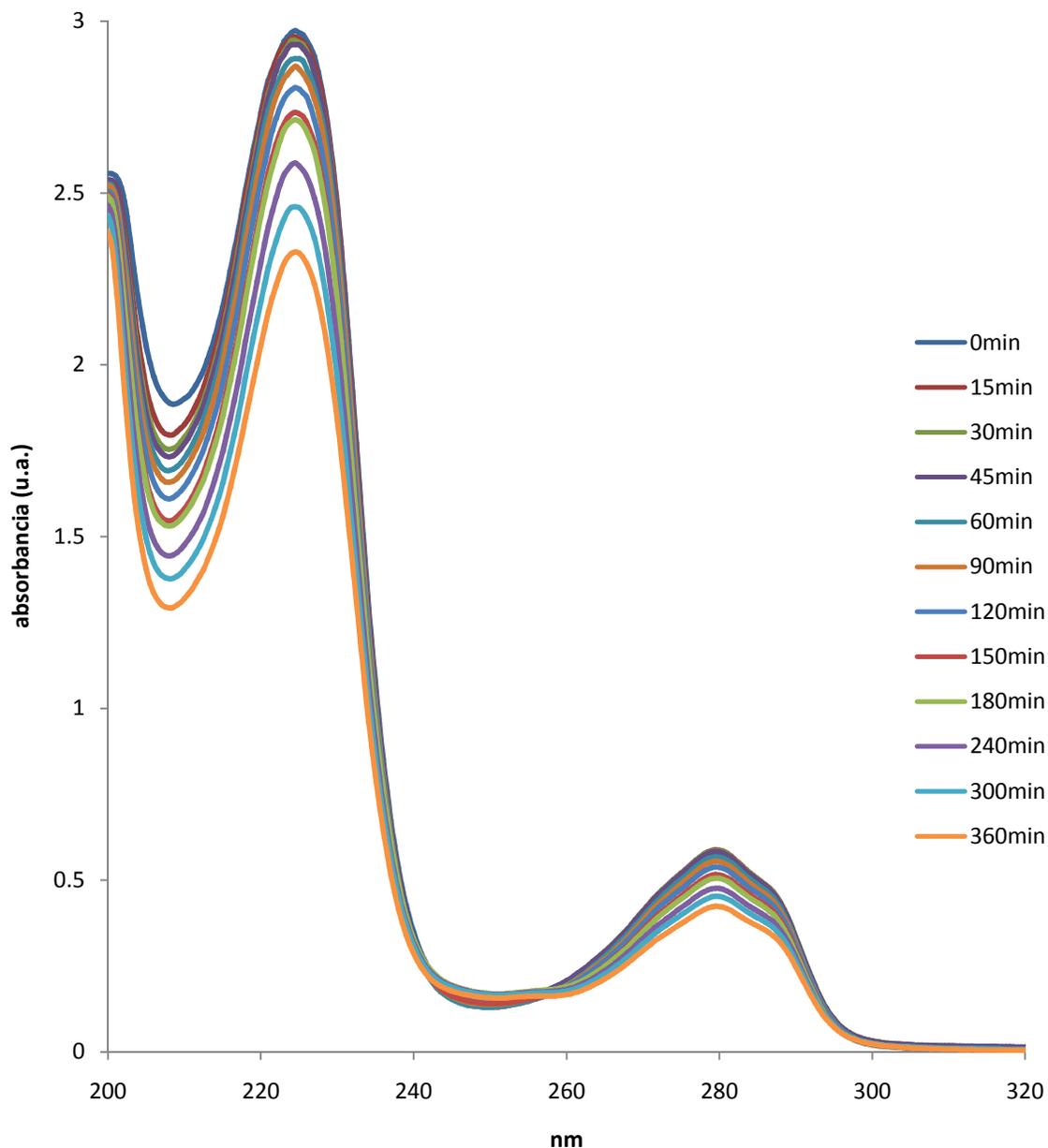


Figura 3.44. Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con TiO<sub>2</sub>(2) en luz UV.

En el espectro UV-Vis (Figura 3.44) se logra apreciar además de las señales de 4-clorofenol a 225 y 280nm la aparición de las señales de fenol a 270nm e hidroquinona a 290nm desde el inicio de la reacción. A los 120min de reacción se presenta una señal de un intermediario no identificado a 255nm, la cual disminuye de forma gradual conforme avanza la reacción. No se logra identificar la señal que corresponde al catecol durante la reacción. Como se puede observar la capacidad de degradación de este catalizador es menor bajo estas condiciones de reacción.

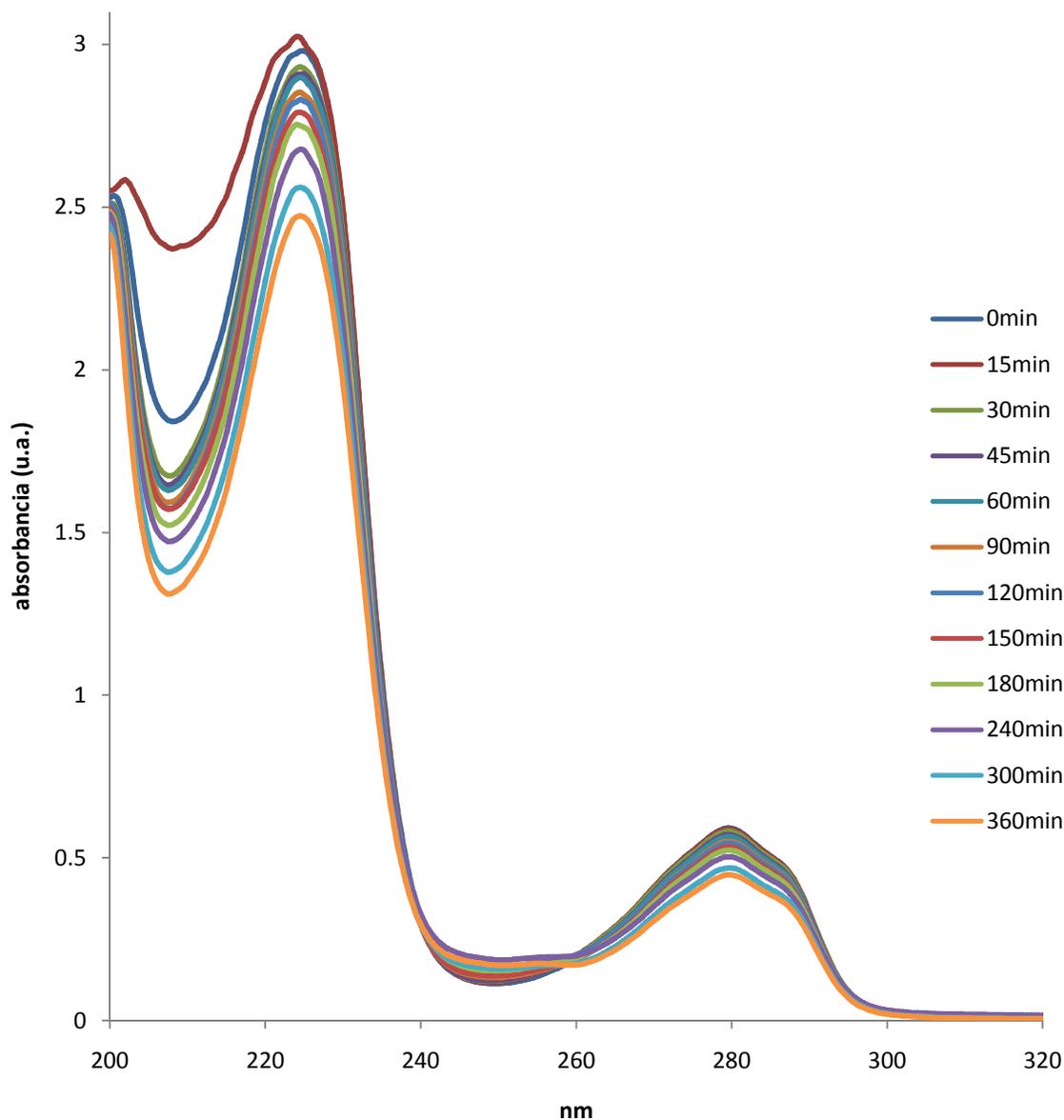


Figura 3.45. Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con TiO<sub>2</sub> – Pr(A2) en luz UV.

En el espectro UV-Vis (Figura 3.45) se aprecian además de las señales de 4-clorofenol a 225 y 280nm la aparición de la señal de fenol a 270nm que se aprecia considerablemente fusionada a la de 4-clorofenol a 280nm, y la de hidroquinona a 290nm desde el inicio de la reacción. A los 150min de reacción se presenta una señal de un intermediario no identificado a 255nm, la cual persiste conforme avanza la reacción. No se logra identificar la señal que corresponde al catecol durante la reacción. Como se puede observar la capacidad de degradación de este catalizador es menor bajo estas condiciones de reacción.

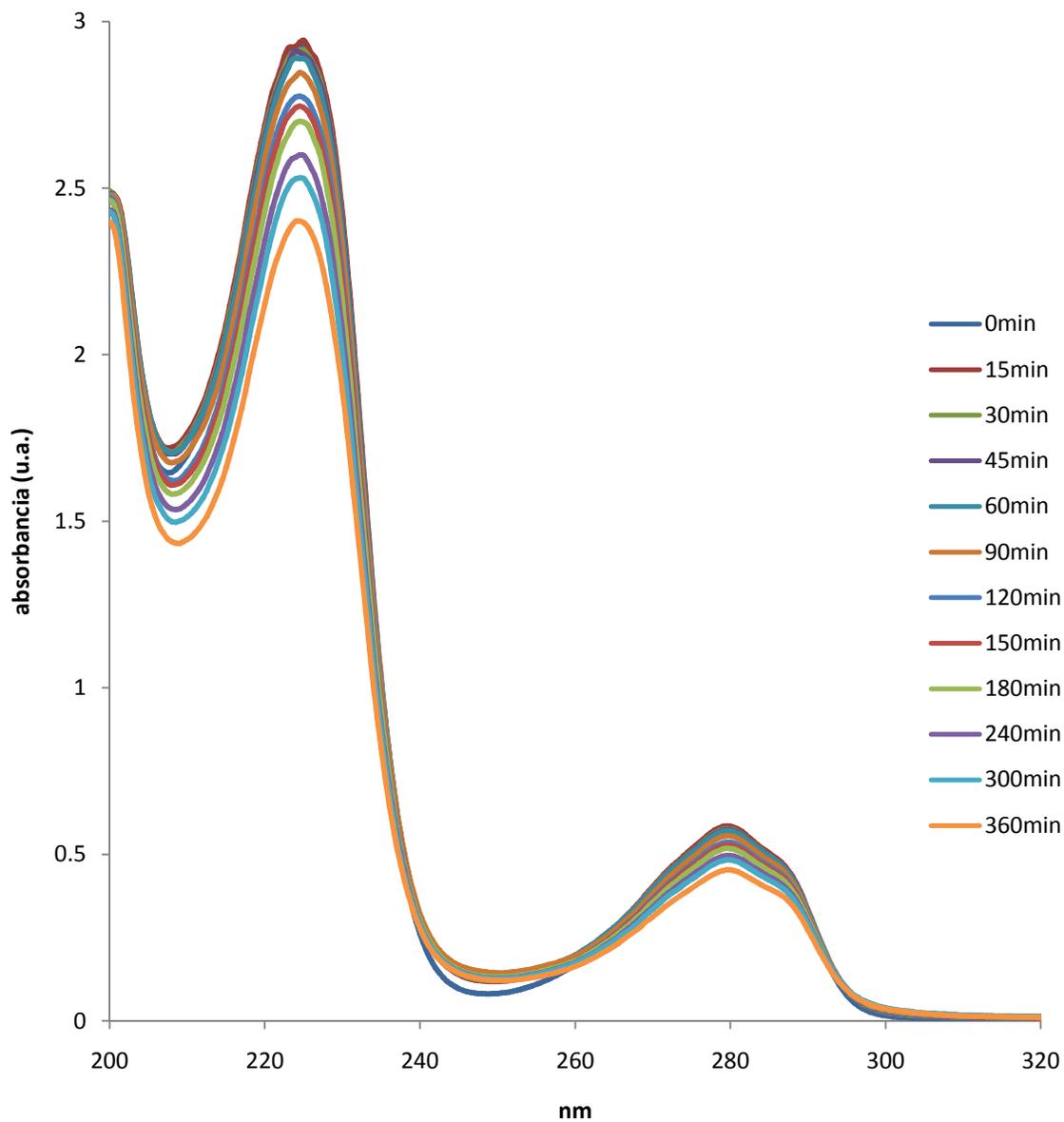


Figura 3.46. Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con  $\text{TiO}_2 - \text{Pr}(\text{B}2)$  en luz UV.

En el espectro UV-Vis (Figura 3.46) se aprecian además de las señales de 4-clorofenol a 225 y 280nm la señal de hidroquinona a 290nm desde el inicio de la reacción. No se logra apreciar con claridad la señal correspondiente al fenol. No se logra identificar la señal que corresponde al catecol durante la reacción. Como se observa en el gráfico, la capacidad de degradación de este catalizador es menor bajo estas condiciones de reacción.

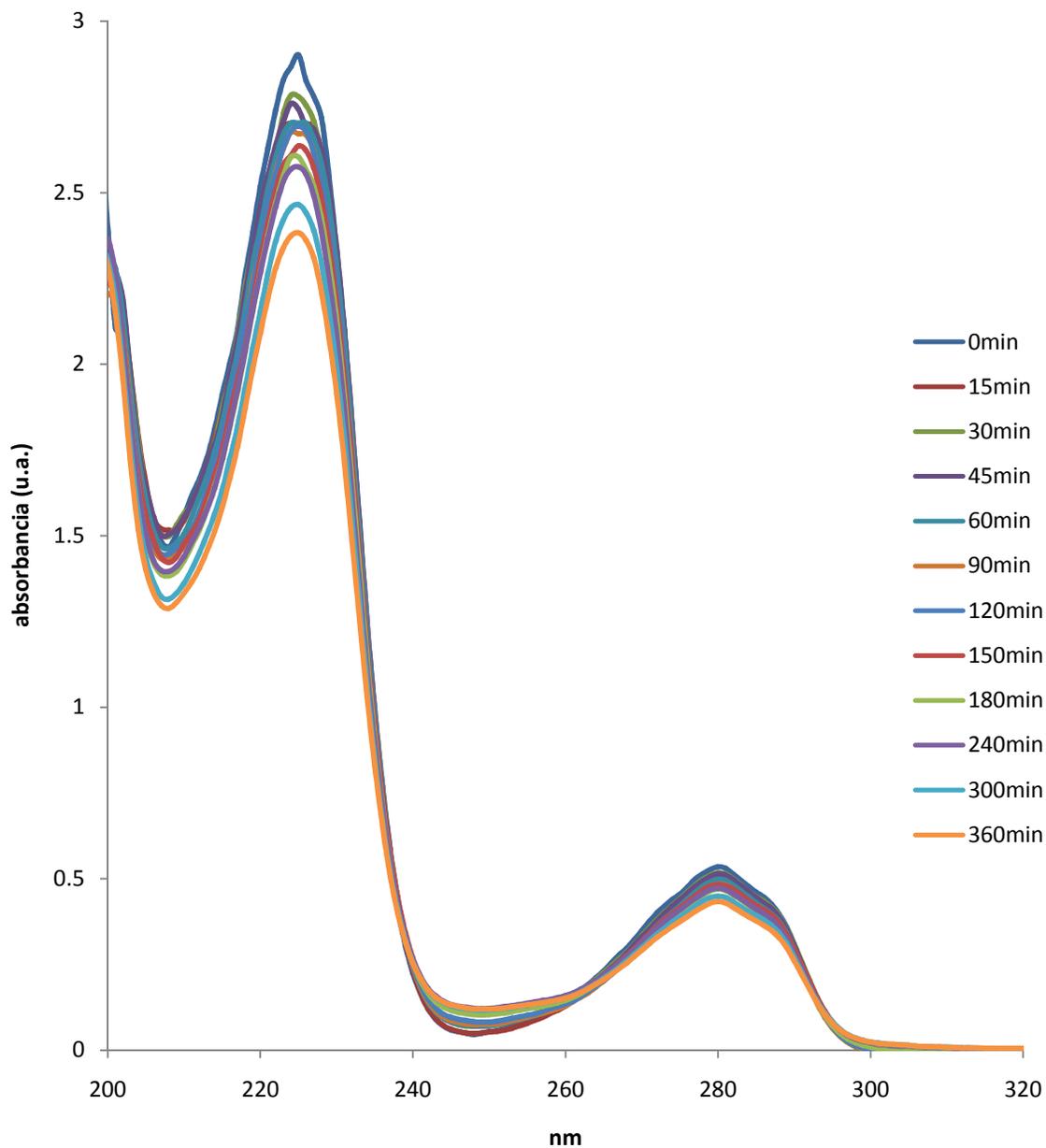


Figura 3.47. Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con  $\text{TiO}_2(3)$  en luz UV.

En el espectro UV-Vis (Figura 3.47) se aprecian además de las señales de 4-clorofenol a 225 y 280nm la aparición de las señales de fenol a 270nm e hidroquinona a 290nm desde el inicio de la reacción. No se logra identificar la señal que corresponde al catecol durante la reacción. Como se puede observar la capacidad de degradación de este catalizador es menor bajo estas condiciones de reacción.

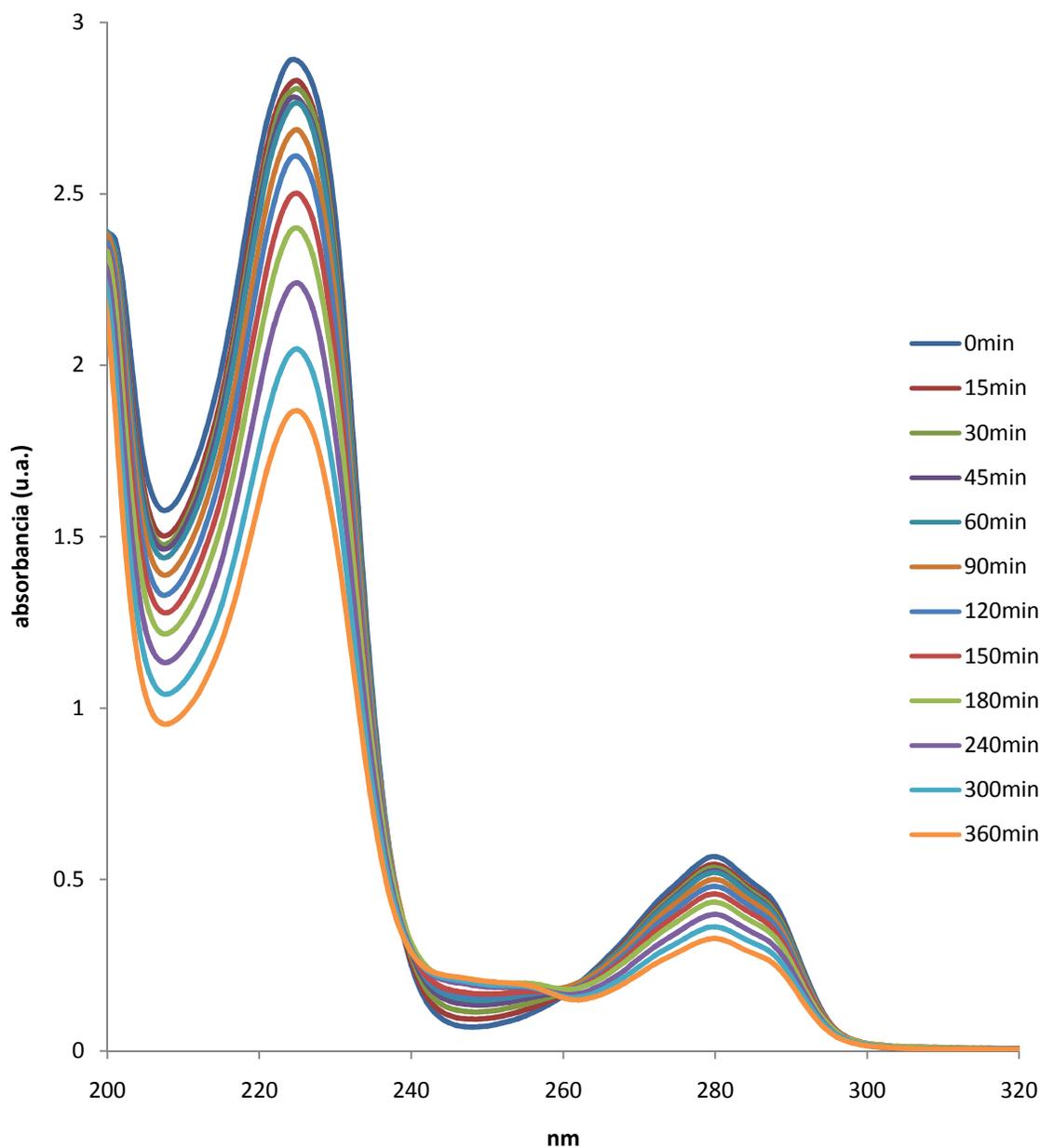


Figura 3.48. Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con TiO<sub>2</sub> – Pr(A3) en luz UV.

En el espectro UV-Vis (Figura 3.48) se logra apreciar además de las señales de 4-clorofenol a 225 y 280nm la aparición de las señales de fenol a 270nm e hidroquinona a 290nm desde el inicio de la reacción. A los 120min de reacción se presenta una señal de un intermediario no identificado a 255nm, la cual persiste conforme avanza la reacción. No se logra identificar la señal que corresponde al catecol durante la reacción.

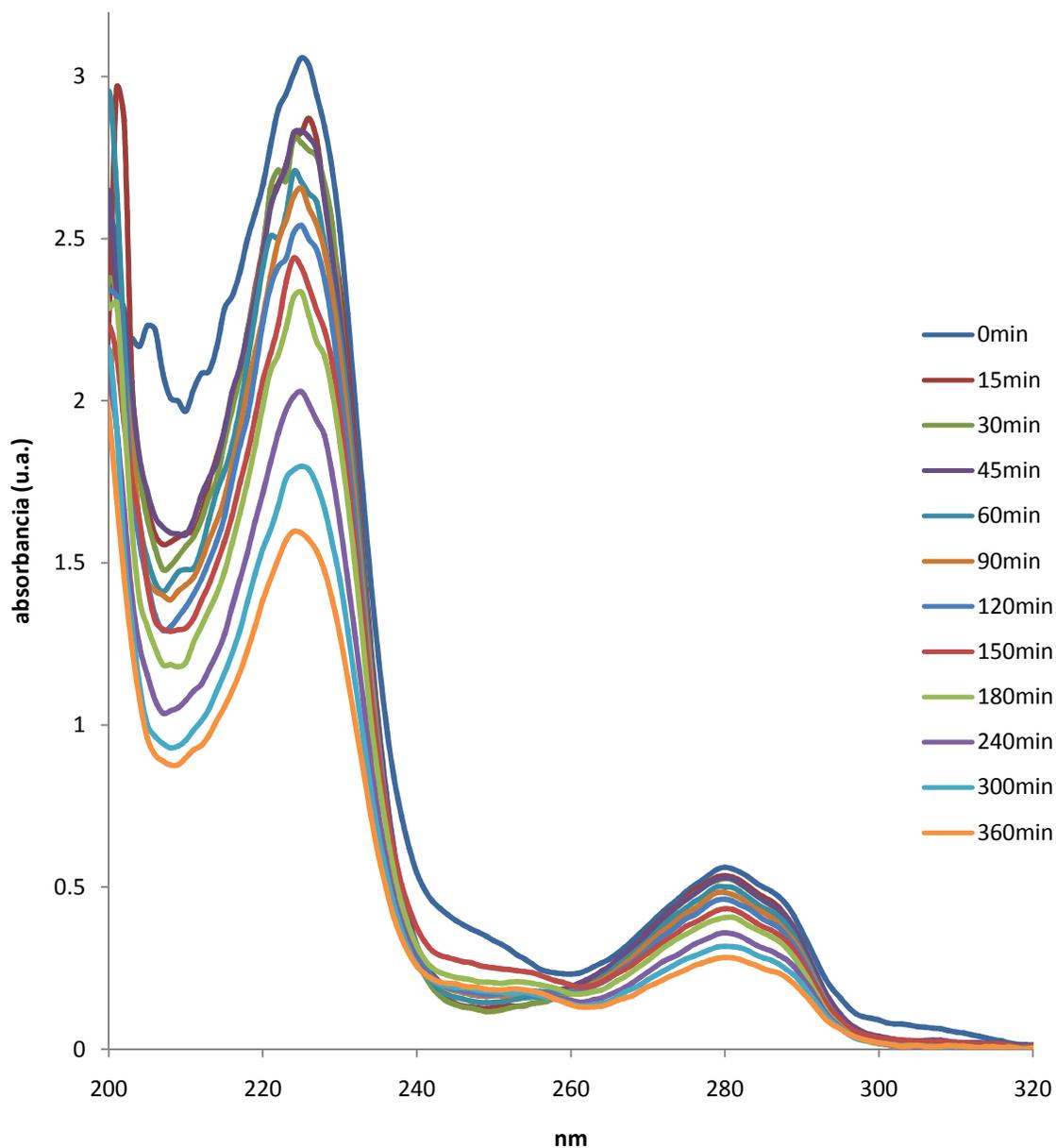


Figura 3.49. Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con  $\text{TiO}_2 - \text{Pr}(\text{B}3)$  en luz UV.

En el espectro UV-Vis (Figura 3.49) se logra apreciar además de las señales de 4-clorofenol a 225 y 280nm la aparición de las señales de fenol a 270nm e hidroquinona a 290nm desde el inicio de la reacción. A los 120min de reacción se presenta una señal de un intermediario no identificado a 255nm, la cual disminuye de forma gradual conforme avanza la reacción. No se logra identificar la señal que corresponde al catecol durante la reacción.

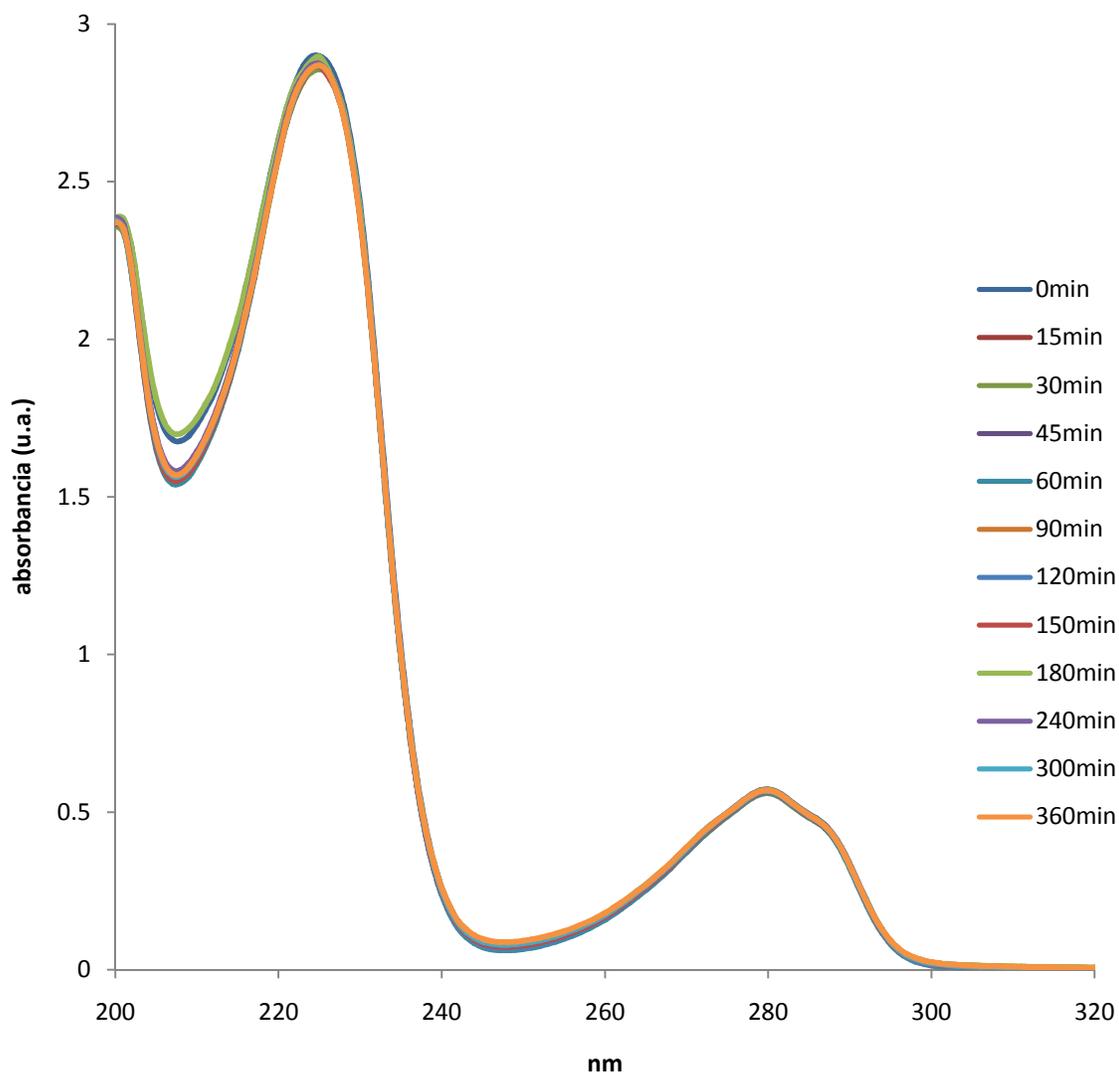


Figura 3.50. Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 en luz visible.

En el espectro UV-Vis (Figura 3.50) se logra apreciar además de las señales de 4-clorofenol a 225 y 280nm la aparición de las señales de fenol a 270nm e hidroquinona a 290nm desde el inicio de la reacción sin presentar una disminución. La señal que corresponde al catecol a 210nm se logra apreciar a partir de 180min de haber iniciado la reacción. Como se puede observar la capacidad de degradación de éste catalizador es nula bajo estas condiciones de reacción.

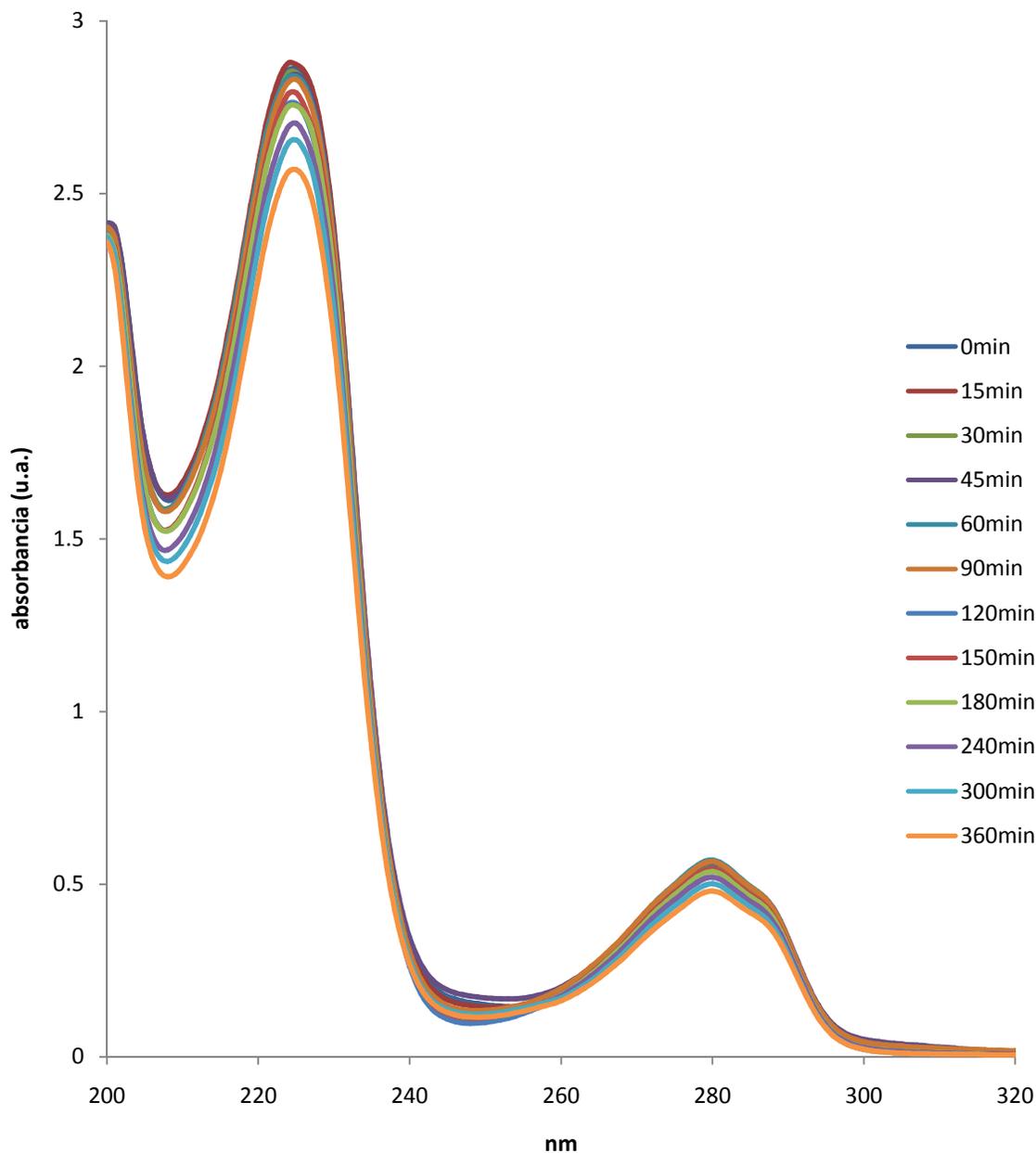


Figura 3.51. Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con  $\text{TiO}_2(2)$  en luz visible.

En el espectro UV-Vis (Figura 3.51) se aprecia la señal de 4-clorofenol a 225 y 280nm y la aparición de las señales de fenol a 270nm e hidroquinona a 290nm desde el inicio de la reacción. No se logra identificar la señal que corresponde al catecol durante la reacción. Como se puede observar la capacidad de degradación de éste catalizador es baja a estas condiciones de reacción.

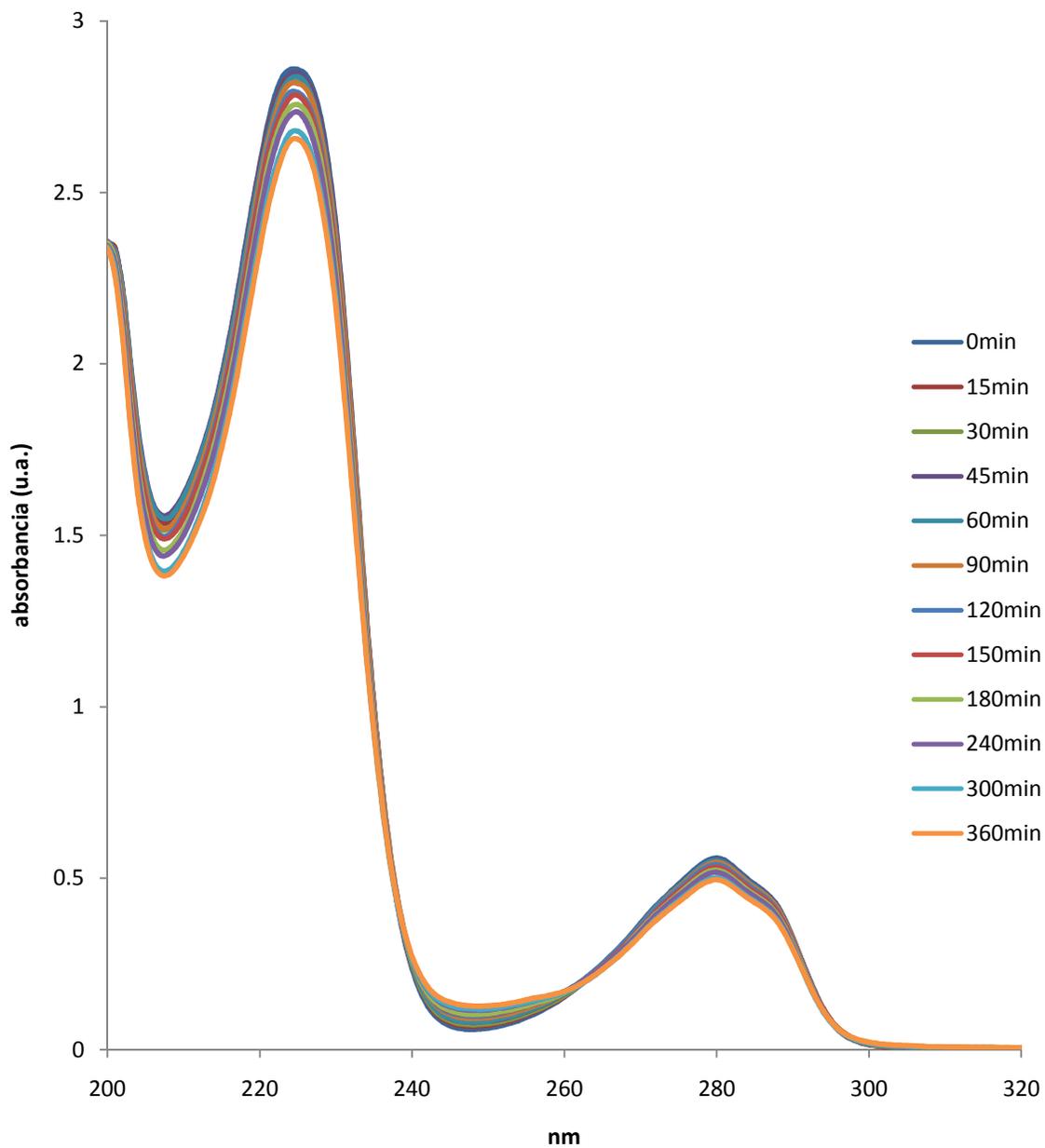


Figura 3.52. Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con TiO<sub>2</sub> – Pr(A2) en luz visible.

En el espectro UV-Vis (Figura 3.52) se logra apreciar además de las señales de 4-clorofenol a 225 y 280nm la aparición de las señales de fenol a 270nm e hidroquinona a 290nm desde el inicio de la reacción. No se logra identificar la señal que corresponde al catecol durante la reacción. Como se puede observar la capacidad de degradación de este catalizador es baja a estas condiciones de reacción.

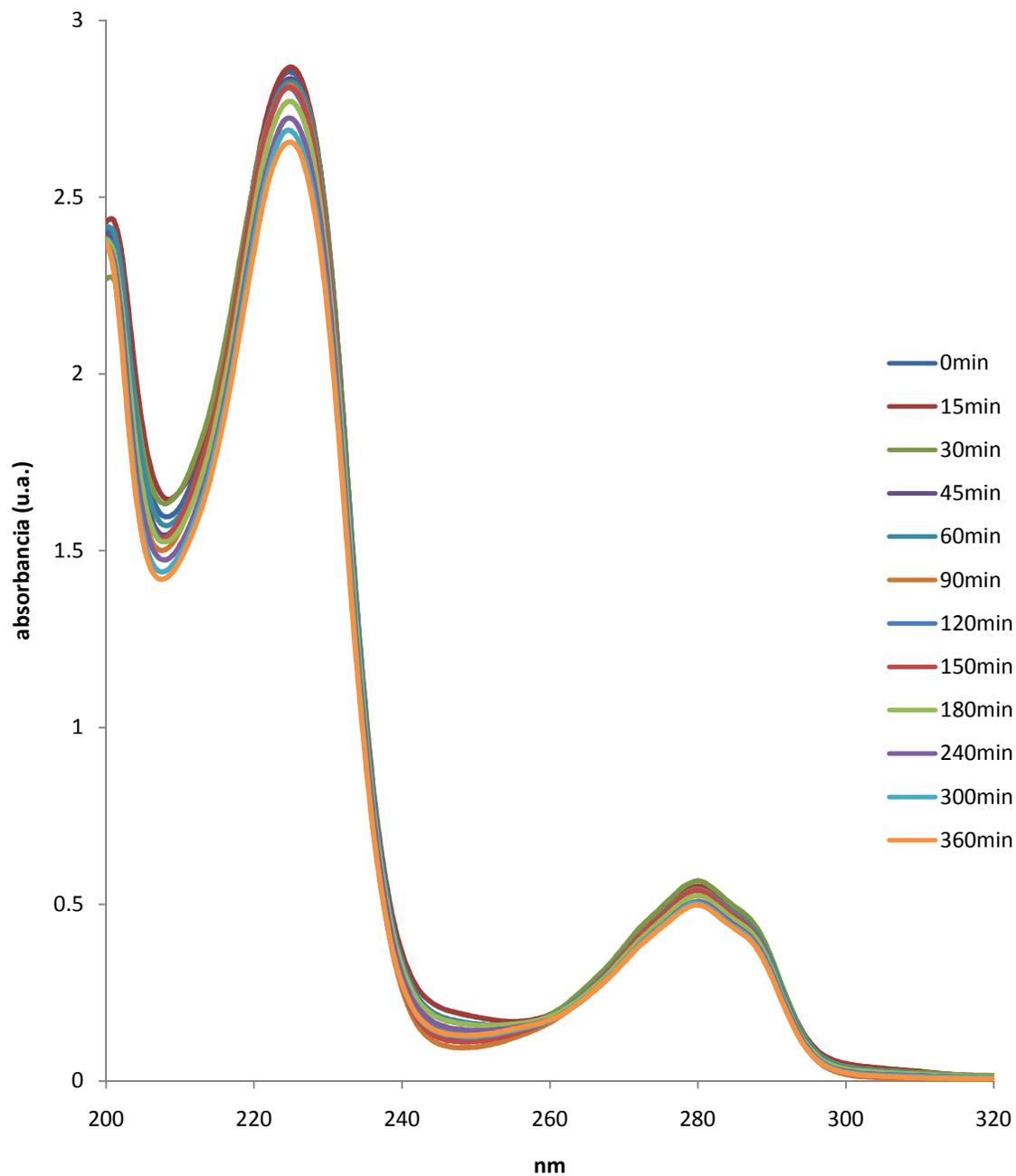


Figura 3.53. Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con TiO<sub>2</sub> – Pr(B2) en luz visible.

En el espectro UV-Vis (Figura 3.53) se aprecian además de las señales de 4-clorofenol a 225 y 280nm la aparición de las señales de fenol a 270nm e hidroquinona a 290nm desde el inicio de la reacción. No se logra identificar la señal que corresponde al catecol durante la reacción. Como se puede observar la capacidad de degradación de este catalizador es baja a estas condiciones de reacción.

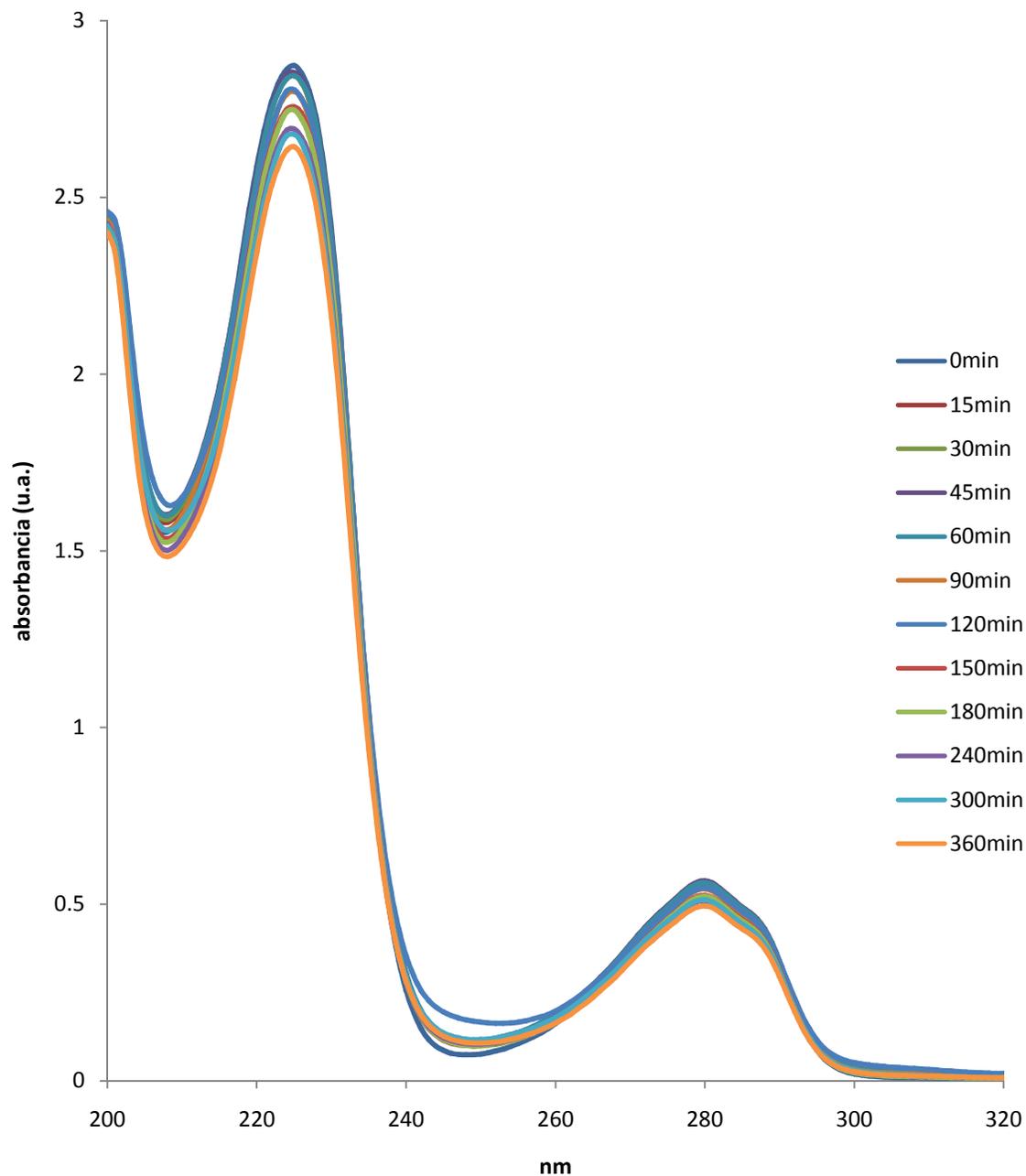


Figura 3.54. Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con TiO<sub>2</sub>(3) en luz visible.

En el espectro UV-Vis (Figura 3.54) se logra apreciar además de las señales de 4-clorofenol a 225 y 280nm la aparición de las señales de fenol a 270nm e hidroquinona a 290nm desde el inicio de la reacción. No se logra identificar la señal que corresponde al catecol durante la reacción. Como se puede observar la capacidad de degradación de este catalizador es baja a estas condiciones de reacción.

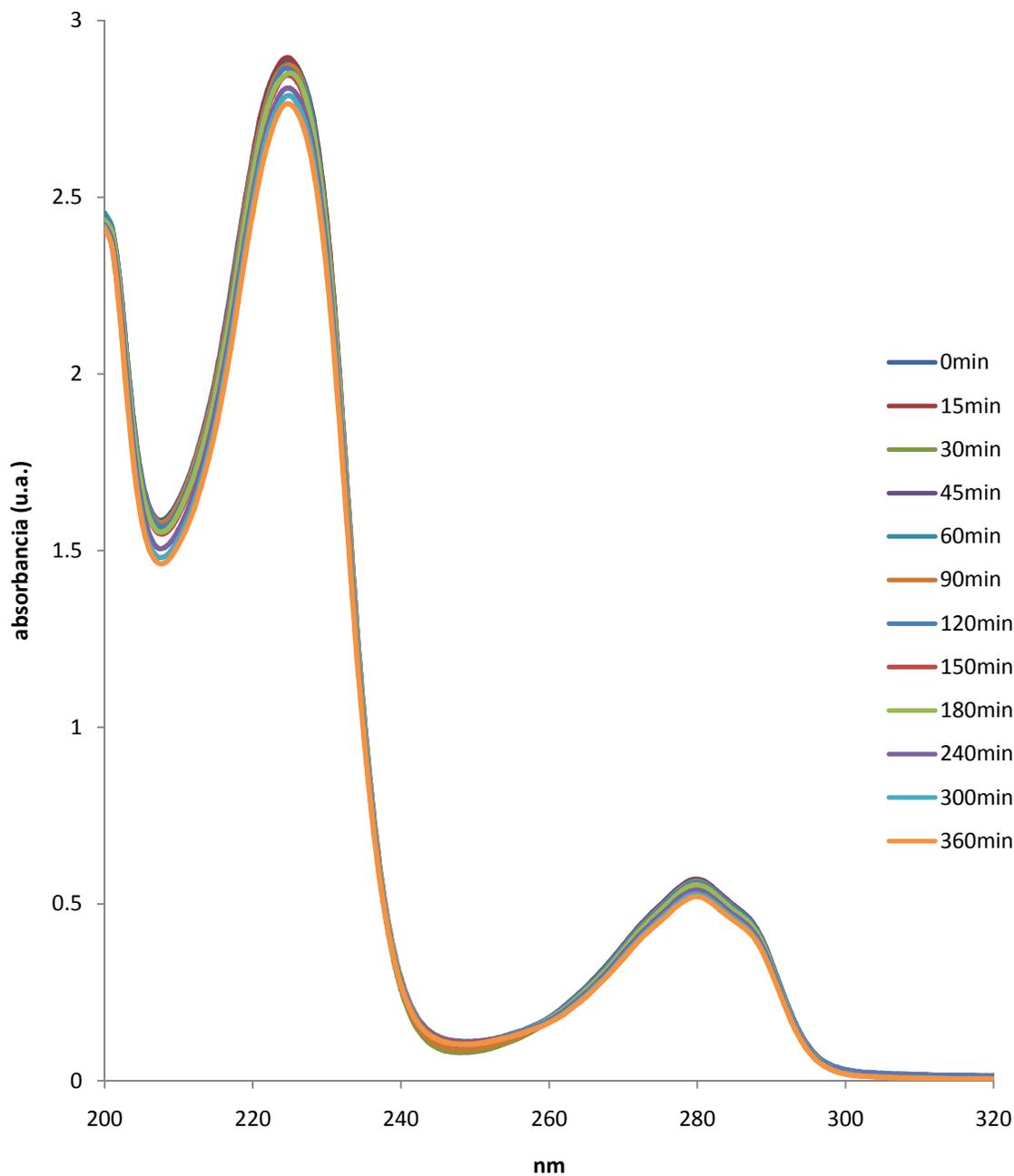


Figura 3.55. Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con  $\text{TiO}_2 - \text{Pr(A3)}$  en luz visible.

En el espectro UV-Vis (Figura 3.55) se logran apreciar las señales de 4-clorofenol a 225 y 280nm y la aparición de las señales de fenol a 270nm e hidroquinona a 290nm desde el inicio de la reacción. No se logra identificar la señal que corresponde al catecol durante la reacción. Como se puede observar la capacidad de degradación de este catalizador es baja a estas condiciones de reacción.

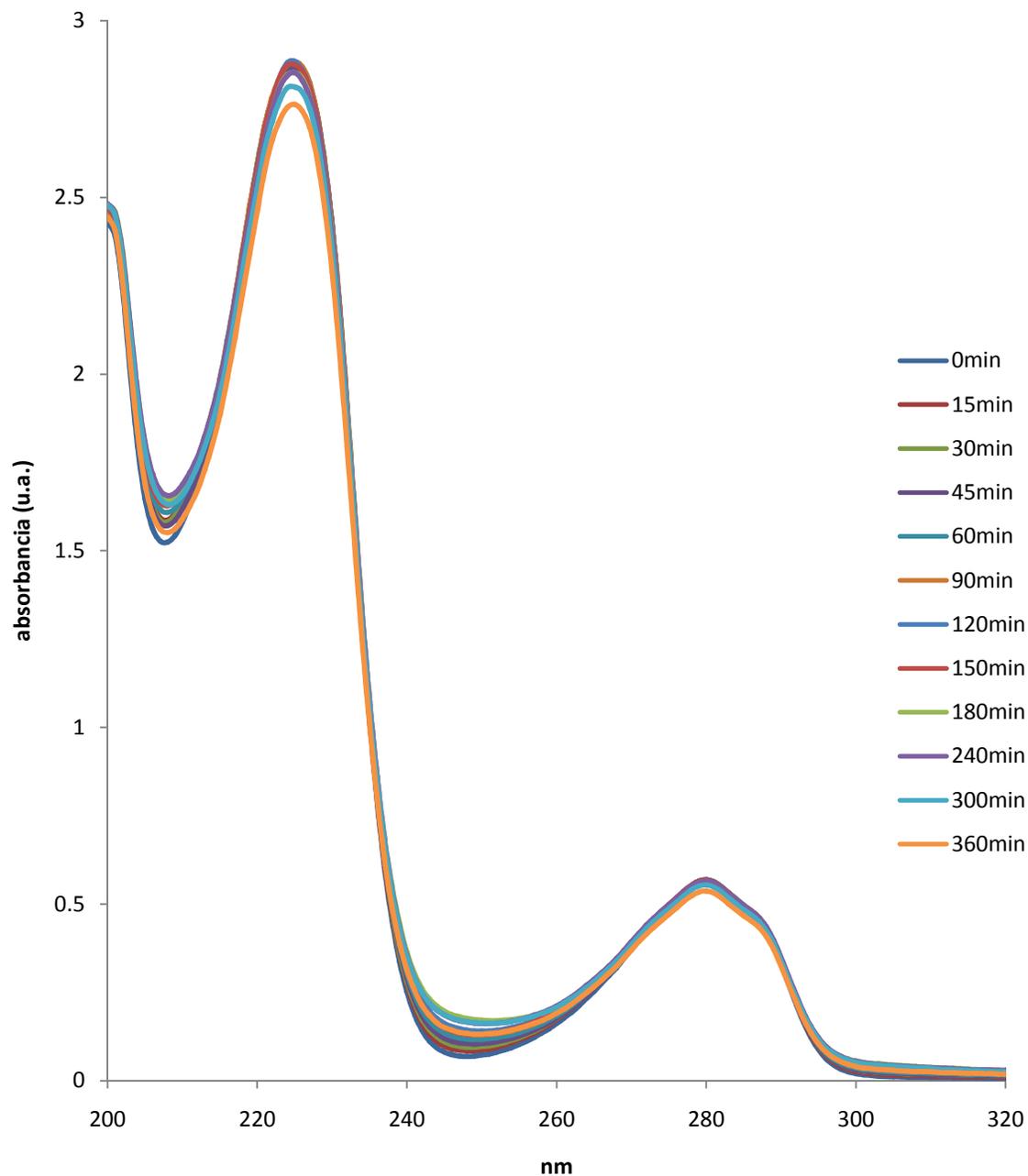


Figura 3.56. Espectro UV-Vis de la degradación de 4-clorofenol con TiO<sub>2</sub> – Pr(B3) en luz visible.

En el espectro UV-Vis (Figura 3.56) se aprecian las señales de 4-clorofenol a 225 y 280nm y las de fenol a 270nm e hidroquinona a 290nm desde el inicio de la reacción. No se logra identificar la señal que corresponde al catecol durante la reacción. Como se puede observar la capacidad de degradación de este catalizador es baja a estas condiciones de reacción.

### 3.8. Deshidratación de 2-propanol.

Los materiales fueron evaluados mediante una reacción de deshidratación de 2-propanol a 200°C y 250°C durante 1 hora. El producto principal obtenido fue propileno, lo que indica que los materiales poseen sitios ácidos. En la reacción a 200°C se observa que para el TiO<sub>2</sub>-Pr(A1) presenta una actividad casi nula comparado con el TiO<sub>2</sub>(1), mientras que el TiO<sub>2</sub>-Pr(B1) presenta actividad ligeramente mayor a la del TiO<sub>2</sub>(1). En la reacción a 250°C, además de presentarse el mismo comportamiento para los TiO<sub>2</sub>-Pr(A1) y TiO<sub>2</sub>-Pr(B1), se identificó acetona sólo al inicio de la reacción que sugiere la presencia de sitios básicos durante un corto periodo.

Tabla 3.4. Deshidratación de 2-propanol a 200°C.

Catalizador	Tiempo de reacción (min)				Conversion (%)
	1	20	40	60	
TiO <sub>2</sub> (1)	1.06	1.56	2.12	2.11	
TiO <sub>2</sub> -Pr(A1)	0.08	0.10	0.16	0.13	
TiO <sub>2</sub> -Pr(B1)	1.24	2.32	2.67	2.94	

Tabla 3.5. Deshidratación de 2-propanol a 250°C.

Catalizador	Tiempo de reacción (min)				Conversion (%)
	1	20	40	60	
TiO <sub>2</sub> (1)	47	53	50	51	
TiO <sub>2</sub> -Pr(A1)	10	13	12	11	
TiO <sub>2</sub> -Pr(B1)	52	44	50	48	

## Conclusiones

Los resultados mostraron que los catalizadores de  $\text{TiO}_2\text{-Pr}$  presentan absorción en el espectro de luz visible debido a la incorporación del praseodimio. También, por efecto de la presencia de praseodimio, la energía de banda prohibida obtenida en estos catalizadores es menor con respecto al  $\text{TiO}_2$  puro.

Los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-Pr}$  presentan mayor actividad en luz UV que los catalizadores de  $\text{TiO}_2$  puro sintetizados bajo las mismas condiciones, comprobándose la capacidad del praseodimio para mejorar la separación e inhibir la recombinación del par electrón-hueco sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ .

Los catalizadores de  $\text{TiO}_2\text{-Pr}$  presentan un buen desempeño cuando son activados por luz visible, lo que confirma los resultados obtenidos por espectroscopia de reflectancia difusa y se demuestra que la presencia del praseodimio en el  $\text{TiO}_2$  extiende efectivamente su respuesta hasta la región visible.

En el caso del  $\text{TiO}_2\text{-Pr(B2)}$  se encontró que poseía una gran proporción de fase rutilo, lo que probablemente fue responsable de la disminución en su energía de banda prohibida. Este catalizador presentó la mayor efectividad en la degradación del 4-clorofenol en presencia de luz visible. Lo anterior sugiere que el método de incorporación del praseodimio junto con las condiciones de calcinación juegan un papel importante en el ordenamiento de las partículas del catalizador.

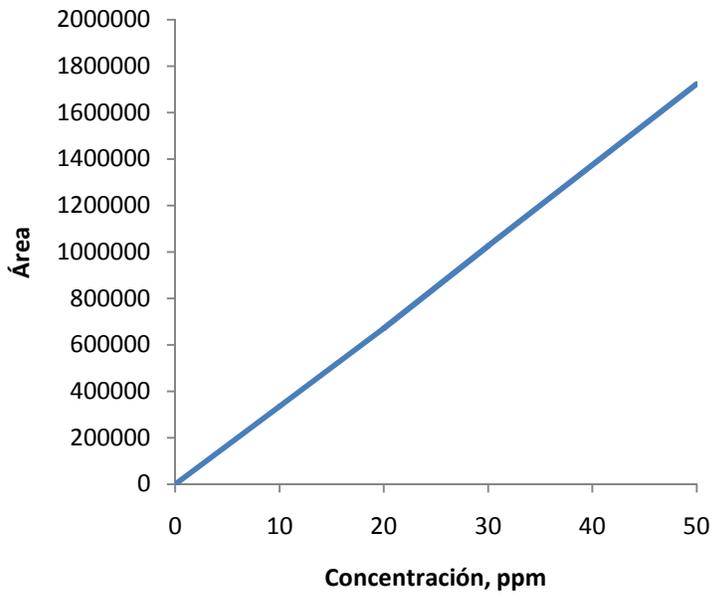
La incorporación del praseodimio al  $\text{TiO}_2$  promueve la disminución del tamaño de partícula, lo cual se traduce en un aumento del área específica del material y, por lo tanto, en una mayor efectividad del catalizador.

El método de incorporación del praseodimio puede modificar la acidez del catalizador. Cuando es incorporado después de obtener el hidróxido, su acidez no sufre modificaciones; en cambio, cuando se incorpora desde la homogenización del alcóxido con el alcohol, los sitios ácidos del material sufren una disminución importante.

## Apéndice

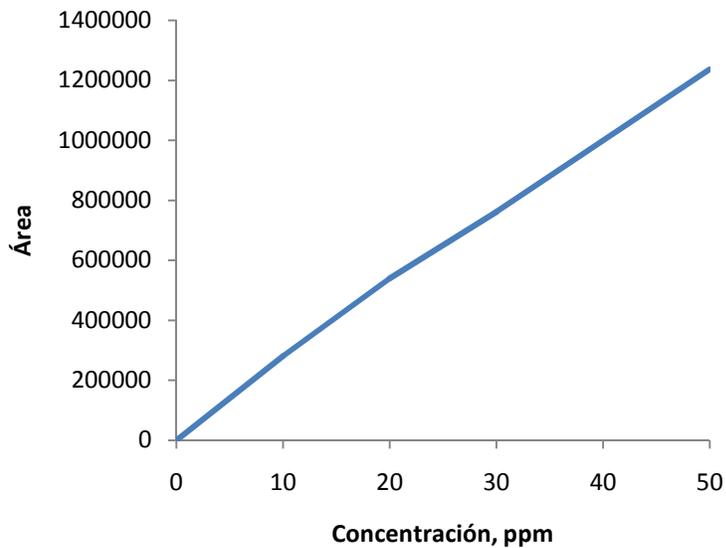
### Curvas de calibración.

Estudio realizado por cromatografía líquida de alta resolución.



Concentración, ppm	Área
0	0
10	335025
20	671324
30	1026045
50	1722916

Curva de calibración de 4-clorofenol.

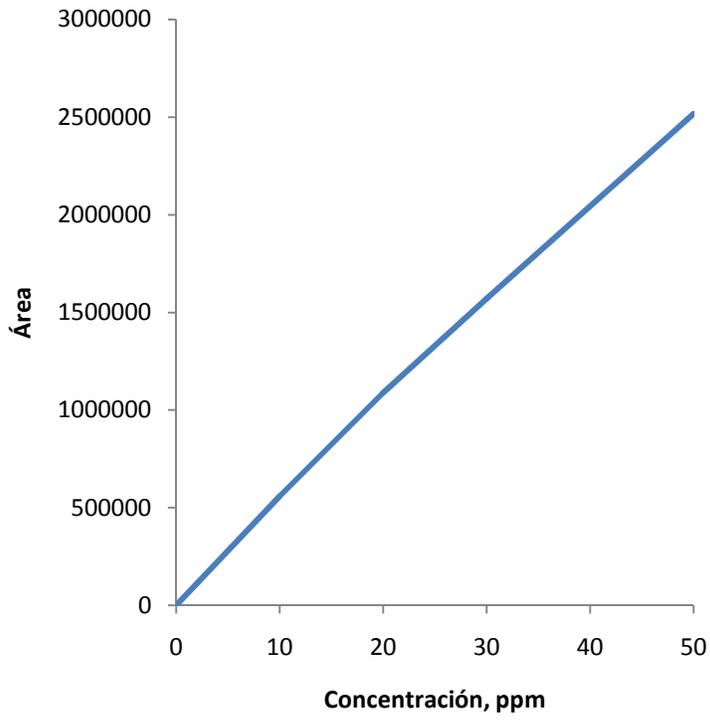


Concentración, ppm	Área
0	0
10	280835
20	540176

30 761766

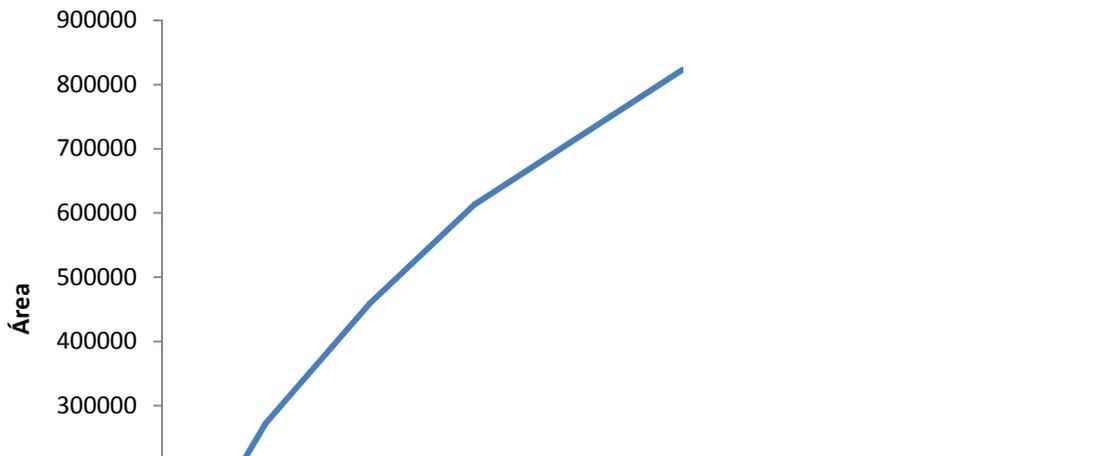
50 1236553

Curva de calibración de fenol.



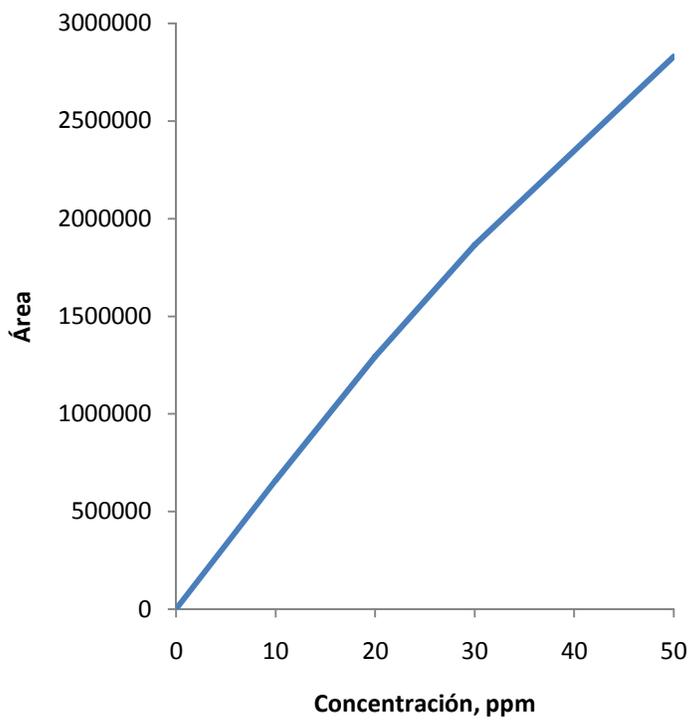
Concentración, ppm	Área
0	0
10	558365
20	1087590
30	1569602
50	2516495

Curva de calibración de hidroquinona.



Concentración, ppm	Área
0	0
10	272635
20	459283
30	612943
50	822868

Curva de calibración de benzoquinona.



Concentración, ppm	Área
0	0
10	659672
20	1292701
30	1865660
50	2829529

Curva de calibración de catecol.

## Bibliografía

- [1] Skelton H., Review of Progress in Coloration and Related Topics, *A Colour Chemist's History of Western Art*, 1999, **29**, 43-64.
- [2] Goodeve C. F., Kitchener J. A., Transactions of the Faraday Society, *The mechanism of photosensitisation by solids*, 1938, **34**, 902-908.
- [3] Kato S., Mashio F., Abtr. Book Annu. Meet. Chemical Society of Japan, *Autooxidation by TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst*, 1956, 223.
- [4] Fujishima A., Honda K., Nature, *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*, 1972, **238**, 37-38.
- [5] Hashimoto K., Irie H., Fujishima A., Japanese Journal of Applied Physics, *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects*, 2005, **44**, 8269-8285.
- [6] Nosaka Y., Fox M.A., J.Phys. Chem, *Kinetics for the Electron Transfer from Laser-Pulse Irradiated Colloidal Semiconductor to Adsorbed F-Methylviologen. Pulse-Width Dependence on the Quantum Yield*, 1988, **92**, 1893-1897.

- [7] Jaegermann W., Modern Aspects of Electrochemistry, *The Semiconductor/Electrolyte Interface: A Surface Science Approach*, Plenum Press, New York, 1996.
- [8] Nozik A.J., Memming R., J. Phys. Chem., *Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots*, 1996, **100**, 13061.
- [9] Fujishima A., Tryk D.A., Functionality of Molecular Systems, *Photoelectrochemical Conversion*, 1999, **2**, 196.
- [10] Peter L.M., Applications of Kinetic Modeling, *Photoelectrochemical Kinetics at Semiconductor Electrodes*, 1999, **37**, 223.
- [11] Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, 1997, 4, 2111-2122.
- [12] Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T., *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis*, BKC, Tokyo, 1999.
- [13] Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T., Chem. Rev., *Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*, 1995, **95**, 735-758.
- [14] Matthews R.W., J. Catal., *An adsorption water purifier with in situ photocatalytic regeneration*, 1988, **113**, 549.
- [15] Gerischer H., *Photocatalytic Treatment of Water and Air*, Elsevier: Amsterdam, 1993.
- [16] Gratzel M., *Heterogeneous Photochemical Electron Transfer*, CRC Press: Boca Raton, 1989.
- [17] Rhoderick E.H., Williams R.H., *Metal-Semiconductor Contacts*, Oxford University Press: New York, 1988, 11.
- [18] Van Santen R.A., *Theoretical Heterogeneous Catalysis*, World Scientific Pub. Co. Inc., 1991, 285-293.
- [19] Burdett J.K., Hughbanks T., Inorg. Chem., *Aspects of Metal-Metal Bonding in Early Transition Metal Dioxides*, 1985, **24**, 1741-1750.
- [20] Burdett J.K., Hughbanks T., Miller G.J., Richardson J.W., Smith J.V., J. Am. Chem. Soc., *Structural-Electronic Relationships in Inorganic Solids: Powder Neutron Diffraction Studies of the Rutile and Anatase Polymorphs of Titanium Dioxide at 15K and 295K*, 1987, **109**, 3639-3646.
- [21] Augustynski J., *Electrochim. Acta*, *The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO<sub>2</sub>*, 1993, **38**, 43.
- [22] Kavan L., Gratzel M., Gilbert S.E., Klemenz C., Scheel H.J., J. Am. Chem. Soc., *Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase*, 1996, **118**, 6716.
- [23] Zschack, Springer Series In Surface Science, *The Structure of Surfaces III*, 1991, **24**, 646.

- [24] Sanjines R., Tang H., Berger H., Gozzo F., Margaritondo G., Levy F., J. Appl. Phys., *Electronic structure of anatase TiO<sub>2</sub> oxide*, 1994, **75**, 2945.
- [25] Rothenberger G., Moser J., Gratzel M., Serpone N., Sharma D.K., J. Am. Chem. Soc., *Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles*, 1985, **107**, 8054.
- [26] Howe R.F., Gratzel M., J. Phys. Chem., *Observation of trapped electrons in colloidal TiO<sub>2</sub>* 1987, **91**, 3906.
- [27] Asahi R., Morikawa T., Ohwaki K., Taga Y., Science, *Visible-light photocatalysis in Nitrogen-doped titanium oxides*, 2001, **293**, 269.
- [28] Morikawa T., Asahi R., Ohwaki T., Japanese Journal Applied Physics Part 2, *Band-gap narrowing of titanium dioxide by nitrogen doping*, 2001, **40**, 561-563.
- [29] Sakatani Y., Koike H., Titanium oxide photocatalyst produced by using the oxide and photocatalytic coating agent, JP2001072419, 2001-03-21.
- [30] Irie H., Washizuka S., Watanabe Y., Kako T., Hashimoto K., J. Electrochem. Soc., *Photoinduced Hydrophilic and Electrochemical Properties of Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub> Films*, 2005, **152**, E351.
- [31] Su W., Chen J., Wu L., Wang X., Fu X., *Applied Catalysis B: Environmental*, *Visible light photocatalysis on praseodymium(III)-nitrate-modified TiO<sub>2</sub> prepared by an ultrasound method*, 2008, **77**, 264-271.
- [32] Li F.B., Li X.Z., Hou M.F., Cheah K.W., Choy W.C.H., *Applied Catalysis A: General*, *Enhanced photocatalytic activity of Ce<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> for 2-mercaptobenzothiazole degradation in aqueous suspension for odour control*, 2005, **285**, 181-189.
- [33] Huang D.G., Liao S.J., Zhou W.B., Quan S.Q., Liu L., He Z.J., Wan J.B., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *Synthesis of samarium and nitrogen co-doped TiO<sub>2</sub> by modified hydrothermal method and its photocatalytic performance for the degradation of 4-chlorophenol*, 2009, **70**, 853-859.
- [34] Ma Y., Zhang J., Tian B., Chen F., Wang L., *Journal of Hazardous Materials*, *Synthesis and characterization of thermally stable Sm,N co-doped TiO<sub>2</sub> with highly visible light activity*, 2010, **182**, 386-393.
- [35] Li F.B., Li X.Z., Ao C.H., Lee S.C., Hou M.F., *Chemosphere*, *Enhanced photocatalytic degradation of VOCs using Ln<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> catalysts for indoor air purification*, 2005, **59**, 787-800.
- [36] Ranjit K.T., Willner I., Bossmann S.H., Braun A.M., *Journal of Catalysis*, *Lanthanide Oxide Doped Titanium Dioxide Photocatalysts: Effective Photocatalysts for the Enhanced Degradation of Salicylic Acid and t-Cinnamic Acid*, 2001, **204**, 305-313.

- [37] Horikoshi S., Tokunaga A., Watanabe N., Hidaka H., Serpone N., *Photochem. Photobiol. A: Chem., Environmental remediation by an integrated microwave/UV illumination technique*, 2006, **177**, 129-143.
- [38] Guillard C., Disdier J., Monnet C., Dussaud J., Malato S., Blanco J., Maldonado M.I., Herrmann J.M., *Appl. Catal. B: Environ., Comparison of various titania samples of industrial origin in the solar photocatalytic detoxification water containing 4-chlorophenol*, 2003, **46**, 319-332.
- [39] Yue B., Zhou Y., Xu J., Wu Z., Zhang X., Zou Y., Jin S., *Environ. Sci. Technol., Photocatalytic Degradation of Aqueous 4Chlorophenol by Silica-Immobilized Polyoxometalates*, 2002, **36**, 1325-1329.
- [40] Gray K. A, Stafford U., Dieckmann M.S., Kamat P.V., *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier:Amsterdam, 1993, 455.
- [41] Su C., Hong B.Y., Tseng C.M., *Catalysis Today, Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide*, 2004, **96**, 119-126.
- [42] Xie Y., Yuan C., *Applied Surface Science, Photocatalysis of neodymium ion modified TiO<sub>2</sub> sol under visible light irradiation*, 2004, **221**, 17-24.
- [43] Ma Y., Zhang J., Tian B., Chen F., Wang L., *Journal of Hazardous Materials, Synthesis and characterization of thermally stable Sm,N co-doped TiO<sub>2</sub> with highly visible light activity*, 2010, **182**, 386-393.
- [44] Yuan M., Zhang J., Yan S., Luo G., Xu Q., Wang X., Li C., *Journal of Alloys and Compounds, Effect of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the surface phase of TiO<sub>2</sub> and photocatalytic activity studied by UV Raman spectroscopy*, 2011, **509**, 6227-6235.
- [45] Thomas O., Burgess C., *Techniques and instrumentation in analytical chemistry: UV-Visible spectrophotometry of water and wastewater*, Elsevier, 2007, **27**, 66-81.