

UNIVERSIDAD NACIONAL JORGE BASADRE GROHMANN

Facultad de Ciencias

Escuela Profesional de Física Aplicada

**INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN EN EL GAP DE ENERGÍA
PROHIBIDA DE LAS NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO (TiO₂)
DOPADO CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE HIERRO (Fe)**

TESIS

Presentada por:

Bach. Wilson Orlando Lanchipa Ramos

Para optar en Título Profesional de:

LICENCIADO EN FÍSICA APLICADA

TACNA – PERÚ
2023



ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS N° 389

En la ciudad de Tacna, a través de la plataforma Google Meet, de la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann; siendo las 16:10 horas del día 18 de abril del 2023. Estando presente el jurado calificador nominado por Resolución de Facultad N° 10503-2023-FACI-UN/JBG, conformado por los siguientes docentes:

Presidente: Dr. Efracio Mamani Flores
Secretario: Dr. Hugo Alfredo Torres Muro
Miembro: Dr. Jesús Alfredo Chacaltana García

Acto seguido, se dio lectura a la resolución correspondiente, y del mismo modo se dio lectura al Artículo 22 del reglamento de Grados y Títulos de la Facultad de Ciencias.

A continuación, el presidente del Jurado instó al Bachiller WILSON ORLANDO LANCHIPA RAMOS, a exponer la tesis: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN EN EL GAP DE ENERGÍA PROHIBIDA DE LAS NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO (TiO_2) DOPADO CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE HIERRO (Fe).

Siendo las 17:00 horas, el tesista concluye su exposición, luego se procedió a la formulación de las preguntas por parte de los miembros del jurado calificador. Terminado el proceso, se invitó a que los miembros del jurado emitan su calificación de acuerdo a reglamento. El promedio de calificación dio el siguiente resultado: Aprobado (por unanimidad), con el calificativo de dieciséis (16), de acuerdo al reglamento de Grados y Títulos de la Facultad de Ciencias.

Siendo las 17:30 horas, se dio por concluido el acto de sustentación de la tesis firmando los señores miembros del jurado calificador, en señal de conformidad.

Dr. EFRACIO MAMANI FLORES
Presidente

Dr. HUGO ALFREDO TORRES MURO
Secretario


Dr. JESUS ALFREDO CHACALTANA GARCIA
Miembro

CONSTANCIA DE SIMILITUD

YO, CARLOS ARMANDO POLO BRAVO, docente adscrito al Departamento Académico de Física de la facultad de ciencias, en mi condición de asesor acreditado por resolución de Facultad N° 9848-2021-FACI-UNJBG de la tesis titulada: **“INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN EN EL GAP DE ENERGÍA PROHIBIDA DE LAS NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO (TiO₂) DOPADO CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE HIERRO (Fe)”** realizada por el Bach. Wilson Orlando Lanchipa Ramos, según la revisión del software de **TURNITING** al informe de tesis este tiene una **SIMILITUD DEL 5%**, por lo que se deja constancia que la tesis este acuerdo al nivel **PERMITIDO**.

Se expide la presente constancia, a solicitud del interesado para los fines que considera conveniente.

Tacna, 22 de Junio de 2023



Msc. CARLOS A. POLO BRAVO

Asesor de la Tesis

Dedicado especialmente a mi madre América Victoria,

mi abuelo Gabino y mis hermanos.

Gracias por todo su sacrificio.

AGRADECIMIENTOS

Doy gracias a Dios por todas las oportunidades y su inmenso amor.

Le agradezco a mi madre y a mis hermanos por su confianza y su apoyo durante todo el tiempo de estudios de pregrado.

A Valeria y la comunidad FNE que, con sus oraciones, me sostienen en este tiempo.

Al Lic. Elisban Sacari Sacari, por su asesoría en la síntesis, caracterización y las recomendaciones para el desarrollo de la investigación.

Al Msc. Carlos Polo Bravo, por su asesoría y acompañamiento en el proceso de redacción de este trabajo.

A los investigadores del proyecto *Estudio de la aplicación de la nanotecnología para la purificación del agua con arsénico en la Región Tacna*, aprobado mediante resolución rectoral N° 3780-2014 Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann, al Dr. Jesús Placido Medina Salas y Dr. Francisco Gamarra Gómez, por permitir el desarrollo en el laboratorio de Nanotecnología NanoLab.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	5
DESCRIPCIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	5
1.1 Formulación del problema	5
1.2 Justificación e importancia de la investigación	6
1.3 Objetivos	6
<i>1.3.1. Objetivo general</i>	6
<i>1.3.2. Objetivos específicos</i>	6
1.4 Hipótesis	7
1.5 Operacionalización de las variables de estudio	7
CAPÍTULO II	8
FUNDAMENTO TEÓRICO	8
2.1 Nanotecnología y nanomateriales	9
<i>2.1.1 Aplicaciones de la nanotecnología</i>	10
<i>2.1.2 Síntesis de nanomateriales</i>	10
<i>2.1.3. Síntesis por el Método Sol - Gel</i>	13
2.2 Teoría de bandas	15
2.3 Factores externos que influyen en semiconductores	16

2.4	Dióxido de titanio	17
2.4.1.	<i>Fases y estructura</i>	18
2.4.2.	<i>Propiedades optoelectrónicas del TiO₂</i>	19
2.5	Difracción de rayos X	21
2.6.	Microscopia electrónica de barrido (MEB)	22
2.7.	Reflectancia difusa	25
2.8.	Espectroscopia Raman	27
CAPÍTULO III		29
MATERIALES Y METODOS		29
3.1	Materiales y equipos	30
3.1.1.	<i>Materiales</i>	30
3.1.2.	<i>Equipos</i>	30
3.1.3.	<i>Reactivos</i>	31
3.2.	Síntesis de TiO₂ puro y TiO₂-Fe³⁺ (1, 2,3%)	31
3.3.	Análisis por difracción de rayos X	34
3.4.	Análisis por espectroscopia Raman	35
3.5.	Análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB)	36
3.6.	Análisis por reflectancia difusa	37
CAPÍTULO IV		38

RESULTADOS	38
4.1. Síntesis de nanopartículas de TiO₂ dopado con hierro	38
4.2. Influencia de la temperatura del TiO₂ dopado con hierro	41
4.2.1. <i>Influencia en la estructura cristalina</i>	41
4.2.2. <i>Influencia de las propiedades vibracionales</i>	43
4.2.3. <i>Análisis morfológico y elemental</i>	45
4.3. Influencia de la temperatura en el ancho de banda	47
CAPÍTULO V	53
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	53
CONCLUSIONES	56
RECOMENDACIONES	57
REFERENCIAS	58
ANEXOS	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Enfoques Top-Down y Bottom-Up para síntesis de materiales	13
Figura 2. Proceso sol-gel para obtener materiales	14
Figura 3. Bandas de energía en función a la separación atómica y Estructura de bandas	15
Figura 4. Estructuras cristalinas del TiO ₂	19
Figura 5. Espectros de reflectancia de las fases del dióxido de titanio (TiO ₂) puro	20
Figura 6. Incidencia de los rayos X en los planos cristalinos	22
Figura 7. Señales que producen la interacción electrón-muestra SEM	23
Figura 8. Esquema de funcionamiento de un SEM y sistema de detectores.....	24
Figura 9. Transiciones electrónicas que se estudian en las diferentes técnicas....	28
Figura 10. Desarrollo experimental del proyecto.	29
Figura 11. Obtención de nanopartículas de TiO ₂ por el método sol-gel.....	33
Figura 12. Obtención de nanopartículas de TiO ₂ Dopado Con Fe ³⁺ por el método sol-gel.	34
Figura 13. Difractómetro del laboratorio de nanotecnología modelo Aries.	35
Figura 14. Espectrómetro Raman modular laboratorio de nanotecnología.....	36
Figura 15. Microscopio electrónico de barrido (MEB) en el Laboratorio de Nanotecnología.	37
Figura 16. Difractograma de TiO ₂ puro y dopado con hierro (Fe ³⁺) calcinado a 400 °C.....	39

Figura 17. Difractograma de TiO ₂ puro y dopado con hierro (Fe ³⁺) calcinado a 600 °C.....	39
Figura 18. Difractograma de TiO ₂ puro y dopado con hierro (Fe ³⁺) calcinado a 800 °C.....	40
Figura 19. Difractograma de TiO ₂ puro y dopado con hierro (Fe ³⁺) calcinado a 900 °C.....	41
Figura 20. Espectro Raman de TiO ₂ puro y dopado con hierro (Fe ³⁺) calcinado a 400 °C.....	43
Figura 21. Espectro Raman de TiO ₂ puro y dopado con hierro (Fe ³⁺) calcinado a 600 °C.....	44
Figura 22. Espectro Raman de TiO ₂ puro y dopado con hierro (Fe ³⁺) calcinado a 800 °C.....	44
Figura 23. Espectro Raman de TiO ₂ puro y dopado con hierro (Fe ³⁺) calcinado a 900 °C.....	45
Figura 24. Imágenes de microscopia electrónica de barrido A) TiO ₂ puro B) TiO ₂ -1%Fe C) TiO ₂ -2%Fe D) TiO ₂ -3%Fe.....	46
Figura 25. Reflectancia Difusa a) Espectros de reflectancia de TiO ₂ puro y dopado b) determinación el ancho de bandas prohibidas calcinadas a 400 ° C.....	48
Figura 26. Reflectancia Difusa a) Espectros de reflectancia de TiO ₂ puro y dopado b) determinación el ancho de bandas prohibidas calcinadas a 600 °C.....	49

Figura 27. Reflectancia Difusa a) Espectros de reflectancia de TiO ₂ puro y dopado b) determinación el ancho de banda prohibida calcinadas a 800°C	50
Figura 28. Reflectancia Difusa a) Espectros de reflectancia de TiO ₂ puro y dopado b) determinación el ancho de banda prohibida calcinadas a 900 °C.....	50
Figura 29. Resumen del ancho de banda prohibida de TiO ₂ puro y dopado con iones de hierro.....	51

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Descripción de las variables.....	7
Tabla 2. Definiciones de nanomaterial de diferentes organizaciones científicas	11
Tabla 3. Resumen de algunas aplicaciones de la nanotecnología en diferentes áreas.....	12
Tabla 4. Resumen de las propiedades de las fases cristalinas del dióxido de titanio TiO ₂	19
Tabla 5. Resumen de las diferencias entre la microscopía óptica y electrónica ...	25
Tabla 6. Diseño Experimental	29
Tabla 7. Cantidades de los reactivos usados para la síntesis de nanopartículas de TiO ₂ dopadas con hierro	33
Tabla 8. Resumen de las propiedades cristalográficas del TiO ₂ puro y dopado ..	41
Tabla 9. Resumen de análisis elemental de las muestras de TiO ₂ puro y dopado	47
Tabla 10. Valores del ancho de banda prohibida del TiO ₂ dopado con hierro hallados por el método Kubelka-Munk	52

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

a, b, c	: parámetros de la celda unitaria
$h, k, l,$: índices de Miller
d_{hkl}	: Distancia entre planos en una estructura cristalina
k	: Constante del equipo equivalente a 0.9
λ_{Cu}	: Longitud de onda de la fuente de rayos X
β_{hkl}	: Anchura a media altura del pico de mayor intensidad
θ	: Angulo de reflexión de Bragg
R_{∞}	: Reflectancia límite
$F(R_{\infty})$: Función de Reflexión Kubel-Munk
E_g	: Band Gap o ancho de banda prohibida
UV-Vis	: Ultravioleta visible
K	: Coeficientes de absorción K
S	: Coeficientes de dispersión (Scatering)
$h\nu$: Energía
a, b, c	: parámetros de la celda unitaria
$h, k, l,$: índices de Miller

INTRODUCCIÓN

El laboratorio de nanotecnología tiene como objetivo el estudio de las aplicaciones de nanomateriales que sirvan para la remoción de arsénico en el agua. El dióxido de titanio es un material con buena estabilidad química y no tóxico para los organismos; pero, siendo un material de banda prohibida elevada, es necesario reducirla mediante dopajes o formación de compuestos, uno de los parámetros que se deben tomar en cuenta al momento de la obtención del material es la temperatura de calcinación, por lo que el presente trabajo se enfoca en el estudio de la influencia entre el dopaje y la temperatura de calcinación en la reducción de su ancho de banda prohibida.

Ante lo indicado, el trabajo experimental tiene como objetivos sintetizar por el método sol gel el dióxido de titanio (TiO_2) puro y dopado con hierro (Fe) al 1%, 2% y 3% y así también estudiar el efecto de la temperatura de calcinación en su estructura cristalina sometándolo a temperaturas de calcinación de 400, 600, 800 y 900 °C.

Por lo que el trabajo, se estructuró en cinco capítulos, como se detalla a continuación: En el capítulo I, se expone los aspectos de la investigación, como justificación, formulación, objetivos e hipótesis.

En el capítulo II, se realiza una descripción de los fundamentos teóricos necesario para la investigación partiendo desde el concepto de nanotecnología (aplicaciones y síntesis), luego la descripción del dióxido de titanio en sus propiedades físicas como sus fases y propiedades ópticas además de la descripción de las técnicas de análisis para la caracterización del material.

En el capítulo III, se menciona al proceso de síntesis (reactivos utilizados materiales y equipos), además de las condiciones de medición de los equipos de caracterización.

En el capítulo IV, se presentan los resultados y el tratamiento de los datos obtenidos discutiendo y contrastándolos con otros trabajos.

En el capítulo V, se realizan las conclusiones y sugerencias para futuras investigaciones de estos materiales.

RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo determinar el efecto de la temperatura de calcinación en ancho de energía prohibida (Band Gap) del dióxido de titanio puro y dopado con hierro al 1, 2 y 3 %, sintetizado por el método sol-gel, calcinado a temperaturas de 400, 600, 800 y 900 °C por un tiempo de 2 horas.

La caracterización estructural se realizó por el método de difracción de rayos-X, obteniendo dióxido de titanio cristalino en todas las muestras, principalmente en dos fases: en las calcinadas a 400 y 600°C, se obtuvo principalmente la fase anatasa; mientras que, entre las muestras tratadas a 800 y 900 °C, se obtuvo la fase rutilo. Con espectroscopia Raman, se obtuvieron los modos vibracionales, los cuales confirmaron la presencia de las fases anatasa y rutilo, además de distorsiones en la red. Con la microscopia electrónica de barrido, se determinó la composición elemental y la forma de las nanopartículas.

Finalmente, se utilizó la espectroscopia de reflectancia difusa para obtener los espectros de reflexión. Con ello, se pudo determinar un ancho de energía prohibida más bajo de 2,23 eV, con un espectro de absorción corrido del ultravioleta hacia el infrarrojo por efecto del hierro. Los resultados son importantes para aplicaciones en descontaminación, purificación de agua y otras aplicaciones.

Palabras claves: Anatasa, rutilo, tamaño de cristalito, reflectancia difusa, Kubelka-Munk

ABSTRACT

The objective of this work is to determine the effect of the calcination temperature on the forbidden energy width (Band Gap) of pure Titanium Dioxide and doped with Iron at 1, 2 and 3%, synthesized by the sol-gel method, calcined at temperatures of 400, 600, 800 and 900 °C for a period of 2 hours.

The structural characterization was carried out by the X-ray diffraction method, obtaining crystalline Titanium Dioxide in all the samples, mainly in two phases, in those calcined at 400 and 600 °C the anatase phase was mainly obtained, while among the samples treated at 800 and 900 °C the rutile phase was obtained. With Raman spectroscopy the vibrational modes were obtained which confirmed the presence of the Anatase and Rutile phases as well as distortions in the lattice. With the Scanning Electron Microscopy, the elemental composition and the shape of the nanoparticles were determined.

Finally, diffuse reflectance spectroscopy was used to obtain the reflection spectra, with which it was possible to determine a width of forbidden energy lower than 2.23 eV, with an absorption spectrum shifted from ultraviolet to infrared due to the effect of iron, the Results are important for applications in decontamination, water purification and other applications.

Keywords: Anatase, Rutile, Crystallite Size, Diffuse Reflectance, Kubelka-Munk

CAPÍTULO I

DESCRIPCIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

El Dióxido de Titanio TiO_2 es un semiconductor que entre sus características están la estabilidad química, bajo costo y no tóxico; además, tiene un ancho banda prohibida de 3,2 eV. Como consecuencia, este material es fotosensible solo en el rango ultravioleta del espectro electromagnético. Para aplicaciones energéticas y de remediación ambiental, el material debe reducir su ancho de banda y ser fotosensible con longitudes de onda mayores que la luz ultravioleta para aplicarlo con luz en rango visible. Esto se puede lograr modificando el material de diferentes formas, como realizar un dopaje, sensibilización o formar un compuesto con otro material. El dopaje puede reducir el ancho de banda prohibida de materiales, se han realizado dopajes con diferentes metales Cromo (Cr), Hierro (Fe), Cobre (Cu) etc. El hierro tiene un radio iónico de 0,69 Å, mientras que el titanio un radio iónico de 0,75 Å, lo que permitirá la incorporación del hierro en la estructura cristalina y mejorará la absorción de luz en la región visible. Por otro lado, la temperatura de calcinación es un parámetro que se debe tener en cuenta, debido a que podría generar cambios estructurales, como formación de fases secundarias, presencia de impurezas y aumento en el tamaño del cristalito. Este último podría influir directamente en el ancho de la banda prohibida del TiO_2 .

1.1 Formulación del problema

¿Cuál será la influencia de la temperatura de calcinación en la banda de energía prohibida (band Gap) del dióxido de titanio (TiO_2) dopado con hierro (Fe)?

1.2 Justificación e importancia de la investigación

La importancia de esta investigación recae en obtener un material que pueda ampliar su rango de absorción de luz para que promueva electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, para así poder usar el dióxido de titanio en diferentes aplicaciones: en fotocatalisis y generación de energía por medio de celdas solares, considerando que los iones de hierro (Fe) tienen radios iónicos similares al titanio (Ti) y dado que esto es una de las condiciones para que el material dopante pueda ser un candidato para modificar las propiedades ópticas del dióxido de titanio (TiO₂), y pueda este ser un material con mayor eficiencia en la generación de pares electrón-hueco, lo cual es fundamental para mejorar la eficiencia de las celdas solares sensibilizadas por colorantes, considerando que actualmente, a nivel mundial, se realiza mucha investigación para encontrar materiales que absorban la mayor parte del espectro solar incidente y disponible sobre la superficie terrestre, el cual está compuesto por un 6 % de ultravioleta, 48 % de visible y 46 % de infrarrojo.

1.3 Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Determinar la influencia de la temperatura de calcinación (tratamiento térmico) en la reducción del ancho de energía prohibida (Band Gap) de nanopartículas dióxido de titanio (TiO₂) puro y dopado con iones de hierro (Fe).

1.3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂) puro y dopado con hierro (Fe) al 1 %, 2 % y 3 % por el método sol gel.

- Determinar la influencia del dopaje con hierro en las propiedades estructurales vibracionales y morfológicas del TiO₂ dopado con hierro.
- Estimar la influencia en la variación del ancho de energía prohibida del TiO₂ dopado con hierro usando el método de Kubelka-Munk.

1.4 Hipótesis

La temperatura de calcinación de las nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂) dopadas con hierro (Fe), influye en la reducción del ancho de energía prohibida (Band Gap).

1.5 Operacionalización de las variables de estudio

Tabla 1

Descripción de las variables

Variables independientes		
	Definición	Unidad
Temperatura de calcinación	Es la temperatura a la que se induce a materiales para formar un material cristalino	Temperatura Grados Celsius (°C)
Concentración de hierro	Se refiere a la cantidad de material que será usada como impurezas dentro de la estructura para modificar las propiedades del TiO ₂	Concentración Porcentaje (%)
Variables dependientes		
	Definición	Unidad
Ancho de Banda Prohibida	El ancho de banda prohibida es la diferencia de energía entre el punto más bajo de la banda de conducción y el más elevado de la banda de valencia en los semiconductores (Kittel, 2003)	Energía Electrón Voltio (eV)

CAPÍTULO II

FUNDAMENTO TEÓRICO

El trabajo Fujishima y Honda en el año 1972 sobre la división fotoelectrocatalítica del H₂O en hidrógeno y oxígeno, al irradiar luz ultravioleta, es considerado el inicio del estudio de las propiedades del dióxido de titanio (TiO₂) para aplicaciones, tanto energéticas como de remediación ambiental (Chen et al., 2010).

El TiO₂ tiene un ancho de banda amplio, debido a esto Barakat describe que se puede modificar sus propiedades, por lo que se ha desarrollado algunos protocolos para la síntesis de nanopartículas de TiO₂ para la reducción de su ancho de banda introduciendo impurezas en la estructura con no metales como el nitrógeno, carbón, azufre o yodo y metales de transición como el níquel, el cromo, el hierro y el zinc para la reducción del ancho de banda (Barakat, M, y Kumar, 2016). El dopaje puede modificar la estructura de los materiales o inhibir la formación de TiO₂ cristalino; como consecuencia, se obtendrían fases secundarias e incluso generar inestabilidad térmica (Batzill et al., 2006)

Muchos trabajos abordan el estudio de las propiedades cristalinas y ópticas de nanopartículas de TiO₂ en función del porcentaje de dopante, muy pocos son los trabajos en los que consideran la temperatura como variable a tomarse en cuenta, debido a que, al introducir impurezas las temperaturas para la formación del TiO₂ cristalino, podrían ser mayores o menores. Uno de estos trabajos fue publicado recientemente, donde se sintetizó TiO₂ dopado con hierro y fue sintetizado a bajas temperaturas (200, 300, 400 °C), lo que refleja una variación en la estructura cristalina y tamaño de cristalito (Xia et al., 2022).

La variación del tamaño de cristalito puede estar relacionado con variaciones ancho de banda prohibida. Esto fue reportado por M. El-Hagary en su trabajo *The particle size-dependent optical band gap and magnetic properties of Fe-doped CeO₂ nanoparticles*, donde se sintetizó nanopartículas de óxido de Cerio por el método co-precipitación. Como resultado del dopaje, los tamaños de cristalitos disminuyen al agregarle el hierro, lo que refleja una variación en el ancho de banda prohibida (El-Hagary et al., 2019).

Además, T.D. Malevu estudia el efecto de la temperatura de calcinación en el ancho de banda prohibida de TiO₂, donde, al aumentar la temperatura de síntesis, se obtiene anchos de banda menores, lo que le atribuye a la ampliación de las distancias interatómicas a medida que aumentan las amplitudes de las vibraciones atómicas en virtud del aumento de la energía térmica en su artículo *Effect of annealing temperature on nano-crystalline TiO₂ for solar cell applications* (Malevu et al., 2019).

2.1 Nanotecnología y nanomateriales

La nanotecnología manipula materiales a escala nanométrica. Los materiales a esta escala permite aprovechar propiedades que pueden ser débiles a escalas macroscópicas pudiendo mejorar las propiedades catalíticas, eléctricas, magnéticas o mecánicas, esto debido a efectos cuánticos o aumento de área superficial por volumen específico o distribuciones de tamaño (Chávez, 2018). Existe una gran cantidad por entes internacionales que tratan de delimitar el concepto de nanomaterial, ya que, en un inicio, no se contaba (Salcedo et al., 2018) con una definición unitaria, pero lo que se puede extraer de estas definiciones presentes en la Tabla 2: “los nanomateriales están compuestos por lo menos alguna de sus dimensiones en tamaño nanométrico que no sobrepasen los 100 nm”.

2.1.1 Aplicaciones de la nanotecnología

La nanotecnología tiene un amplio espectro de aplicaciones en la industria (cosmética, alimentaria, textil) e ingeniería (manufactura, electrónica, automotriz, energía), la medicina (tratamientos de enfermedades, diagnóstico y detección, fármacos), medio ambiente (remediación, protección mantenimiento), como se puede ver en más detalle en la Tabla 3.

2.1.2 Síntesis de nanomateriales

Existen dos formas en nanotecnología para la obtención de nanomateriales, se puede realizar por dos enfoques “top down” y “bottom up”, los cuales corresponden a ensamble hacia abajo y ensamblaje hacia arriba respectivamente (Gómez-Garzón, 2018). Como se puede ver en la figura 1, el ensamble hacia abajo parte de un material macroscópico, el cual se fracciona utilizando métodos, tales como el fraccionamiento o la molienda que se consideran métodos físicos y la volatilización hasta la condensación de los componentes considerados métodos químicos. Entre los métodos físicos de síntesis tenemos los siguientes: Molienda mecánica, ablación láser, grabado por bombardeo de iones (sputtering), electrodeposición, etc. El ensamble hacia arriba consiste en la fabricación de nanopartículas con la capacidad de auto ensamblarse por la condensación de los átomos o moléculas en un medio gaseoso o solvente para este tipo de síntesis se controlan cuidadosamente parámetros como la temperatura, agitación, radiación, potenciales eléctricos, pH y la concentración. Entre los métodos de síntesis, tenemos la deposición química de vapor (CVD), métodos hidrotermales, Sol-Gel, co-precipitación, reducción química, etc. (Baig et al, 2021).

Tabla 2*Definiciones de nanomaterial de diferentes organizaciones científicas*

Organización / País	Definición propuesta
International Standardization Organization (ISO)	Material con cualquier dimensión externa en escala nano o que tiene una estructura interna o superficial en la escala nano.
Comité Científico de la Unión Europea sobre Riesgos Sanitarios Emergentes y Recientemente Identificados (SCENIHR)	Cualquier forma de un material que se compone de partes funcionales diferenciadas, muchas de las cuales tienen una o más dimensiones del orden de 100 nm o menos.
Food and Drug Administration (FDA)	El término de nanomaterial se utiliza comúnmente en relación a la ingeniería (manipulación deliberada, fabricación o selección) de materiales que tienen al menos una dimensión en el intervalo de tamaño de 1 a 100 nm.
Australia: The National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme (NICNAS)	Los nanomateriales industriales son aquellos materiales producidos intencionalmente, fabricados o diseñados para tener propiedades específicas o composición específica, y una o más dimensiones típicamente entre 1 nm y 100 nm. Este rango de tamaño se refiere al tamaño de las partículas individuales y no tiene en cuenta la aglomeración de partículas.
Canadá: Health Canada	Cualquier producto manufacturado, material, sustancia, ingrediente, dispositivo, sistema o estructura es nanomaterial, si: a) Es en o dentro de la escala nanométrica en al menos una dimensión espacial; b) Es más pequeño o más grande que la nanoescala en todas las dimensiones espaciales y exhibe uno o más fenómenos a nanoescala.
Colombia: Guía Técnica Colombiana ISO/TC229/GTC1	Material con cualquier dimensión exterior en la nanoescala o que tiene una estructura interna o estructura de la superficie en la nanoescala». Este término genérico incluye nano-objetos y material nano estructurado. Se incluyen tres categorías principales, los de origen natural como productos de condensación, los inducidos por el hombre, y los artificiales o manufacturados.
Reino Unido: The Royal Society & The Royal Academy of Engineering	Materiales estructurados con al menos una dimensión menor que 100 nm o que tienen una dimensión en la nanoescala (y se extienden en las otras dos dimensiones) o capas, como una fina película o recubrimiento superficial. Los materiales a nanoescala en dos dimensiones (y ampliado en una dimensión) incluyen nanocables y nanotubos. Los materiales a escala nanométrica en tres dimensiones son nanopartículas, al igual que los materiales nanocristalinos formados por granos de tamaño nanométrico.

Nota: Obtenido de Lizarazo-Salcedo et al (2018)

Tabla 3*Resumen de algunas aplicaciones de la nanotecnología en diferentes áreas*

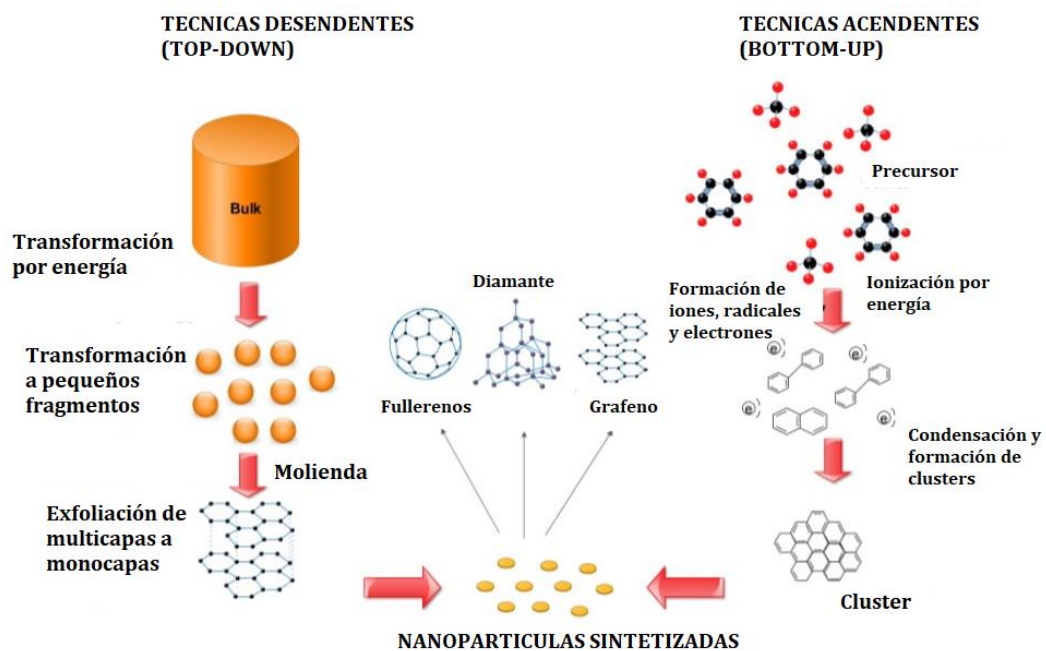
Área	Aplicación	Referencia
Medicina	Fabricación de nanosistemas. Como lentes de contacto con Npts para el tratamiento de glaucoma, sistemas nanocoloidales en hidrogeles o transportadores nanoestructurado.	(Gómez-Garzón, et al., 2020)
	Diagnóstico médico se usa nanopartículas magnéticas unidas a anticuerpos que marcan moléculas o microorganismos selectivamente, en el área dental van desde mejora de materiales, procesos similares a formaciones de dientes.	(Gupta, 2011)
Ingeniería	Aplicaciones en la construcción que van desde aditivos para cementos para mejorar la hidratación del cemento manifestando mejoras en sus propiedades mecánicas y resistencia.	(Tsotsis, 2018)
	Aplicaciones electrónicas como la mejora o creación de dispositivos electrónicos de mayor eficiencia como súper capacitores, transistores baterías de litio, electrodos etc. esto usando el grafeno o semiconductores (ZnO, SnO ₂).	(Radsar et al., 2021) (Kong et al., 2021) (Borysiewicz, 2019)
Ambiente	Para el caso de purificación de agua, ya sea por contaminación de metales pesados, residuos industriales o derrames de petróleo, se desarrollan materiales nanoadsorbentes o fotocatalizadores.	(Nkwachukwu & Arotiba, 2021) (Rafiq et al., 2021) (Singh et al, 2020) (Peng et al., 2020)
	Para la degradación de contaminantes en el aire que van desde NO _x , SO _x , CO hasta compuesto que contienen nitrógeno o que contiene azufre por medio materiales metalorganicos.	(Wen et al., 2019)
Industria	En la industria alimentaria mejorando la seguridad alimentaria, ampliar la vida útil de los alimentos.	(Thiruvengadam et al, 2018)
	En la agroindustria mediante la aplicación de nanofertilizantes nanopesticidas a base de plata, zinc, hierro, titanio, etc. aumento la nutrición de las plantas y toxinas a las plagas.	(Chhipa, 2019)

2.1.3. Síntesis por el Método Sol - Gel

En el método de síntesis sol-gel, se experimenta una serie de reacciones de hidrólisis y pilocondensación para formar una suspensión coloidal o “sol” en donde se usa con frecuencia un ácido o una base. En este sistema, se obtienen cadenas de partículas sólidas en el medio acuoso.

Figura 1

Enfoques Top-Down y Bottom-Up para síntesis de materiales

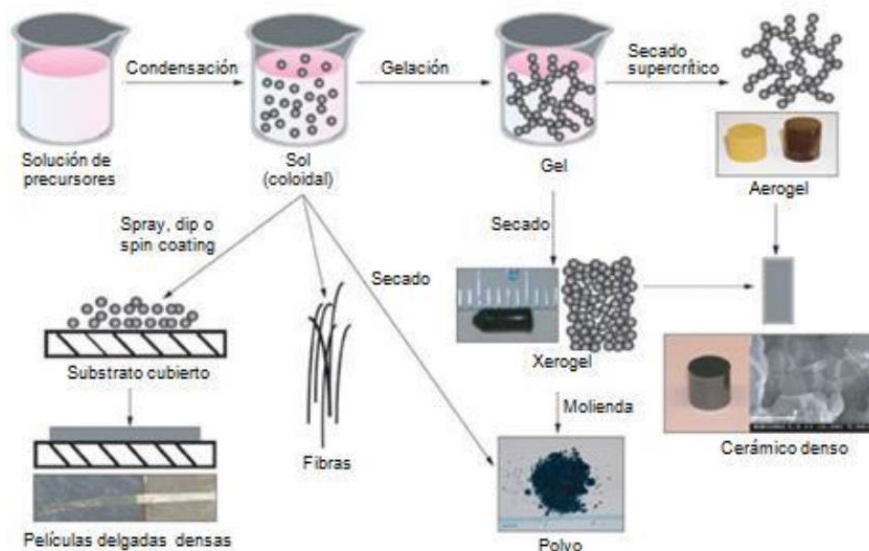


Las partículas sólidas o cadenas son de un orden de 1 a 100 nm (figura 2). El producto final es un sólido que se forma como resultado de la polimerización M-OH-M o MOM (donde M es el átomo metálico), los parámetros que influyen en las reacciones van desde la actividad del alcóxido metálico y su relación con el agua, el pH, la temperatura que normalmente debe ser menor a los 100°C y el aditivo usado. Si el gel es tratado por un proceso de secado

supercrítico, eliminando el agua molecular, puede aportar en el material elevada porosidad (Bokov et al., 2021).

Figura 2

Proceso sol-gel para obtener materiales



Nota: Vemos que después de la obtención del gel proceso para obtener el material es secarlo y obtener in Xerogel después con molienda obtener las nanopartículas. Obtenido de Cabriales Gómez, 2010

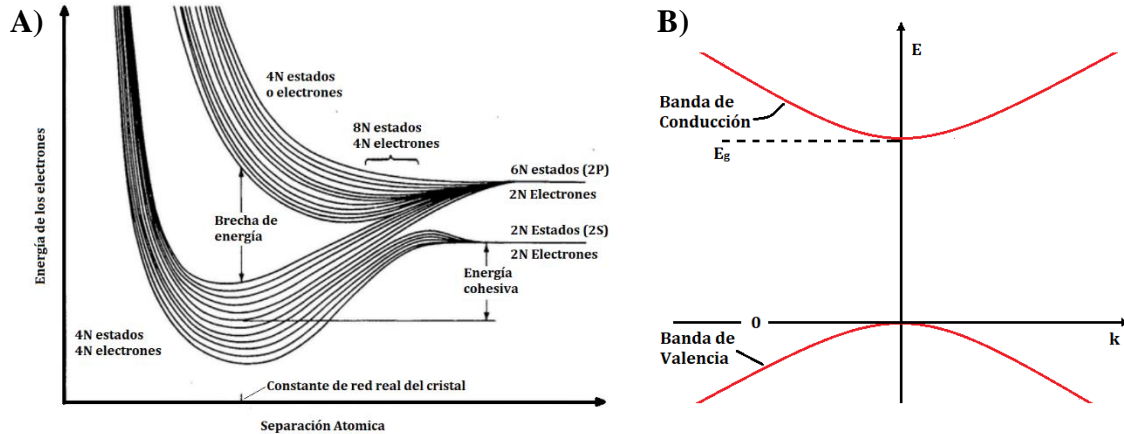
Las ventajas que ofrece este método son la homogeneidad y pureza del material, un control más preciso de las microestructuras, mayor estabilidad térmica de los materiales soportados, distribución de tamaño de poro bien definido de los materiales soportados, facilidad de dopaje con otros materiales.

2.2 Teoría de bandas

Para entender la naturaleza de los semiconductores, se debe considerar que, cuando se juntan los átomos para formar un sólido como un cristal, debido a que las funciones de onda de sus electrones comienzan a superponerse, como por ejemplo para dos átomos similares. Si N estados están empaquetados dentro de un rango de interacción, $2N$ electrones del mismo orbital podrían ocupar diferentes estados, donde formamos una banda de estados a diferencia de un nivel discreto como en un átomo.

Figura 3

Bandas de Energía en función a la separación atómica y Estructura de bandas



Nota: Obtenido de Optical processes in semiconductors (Pankove, 1975)

La distribución energética depende fuertemente de la distancia interatómica, como se ilustra en la figura 3a. Se observa que los estados de mayor energía (2P) se unen con la banda de estados 2S. Como consecuencia de esta mezcla de estados, la banda inferior contiene tantos estados como electrones, la cual se denomina banda de Valencia (VB). Esta se caracteriza por no transportar corriente a pesar de estar completamente llena. La banda superior de estados que no contiene electrones se denomina banda de conducción (VC) y la brecha de energía o banda

prohibida (BP) no permite estados, por lo que no se espera encontrar un electrón (ver figura 3b).

Los materiales semiconductores tienen un ancho de banda prohibida $E_g < 3\text{eV}$ y la densidad de electrones en la banda superior suele ser inferior 10^{-20} cm^{-3} .

2.3 Factores externos que influyen en semiconductores

Existen perturbaciones aplicadas externamente que afectan los niveles de energía. Entre estos parámetros externos que se pueden controlar, están la presión, temperatura, campos eléctricos y campos magnéticos.

2.3.1. Efectos de presión

La presión puede influenciar de dos formas en semiconductores, por ejemplo, la presión hidrostática acerca los átomos y como consecuencia un ancho de energía prohibida mayor. Las tensiones uniaxiales cambian la distribución de la densidad de estados en cierta cantidad que es diferente en varias direcciones cristalográficas. Por ejemplo, la compresión de un cristal de silicio a lo largo de un eje [100] disminuye la brecha energía en dirección de la compresión.

2.3.2. Efectos de temperatura

En la estructura cristalina de un semiconductor, la red se expande al aumentar la temperatura, como consecuencia, surge una variación en la brecha energética. De forma similar que la presión, la temperatura genera desplazamiento de los bordes de banda, como consecuencia, afecta el potencial asignado a un nivel de impureza. También existe una interacción electrón-red que depende, en gran medida, de la temperatura: a temperaturas mucho más bajas que la temperatura de Debye, el ancho de banda varía en función a la ecuación 1 y 2, por sobre la temperatura de Debye la brecha de energía varía linealmente con la temperatura.

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1)$$

$$n_i^2 = N_c N_v e^{\frac{-E_g(P)}{kT}} \quad (2)$$

Donde $E_g(0)$ es el valor de la brecha de energía prohibida a 0°K, α y β son constantes. La población de estados varía exponencialmente por efecto de la temperatura. Se puede notar que los electrones de la banda de conducción y los huecos de la banda de valencia pueden cambiarse por excitación o bombardeo de electrones.

2.3.3. Efectos por campos eléctricos

Por efecto de un campo eléctrico, las orbitas de los electrones cambian a orbitas elípticas, de modo que se alinean con el campo eléctrico, el efecto del campo eléctrico influye en los electrones de las capas más externas, esto se conoce como el efecto Stark. También se puede generar una inclinación de los bordes de banda, lo que se conoce como el efecto Franz-Keldysh.

2.4 Dióxido de titanio

El dióxido de titanio en un semiconductor de color blanquecino, el titanio (Ti) es el noveno elemento más abundante en el planeta, siendo este material uno de los que tiene gran potencial debido a su alta reactividad, estabilidad química soportando pH tanto ácidos como básicos, su no toxicidad y su bajo costo. Entre las aplicaciones, ya se puede ver en la industria, en dispositivos de limpieza de aire y agua, energética como celdas solares o generadores de combustible, superficies auto limpiantes (Schneider et al., 2014).

2.4.1. Fases y estructura

El dióxido de titanio (TiO_2) se puede encontrar en diferentes fases, esto en función de la temperatura y presión, a la que en estas fases son conocidas como anatasa, rutilo y brookita (ver figura 4). La anatasa y el rutilo son fases metaestables, los cuales pueden pasar a rutilo bajo el aumento de temperatura, mientras que el rutilo se considera más estable entre los tres (Allen et al, 2018). Partiendo del TiO_2 amorfo, a los 350 °C empieza a formarse la fase anatasa hasta los 650 °C, donde ya empieza a parecer la fase conocida como rutilo hasta llegar alrededor 1150°C, donde se comienza a formar la brookita. En la tabla 4, se puede resumir algunas propiedades estructurales de las fases del TiO_2 . Adicionalmente, la medida de la distancia interplanar para sistemas tetragonales, ortogonales pueden ser estimados con las ecuaciones (1) y (2) respectivamente:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4)$$

Donde:

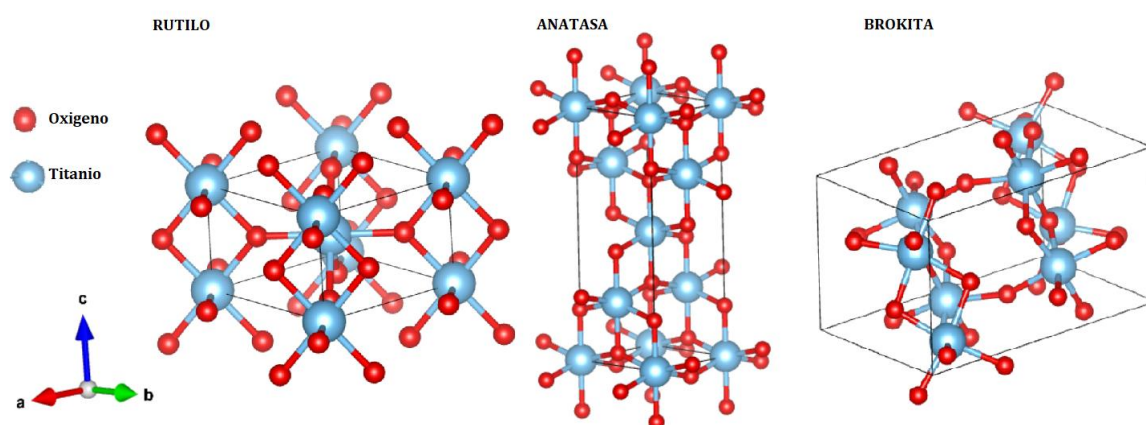
d_{hkl} : es la distancia interplanar

h, k, l : los índices de Miller

a, b, c : los parámetros de red.

Tabla 4*Resumen de las propiedades de las fases cristalinas del Dióxido de Titanio TiO₂*

	Rutilo	Anatasa	Brookita
Estructura Cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrónica
Grupo Espacial	P4 ₂ /mnm	I4 ₁ /amd	Pcab
Parámetro de celda	a=b≠c	a=b≠c	a≠b≠c
Z(moléculas/celda)	2	4	8
Coordinación del Ti	6	6	6
densidad	4,24	3,83	4,17
Max. reflexión Bragg	≈27,3	≈25	≈25,4

Figura 4*Estructuras cristalinas del TiO₂*

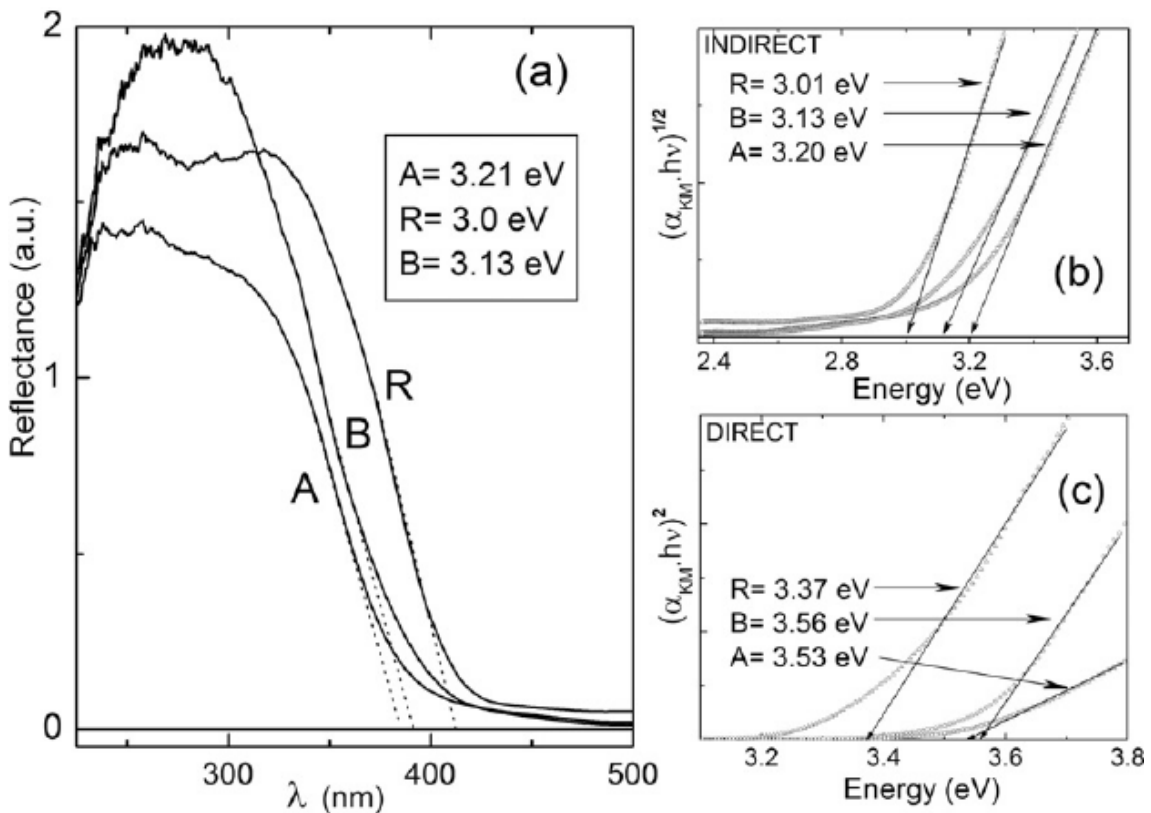
2.4.2. Propiedades optoelectrónicas del TiO₂

Las bandas de conducción (BC) y de Valencia (BV) de los poliformos del TiO₂ consisten en estados Ti 3d y O 2p en los bordes de sus bandas, el TiO₂ es un buen aislante debido a su ancho de banda prohibida, pero también pueden existir defectos que pueden modificar sus propiedades eléctricas, de transporte de masas y otras. Estos defectos (vacantes,

intersticios) introducen nuevos estados en la banda prohibida y estos se ven afectados de diferente forma en su fases en ciertos trabajos hacen mención a esto, para el rutilo los estados defectuosos se ubican a $\approx 0,8-1,0$ eV debajo de la BC y para la anatasa se encuentran a $\approx 0,4-1,1$ eV por debajo de BC (Guo et al, 2019)

Figura 5

Espectros de reflectancia de las fases del Dióxido de Titanio (TiO_2) puro



Nota: Estimación del ancho de banda prohibida por kubel-kamun (Reyes-Coronado et al., 2008)

El ancho de banda prohibida del TiO_2 tiene un valor de 3,0 eV teniendo un borde de absorción de luz cerca de los 400 nm. Mientras que, para la fase anatasa, este tiene un valor a rededor de los 3,2 eV (Reyes-Coronado et al., 2008). En la

Figura 5, se observa que las tres fases absorben radiación en la región ultravioleta; además, los espectros pueden ser usados para estimar su ancho de banda, también se puede apreciar en los gráficos b y c, que los anchos de banda prohibidos son distintos si hablamos del tipo de transición que sufren los electrones al ser excitado por un fotón

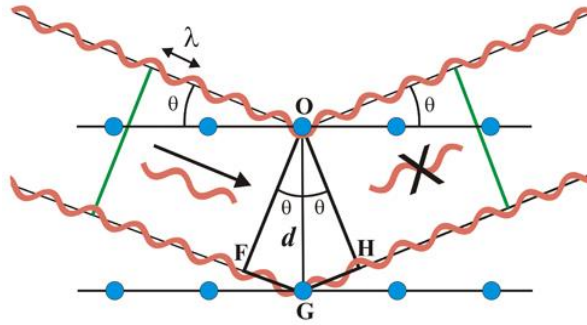
2.5. Difracción de rayos X

En la clasificación de sólidos, se tiene dos grandes grupos, los que se conocen como amorfos y cristalinos. Este último se caracteriza por tener un arreglo periódico de sus átomos o moléculas y posee propiedades de simetría. Una forma de estudiar estos materiales es el fenómeno de difracción, se puede usar como haz desde fotones (rayos-X), electrones e incluso neutrones provenientes de un reactor de fisión.

La difracción de rayos-X en polvos es una de las técnicas más usadas en la actualidad para los estudios de materiales sólidos cristalinos. Esta técnica brinda información de ubicación de los átomos, parámetros de celda, tipo de celda, parámetros estructurales (dominios cristalinos, tensiones residuales), densidad de distribución electrónica e identificaron de fases. El haz de rayos X se refleja sobre los átomos de la muestra en estudio. Estos rayos dispersados interfieren constructivamente según la ley de Bragg (Zhang et al., 2019), lo que en términos geométricos significa que un material cristalino se comporta como una familia de espejos existiendo una por cada familia de planos cristalinos paralelos separados a una distancia d siempre y cuando llegan formando el ángulo de Bragg. Donde los puntos azules representan los átomos del material cristalino y las líneas horizontales los planos de reflexión, además de que la incidencia de las rayos se realiza barriendo un rango de ángulos.

Así cumpliéndose la hipótesis de Bragg que está representada por la ecuación (5).

Figura 6
Incidencia de los rayos X en los planos Cristalinos



$$n\lambda_{Cu} = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (5)$$

Entre otro tipo de información inmediata que podemos obtener de difracción de rayos X, es la cristalinidad, integrando las áreas de las reflexiones y del total del difractograma de la muestra usando la ecuación y el tamaño de cristalito o también conocido como dominio cristalino, esto usando la ecuación de Scherrer (7) que es un método que, a pesar de describir una relación simple, proporciona resultados aceptables dentro de la comunidad científica comparables con otras técnicas como microscopía electrónica de transmisión o dispersión de rayos X en ángulos pequeños (Miranda y Sasaki, 2018).

$$\text{Cristalinidad} = \frac{\sum \text{Area de picos}}{\text{Area de total del difractograma}} \quad (6)$$

$$D = \frac{k\lambda_{Cu}}{\beta_{hkl}\text{Cos}(\theta)} \quad (7)$$

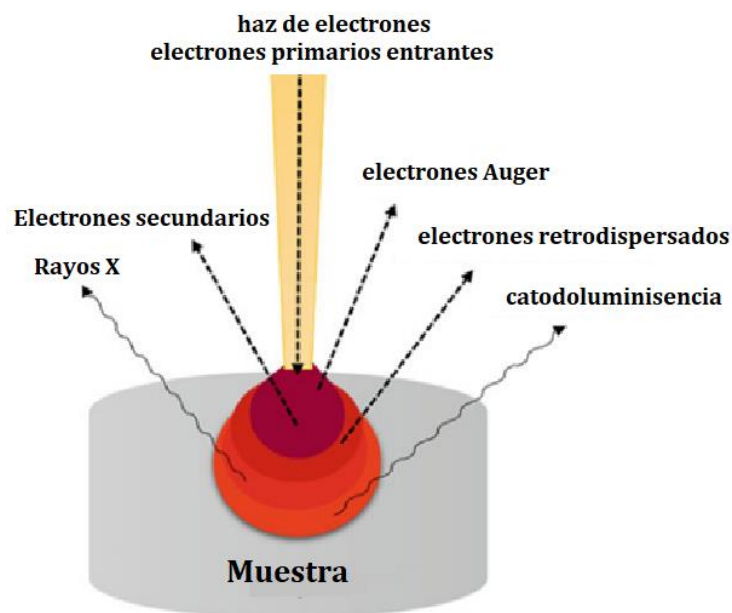
2.6. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La técnica de microscopía electrónica de barrido también conocido como SEM (Scanning Electrón Microscopy) permite el estudio topográfico, estructural y composicional de

una gran variedad de muestras debido a sus posibilidades de resolución, magnificación y versatilidad. Los equipos de SEM son capaces de tomar imágenes con mayor resolución que un microscopio óptico, la imagen es el resultado de la interacción de los electrones (electrones primarios) con la muestra, los electrones dispersados que componen la imagen se les conoce como electrones secundarios, no siendo la única señal que detecta un SEM. En la figura 7, se puede visualizar la existencia de diferentes tipos de señales de las interacciones resultantes.

Figura 7

Señales que producen la interacción electrón-muestra SEM

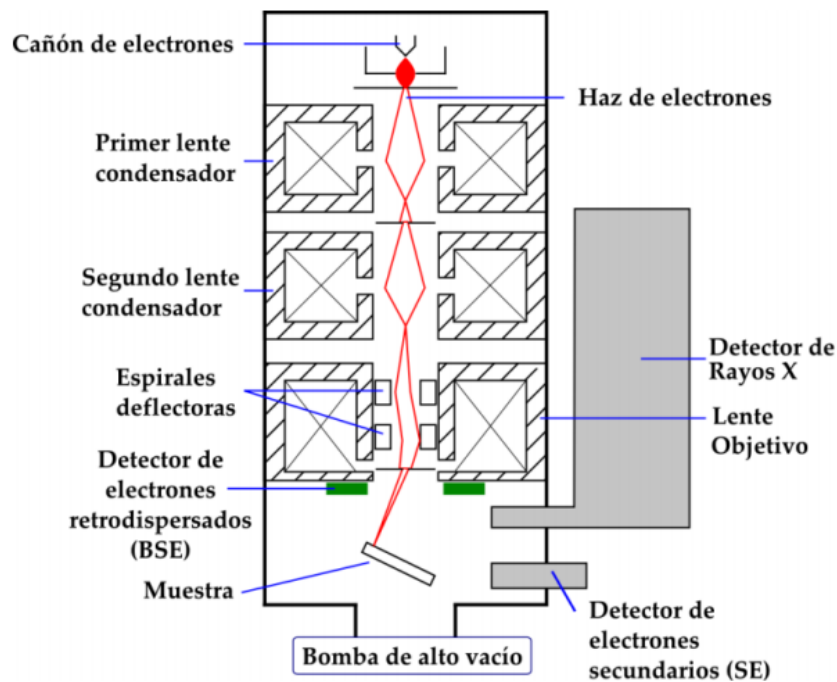


El funcionamiento del SEM parte de la generación un haz de electrones altamente energéticos, el cual pasa por un sistema de lentes electromagnéticas para focalizar el haz para incidir sobre una muestra, de donde se obtienen las señales que se ven en la Figura 7. Es importante mencionar que, para cada señal, el equipo debe contar un sensor diferente; por ejemplo, las señales que componen la imagen de la muestra. Se puede utilizar un dispositivo

conocido como *Everhart Thornley* y *SED (Solid State Detector)*, el cual contabiliza e interpreta análogamente con intensidad de color (Penagos, 2013). Además, un SEM debe trabajar en ciertas condiciones, una de las más importantes es que se debe tener un ultra alto vacío, como se muestran un esquema de un SEM (Figura 8).

Figura 8

Esquema de funcionamiento de un SEM y sistema de detectores.



Nota: Obtenido de Penagos (2013)

En la Tabla 5, se puede resumir las diferencias que ofrece un microscopio electrónico de barrido frente a un microscopio óptico. Es tan notable que un SEM supera la microscopía óptica MO, pero el SEM debe tomarse en cuenta mucho el tipo de muestra; ya que, para las muestras sensibles, se debe considerar el SEM de bajo voltaje o SEM ambiental.

Tabla 5*Resumen de las diferencias entre la microscopía óptica y electrónica*

	Microscopio óptico	Microscopio electrónico de barrido
Fuente de iluminación	Rayos de Luz	Haz de electrones
Resolución	Por debajo de 0,25 μ m hasta 0,30 μ m	hasta 0,4nm
Ampliación	500x hasta 1500x	2000000x
Profundidad de campo	Corta	Profunda
Material de lentes	Vidrio óptico	Electroimanes
Vacío	No requiere	Alto Vacío
Dimensión de imagen/color	2D y 3D/RGB	2D y 3D/ Escala gris
Preparación de muestra	Sencillo	Difícil
Aplicaciones	Orgánicos	Orgánicos e inorgánicos
Costo/mantenimiento	Barato/sencillo	Muy costoso
Composición química	No disponible	Disponible y preciso (este último depende de la preparación de la muestra y el funcionamiento del equipo)

Nota: Obtenido de Girão et al. (2017)

2.7. Reflectancia difusa

En espectroscopia UV-Visible, existe una modalidad para realizar mediciones a muestras sólidas. El espectrómetro UV-visible es un instrumento que permite determinar la cantidad de radiación absorbida, reflejada o transmitida en el rango UV hasta visible (190 a 1100 nm) del espectro electromagnético.

La reflectancia difusa en un espectrómetro mide difusamente luz reflejada. Las muestras más adecuadas a esta configuración se incluyen polvos o películas. Una configuración típica para una medición de reflectancia difusa implica el uso de una esfera integradora para capturar todos los fotones que se reflejan en todas las direcciones (Chen, Dinh y Miller, 2013).

Paul Kubelka y Franz Munk propusieron una teoría basada en un modelo simplificado de la propagación de la luz, donde solo era necesario considerar dos flujos difusos, uno en dirección de incidencia y otro en sentido opuesto (W/m^2) partiendo de dos postulados.

1. “La iluminación sobre el medio es totalmente difusor”
2. “Tanto la luz original como la luz difundida en cada instante se consideran difusas y no colimadas”

En esta teoría, se define dos coeficientes de absorción K y de dispersión o scattering S , siendo K límites al que tiende la fracción de radiación absorbida y S límite al que tiende la fracción de radiación dispersada hacia atrás, planteando un sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} i_x &= i_{x+dx} - i_{x+dx}(S + K) + j_x S dx \\ j_{x+dx} &= j_x - j_x(S + K) + i_{x+dx} S dx \end{aligned} \quad (8)$$

Después de un gran trabajo matemático, se obtuvieron el valor de la reflectancia para una capa de espesor infinito o suficiente para cubrir todo el flujo incidente en función de $K(\lambda)$ y $S(\lambda)$

$$R_\infty(\lambda) = 1 + \frac{K}{S} - \left[\left(\frac{K}{S} \right)^2 + 2 \left(\frac{K}{S} \right) \right]^{1/2} \quad (9)$$

Así, R_∞ es la reflectancia límite que no cambia al añadir espesor al medio, también denominada reflectancia intrínseca y a través de cálculos se puede conocer el valor del coeficiente K/S por la función llamada Kubelka-Munk.

$$R_{\infty} = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (10)$$

$$(F(R_{\infty})h\nu)^2 = (h\nu - E_g) \quad (11)$$

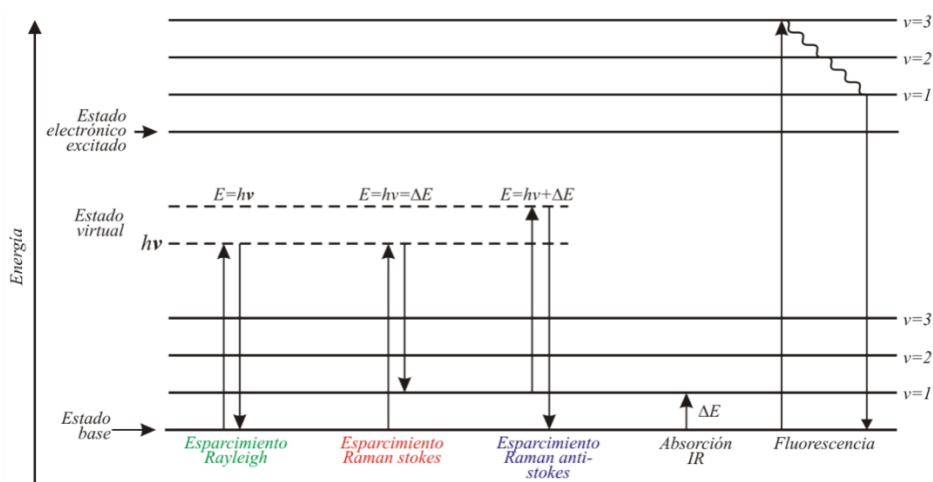
Donde, para estimar la naturaleza y el valor de la banda prohibida, la curva de reflectancia derivada, experimentalmente, se debe trazar de la transformación una línea recta que intercepte al eje de las energías, como se puede apreciar en la figura 5c.

2.8. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información sobre la vibración estructural de materiales cristalinos o compuesto orgánico, se basa en los fundamentos de dispersión inelástica de los fotones que inciden un material o compuesto. Cuando los fotones dispersados mantienen frecuencia o longitud de onda, es donde ocurre el esparcimiento de Rayleigh (dispersión elástica); en caso contrario, los fotones que modifican su frecuencia, aumentan o disminuyen, se traducen en cambios energéticos, se les conocen como esparcimiento o efecto Raman-stokes (dispersión inelástica). Como se aprecia en la Figura 9, estos electrones alcanzan un estado virtual menor al estado excitado, donde el electrón tiene un tiempo de vida muy corta regresando a su estado base inmediatamente.

Figura 9

Transiciones electrónicas que se estudian en las diferentes técnicas.



Nota: Obtenido de Ramos et al (2013)

Esta radiación que produce el efecto Raman viene a ser característico de la muestra, debido a que se produce un cambio en el estado de rotación o de vibración molecular de la muestra; pero, para que pueda suceder el fenómeno, la molécula debe expresar una variación en su momento dipolar (Martín, 2020).

Un espectrómetro consta de una fuente de láser que, para equipos modulares, es una; pero, para equipos más grandes, pueden llegar a tener más de una. También consta de un espectrómetro que trata la señal, un computador y una porta muestra para el caso de espectrómetros modulares, el haz de luz es llevado por una sonda hasta la porta muestra el cual también tiene la capacidad de detectar la señal Raman y la señal láser, el cual es filtrado por un sistema de lentes en el espectrómetro hasta tener limpia la señal Raman. Cabe mencionar que, para el estudio de materiales, es una técnica no destructiva

CAPÍTULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo, se exponen los materiales y métodos utilizados para el desarrollo de la investigación. En la figura 10, se puede visualizar un esquema del desarrollo de la investigación partiendo de la síntesis por el método sol-gel con reactivos de grado analítico hasta el análisis de las muestras por las técnicas de caracterización DRX, Raman, MEB y reflectancia difusa:

Tabla 6

Diseño experimental

Muestra (nanopartículas)	Temperatura (°C)	Concentración de hierro (%)	Ancho de Banda (eV)
1	400	0	
2	400	1	
3	400	2	
4	400	3	
5	600	0	
6	600	1	
7	600	2	
8	600	3	
9	800	0	
10	800	1	
11	800	2	
12	800	3	
13	900	0	
14	900	1	
15	900	2	

Figura 10

Desarrollo experimental del proyecto.



3.1 Materiales y equipos

3.1.1. Materiales

Para la síntesis, se utilizaron los siguientes materiales:

- Vasos de precipitado 500 ml
- Pipetas de 10ml
- Mortero de Agata
- Placas Petri
- Probeta de 50ml y 100ml
- Crisoles
- Parafina plástica para cubrir las muestras
- Microcuchara para pesar en la balanza analítica
- Soportes Universales con sus pinzas
- Tiras de pH de 0,5 hasta 12

3.1.2. Equipos

Algunos equipos que utilizamos para asistir la síntesis fueron los siguientes:

- Agitadores magnéticos con placa calefactora VELP Scientifica Temperatura hasta 550 °C y hasta 1500 rpm
- Balanza analítica Sartorius Lab (modelo entris224 – 1S) Capacidad 220 g, legibilidad 0,0001 g (0,1 mg)/Tamaño de la sartén 3,5
- Mufla para calcinar muestras marca proTHERM Modelo ECO 110/9 temperatura máxima hasta 1100 °C
- Estufa para secar muestras Marca BINDER (9010-0335)
- Agitador ultrasónico VWR modelo 97043-990 con dos focos

En cuanto a los equipos para la caracterización, se utilizaron los siguientes:

- Difractómetro de Rayos-X de la marca PANanalytical.
- Espectrómetro Raman Ocean Optics.

- Microscopio Electrónico de Barrido de la marca Thermo Scientific.
- Espectroscopia UV-Visible acoplado a esfera de integración de la marca Thermo Scientific.

Para más información de las características técnicas de los equipos, consultar el anexo

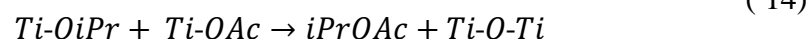
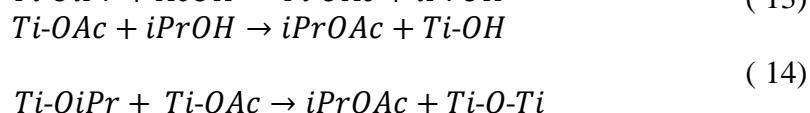
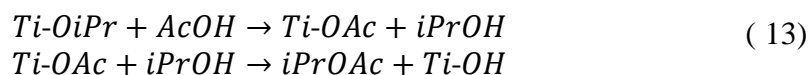
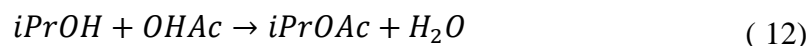
3.1.3. *Reactivos*

Para la síntesis de los nanocompuestos, se utilizaron los siguientes precursores provenientes de la empresa Merck y Alfa Aesar:

- Ispropóxido de Titanio $\text{Ti}\{\text{OHC}(\text{CH}_3)_2\}_4$ a más del 97% de pureza - Alfa Aesar
- Ácido acético $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ al 100% - Merck (OHAc)
- Alcohol Isopropílico o 2-Propanol $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ para análisis – Merck (iPrOH)
- Cloruro de hierro (III) hexahidratado $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Merck

3.2. Síntesis de TiO_2 puro y $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ (1, 2,3%)

Se realizó la síntesis de las nanopartículas de TiO_2 puras por el método sol-gel partiendo de ácido acético (OHAc) y 2-propanol (iPrOH); el agua producida por la ecuación (12) podría hidrolizar el ispropóxido de titanio (Ti-OiPr), se acepta generalmente los grupos alcoxi unidos al titanio pueden ser reemplazados por grupos acetato (Choi et al., 2006) como se muestra en la ecuación (13), la red inorgánica Ti-O-Ti se puede formar a partir de las reacciones de hidrólisis y condensación. Otra ruta de formación de la red Ti-O-Ti se observa en la ec. 14, además se agregó agua desionizada para aumentar la hidrólisis (Figura 11), obteniendo una suspensión coloidal o un gel debido a la hidrólisis por el agua. Este gel se llevó a secar a 80°C , con la ayuda de un mortero de ágata, se pasó a pulverizar, debido a que hasta este punto tenemos una muestra no cristalina. El polvo se calcina en la mufla a temperaturas de 400, 600, 800 y 900°C .



Por otro lado, para síntesis del material dopado con hierro, seguimos un proceso similar al del TiO₂ puro con la única diferencia es que de la solución (A) se separó una fracción para disolver el Cloruro de hierro según la Tabla 7, el cual se agregó a la solución (B), como se puede ver en la Figura 12. Tanto para las muestras puras y dopadas, se sometieron a un proceso térmico o calcinación usando una rampa de 5 °C/min hasta llegar a las temperaturas a evaluar, luego de llegar a las temperaturas elegidas se mantendrán constantes por 2 horas donde finaliza el tratamiento y luego el equipo descendió su temperatura lentamente.

Figura 11

Obtención de nanopartículas de TiO_2 por el método Sol-Gel.

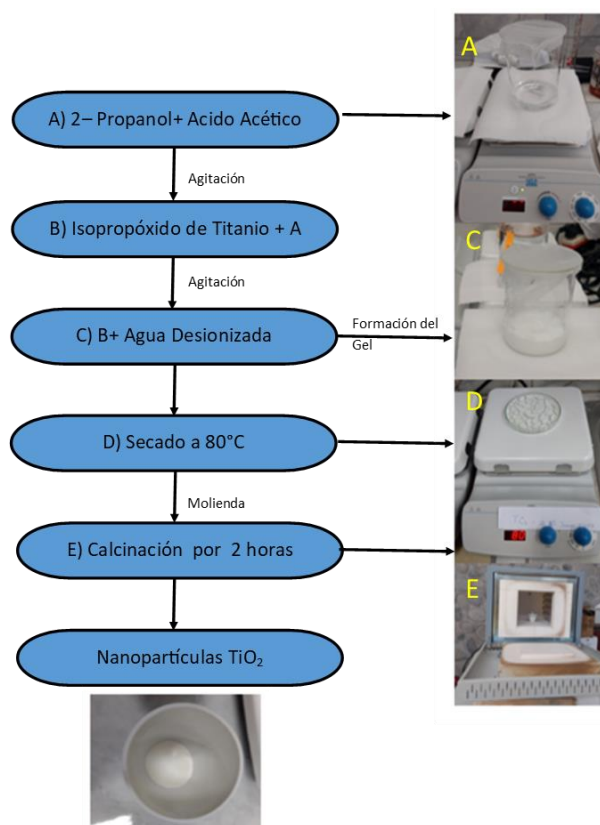


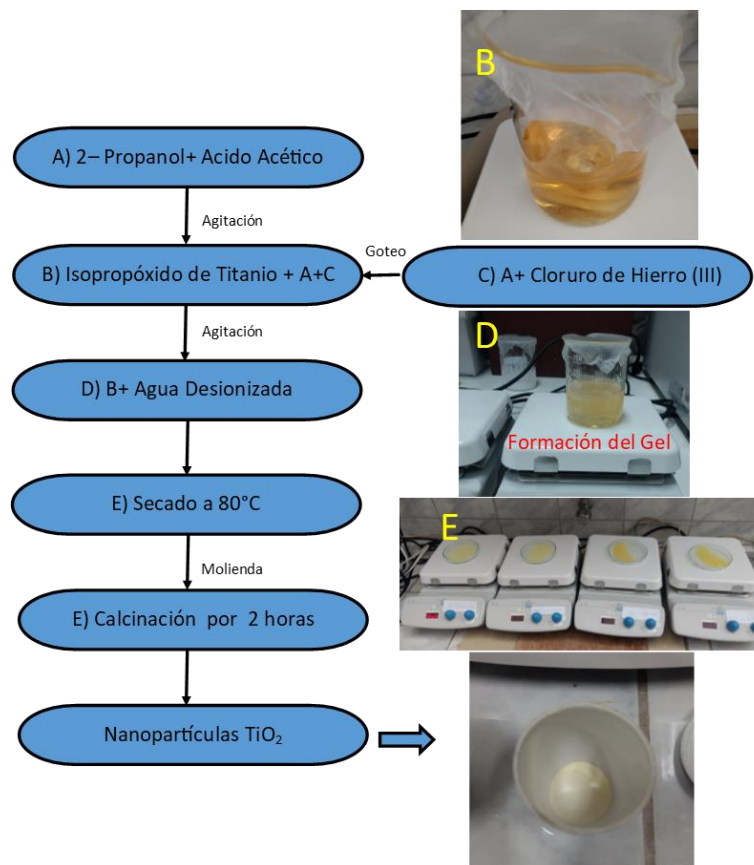
Tabla 7

Cantidades de los reactivos usados para la síntesis de nanopartículas de TiO_2 dopadas con hierro

TiO ₂ Dopado (%)	2-Propanol (ml)	Ácido Acético (ml)	Isopropóxido de Titanio (ml)	Cloruro de hierro (III) (g)
0	52,5	28	24,5	0
1	52,5	28	24,5	0,1
2	52,5	28	24,5	0,2
3	52,5	28	24,5	0,3

Figura 12

Obtención de nanopartículas de TiO₂ Dopado Con Fe³⁺ por el método Sol-Gel.



3.3. Análisis por difracción de rayos X

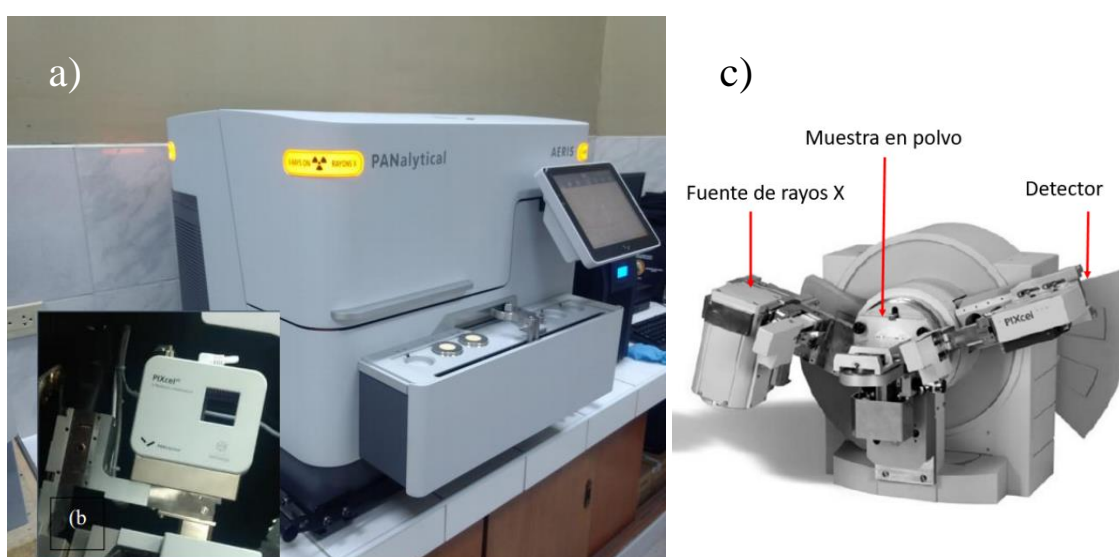
Como resultado de la síntesis, se obtuvieron muestras en polvo en donde la temperatura formó un ordenamiento de los átomos como el titanio Ti, el hierro Fe y el oxígeno O formando una estructura cristalina, la cual se analiza por difracción de rayos X (Figura 13). El difractómetro interiormente tiene un goniómetro como en la figura 13.c, donde se posiciona la muestra a analizar. La fuente emitirá radiación monocromática sobre la muestra que alcanzará al detector cuando se cumpla las condiciones de la ley de Bragg.

El difractómetro de rayos X se configuró:

Ángulo de inicio ($2\theta_i=10,001^\circ$), ángulo de finalización ($2\theta_f=80,003^\circ$), tamaño de paso: ($2\theta=0,022^\circ$), tiempo de paso: 20,4 s y tiempo estimado de paso: 04 m y 38 s.

Figura 13

Difractómetro del laboratorio de nanotecnología modelo Aries.



Nota: b) Detector de estado sólido PIXcel. c) Goniómetro y partes internas del difractómetro

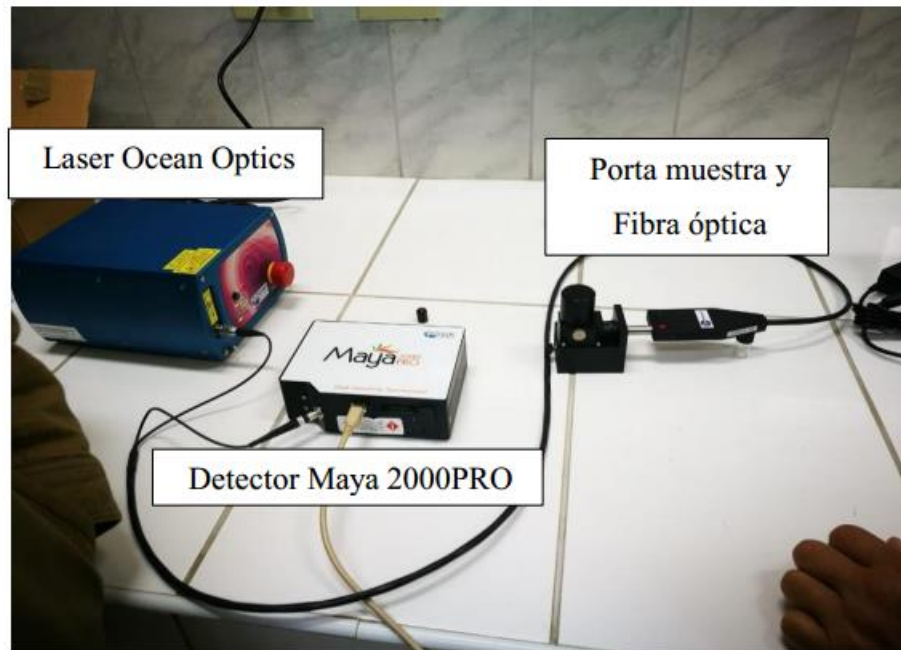
3.4. Análisis por espectroscopia Raman

Al existir formación de una estructura cristalina, se analizó cómo el hierro influye dentro de TiO_2 mediante espectroscopia Raman analizando sus modos vibracionales usando un espectrómetro Ocean Optics. Este equipo de cuenta con cuatro partes: la fuente de láser con una longitud de onda de 532 nm y una potencia de 100 mW, el detector Maya 2000PRO que te detecta hasta un máximo de 60000 cuentas (Figura 14).

La configuración de los parámetros es bajo un tiempo de integración de 3 ms, promediando 2 escaneos y luz continua 3 μs dentro de un rango de 100 a 900 cm^{-1} .

Figura 14

Espectrómetro Raman modular laboratorio de nanotecnología



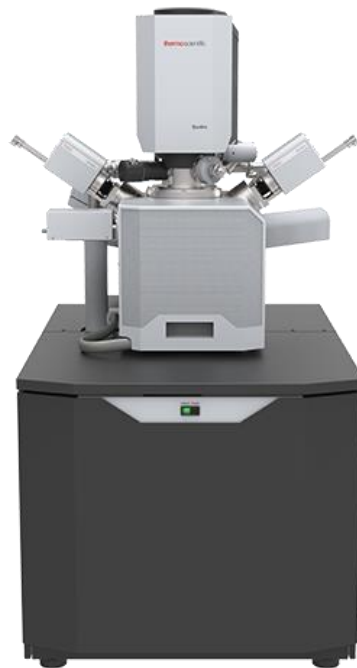
El haz de láser es direccionado por una fibra óptica por una sonda hacia el porta muestra, donde se genera la señal Raman que es captado por la misma sonda que dirige la señal resultante hacia el espectrómetro Maya2000pro.

3.5. Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB)

Para la caracterización morfológica, se usa la técnica microscopía electrónica de barrido (MEB), la distancia de trabajo entre la fuente de electrones y la muestra oscila entre 10 y 11,5 mm hasta 60000 magnificaciones un voltaje de operación 30000 kV para un detector de EDT.

Figura 15

Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) en el Laboratorio de Nanotecnología.



3.6. Análisis por reflectancia difusa

Los espectros de reflectancia de las muestras en polvo se obtuvieron con un equipo de espectroscopia UV-Visible Analítica del Pacífico es un modelo Evolución 220, el cual se le cambió el accesorio de muestras líquidas por una esfera de integración ISA220, los polvos se depositan en la porta muestra que tiene un cristal de cuarzo donde incide la luz ultravioleta.

El barrido del espectro de reflectancia difusa fue en el rango de los 200 y 700 nm de longitud de onda, con un tamaño de paso igual a 2 nm.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

En el presente capítulo, se presentan los resultados de los análisis, los cuales son: Difracción de Rayos X en polvos, donde se realizó la identificación y cuantificación de fases, además del cálculo del tamaño de cristalito; espectroscopia Raman, donde se analizó los modos vibracionales bajo influencia del hierro; microscopia electrónica de barrido, donde se visualizó la morfología y se analizó los elementos en las muestras; finalmente, espectroscopia de reflectancia difusa, donde se obtuvo los espectros de reflectancia que sirvió para hacer la estimación del ancho de banda prohibida (Band Gap).

4.1. Síntesis de nanopartículas de TiO₂ dopado con hierro

Los resultados de difracción muestran una evidente formación de TiO₂ cristalino, debido a que tenemos los picos correspondientes a los planos de difracción (ver anexo 2). En la Figura 16, podemos identificar la fase total de anatasa para las muestras calcinadas a 400 °C, donde el pico principal se ubica alrededor del ángulo 25,12 ° que corresponde al plano (101).

Se ve un ligero desplazamiento cuando el pico de máxima reflexión aumenta la concentración del dopaje de hierro. Esto debido a que el ion de hierro Fe³⁺ (0,69 Å) es más pequeño que el de titanio Ti⁴⁺ (0,75 Å), resultados similares de encontrarse en trabajos como los de Xu et al., (2020) y Ahmed et al., (2017).

Figura 16

Difractograma de TiO₂ puro y dopado con hierro (Fe³⁺) calcinado a 400 °C.

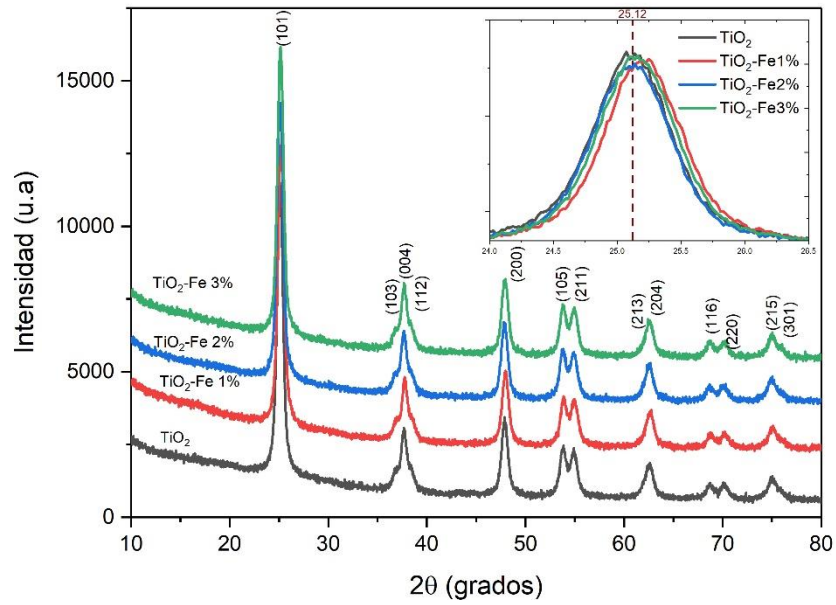
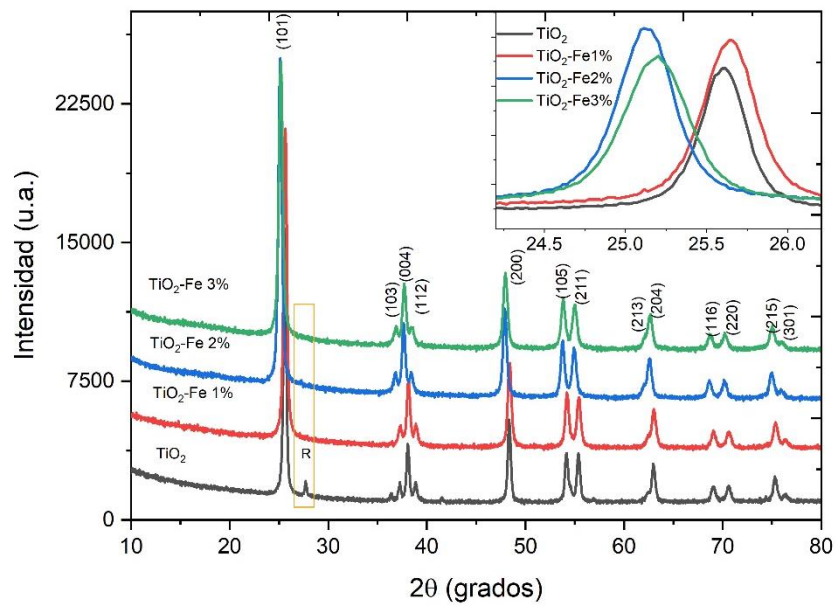


Figura 17

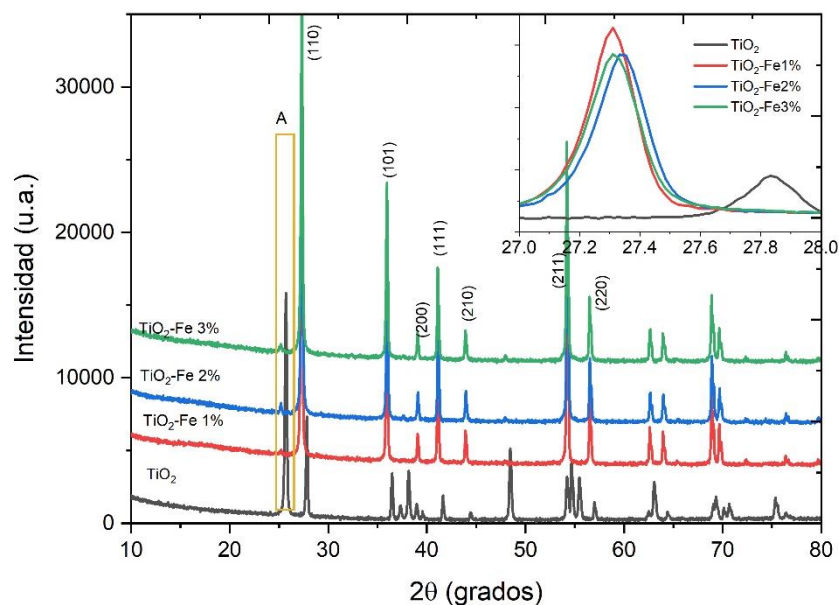
Difractograma de TiO₂ puro y dopado con hierro (Fe³⁺) calcinado a 600 °C.



Los difractogramas de las nanopartículas de TiO_2 puro y dopado con hierro en la Figura 17 revelan que se obtiene una estructura tetragonal que corresponde a la fase anatasa; pero, sugiere un cambio en las propiedades cristalinas debido a los perfiles de difracción. Esto es más notorio alrededor de 37° , donde se ubican los perfiles de difracción que corresponden a los planos (103), (004) y (112) que, en comparación con la Figura 16, estos están mejor definidos. En las Figura 18 y Figura 19, se observa la existencia de la fase rutilo para las muestras calcinadas a 800 y 900 $^\circ\text{C}$; además, en la Figura 18, se ve que el TiO_2 puro tiene aún mayor fase de anatasa a comparación de las muestras dopadas que si bien es cierto también muestran la misma reflexión pero de intensidad muy baja, lo cual puede ser señal de que el hierro tiende a estabilizar las estructuras de TiO_2 dopadas con hierro de la misma forma que sucede con el TiO_2 dopado con hierro a los 600 $^\circ\text{C}$.

Figura 18

Difractograma de TiO_2 puro y dopado con hierro (Fe^{3+}) calcinado a 800 $^\circ\text{C}$.



4.2. Influencia de la temperatura del TiO₂ dopado con hierro

4.2.1. Influencia en la estructura cristalina

Los difractogramas son ricos en información de las estructuras, por lo que se realizó la cuantificación de fases y el tamaño de cristalito, utilizando la ecuación (6) conocida como la ecuación de Scherrer, los cuales están resumidos en la Tabla 8.

Figura 19

Difractograma de TiO₂ puro y dopado con hierro (Fe³⁺) calcinado a 900 °C

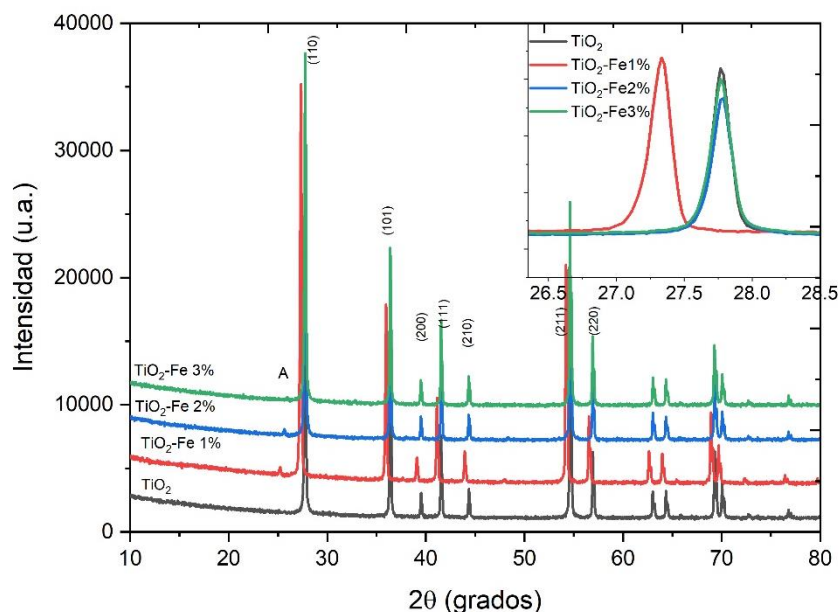


Tabla 8

Resumen de las propiedades cristalográficas del TiO₂ puro y dopado

	Material	Tipo de estructura	Grupo espacial	Tamaño de Cristalito Anatasa (Å)	Tamaño de Cristalito Rutilo (Å)	% Anatasa	% Rutilo
Temperatura de síntesis 400°C	TiO ₂	Anatasa: Tetragonal	Anatasa: I 41/a m d	120,84	-	100	-
	TiO ₂ -1%Fe	Anatasa: Tetragonal	Anatasa: I 41/a m d	118,63	-	100	-

	TiO₂-2%Fe	Anatasa: Tetragonal	Anatasa: I 41/a m d	118,03	-	100	-
	TiO₂-3%Fe	Anatasa: Tetragonal	Anatasa: I 41/a m d	178,15	-	100	-
Temperatura de síntesis 600°C	TiO₂	Anatasa: Tetragonal Rutilo: Tetragonal	Anatasa: I 41/a m d Rutilo: P 42/m n m	305,63	475,98	87	13
	TiO₂-1%Fe	Anatasa: Tetragonal	Anatasa: I 41/a m d	242,12	-	100	-
	TiO₂-2%Fe	Anatasa: Tetragonal Rutilo: Tetragonal	Anatasa: I 41/a m d Rutilo: P 42/m n m	230,06	188,69	100	-
	TiO₂-3%Fe	Anatasa: Tetragonal	Anatasa: I 41/a m d	194,49	-	100	-
	TiO₂	Anatasa: Tetragonal Rutilo: Tetragonal	Anatasa: I 41/a m d Rutilo: P 42/m n m	354,263	641,01	72,56	27,44
Temperatura de síntesis 800°C	TiO₂-1%Fe	Anatasa: Tetragonal Rutilo: Tetragonal	Anatasa: I 41/a m d Rutilo: P 42/m n m	1356,167	801,84	0,01	99,9
	TiO₂-2%Fe	Anatasa: Tetragonal Rutilo: Tetragonal	Anatasa: I 41/a m d Rutilo: P 42/m n m	1356,272	737,10	0,02	99,8
	TiO₂-3%Fe	Anatasa: Tetragonal Rutilo: Tetragonal	Anatasa: I 41/a m d Rutilo: P 42/m n m	1356,204	727,81	0,03	99,7
	TiO₂	Rutilo: Tetragonal	Rutilo: P 42/m n m	-	442,89	-	100
Temperatura de síntesis 900°C	TiO₂-1%Fe	Anatasa: Tetragonal Rutilo: Tetragonal	Anatasa: I 41/a m d Rutilo: P 42/m n m	366,11	386,16	0,8	99,2
	TiO₂-2%Fe	Anatasa: Tetragonal Rutilo: Tetragonal	Anatasa: I 41/a m d Rutilo: P 42/m n m	314,95	409,47	1,2	98,8
	TiO₂-3%Fe	Rutilo: Tetragonal	Rutilo: P 42/m n m	-	412,14	-	100

4.2.2. Influencia de las propiedades vibracionales

Los espectros Raman confirman las fases existentes en las muestras. En la Figura 20, se puede ver la existencia y la reducción de la banda principal del TiO_2 al aumentar la concentración del hierro.

En la Figura 20 y Figura 21, para la fase anatasa, existen 6 modos de vibración en la red cristalina, los cuales corresponden un modo A_{1g} , dos B_{1g} , y tres modos E_g degenerados. Los modos E_g se ubican ~ 158 , ~ 206 , y $\sim 649 \text{ cm}^{-1}$ un modo A_{1g} se solapa con el modo $B_{1g} \sim 529 \text{ cm}^{-1}$ y el modo B_{1g} en $\sim 408 \text{ cm}^{-1}$. En las Figura 22 y Figura 23 se puede visualizar la existencia de la fase rutilo, debido a que pasamos de tener 6 modos Raman a tener 3 modos Raman, los cuales son característicos de la fase rutilo, donde ubican $B_{1g} \sim 157 \text{ cm}^{-1}$, E_g en $\sim 454 \text{ cm}^{-1}$ y la banda $A_{1g} \sim 619 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 20

Espectro Raman de TiO_2 puro y dopado con hierro (Fe^{3+}) calcinado a 400°C

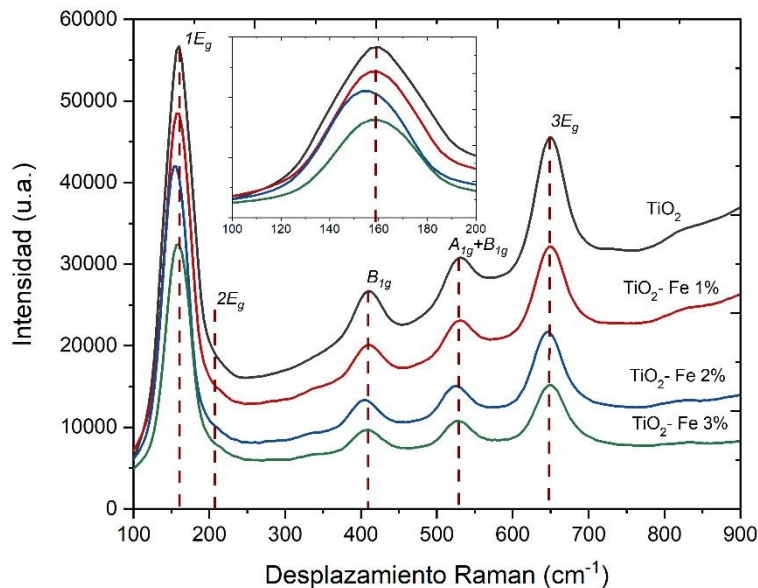


Figura 21

Espectro Raman de TiO₂ puro y dopado con hierro (Fe³⁺) calcinado a 600 °C

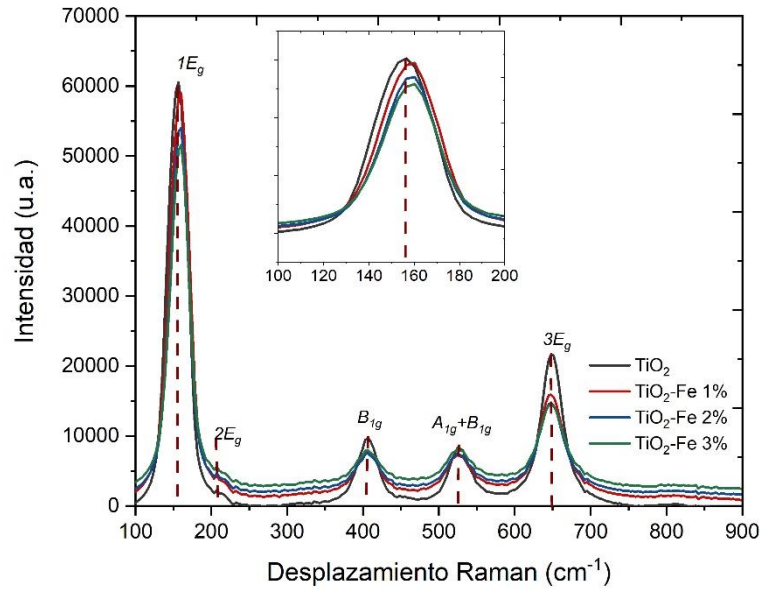


Figura 22

Espectro Raman de TiO₂ puro y dopado con hierro (Fe³⁺) calcinado a 800 °C

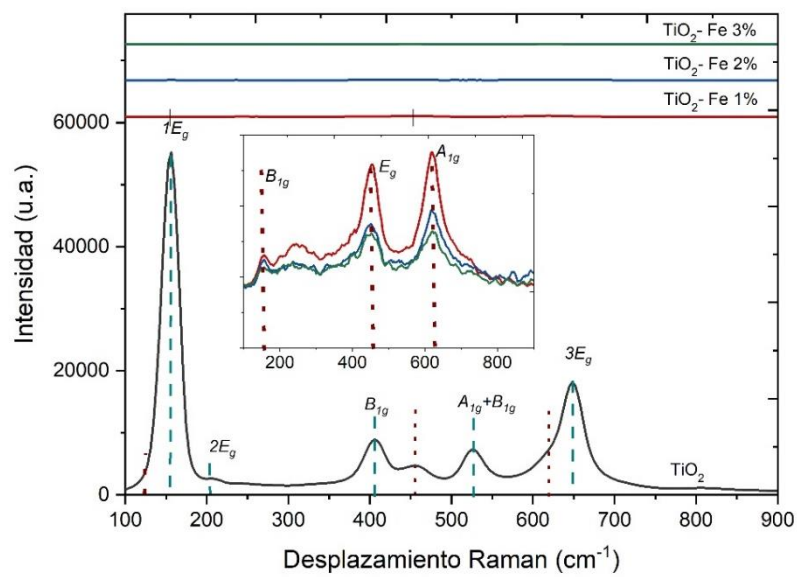
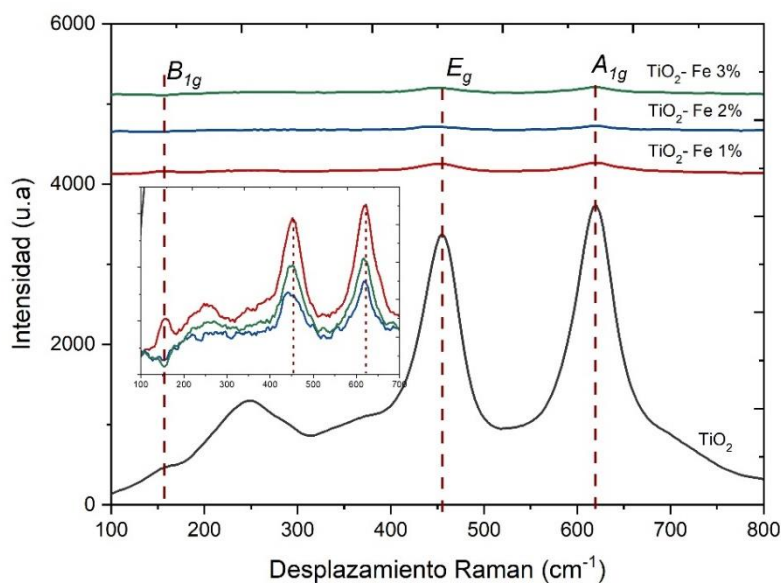


Figura 23

Espectro Raman de TiO₂ puro y dopado con hierro (Fe³⁺) calcinado a 900 °C

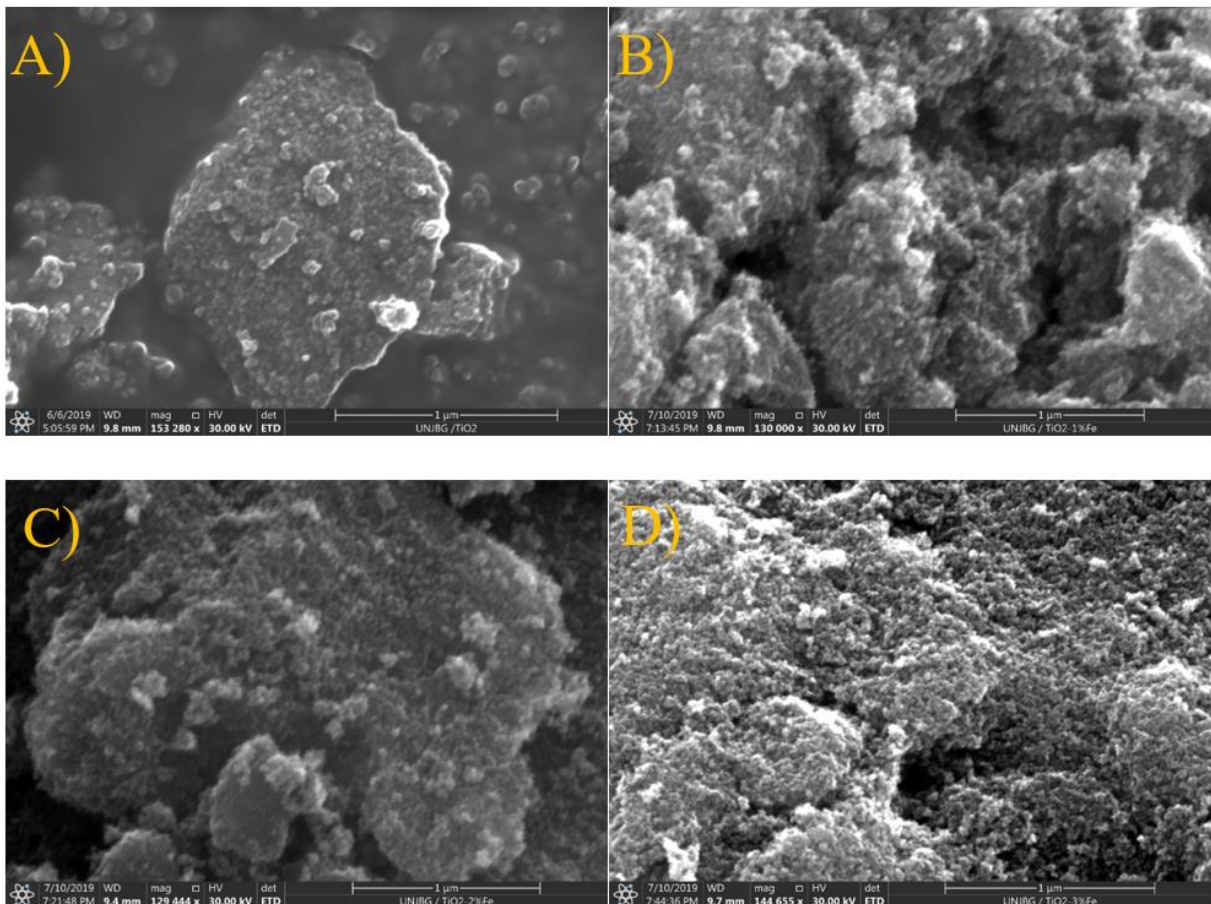


4.2.3. Análisis morfológico y elemental

Los resultados de microscopia muestran la morfología y cómo se encuentran las partículas. Como se puede ver las micrografías, tienen aglomerados, estos están compuestos de muchas partículas del orden de los nanómetros. En la figura 24 a, se tiene al TiO₂, en los cuales se puede distinguir lagunas partículas de orden de los nanómetros; pero, en cuando se agrega el hierro, estas ya no son perceptibles por su tamaño. Esto complementa los resultados de la tabla 7, donde se aprecia la disminución del tamaño de partícula por aumento del hierro. La forma de las partículas no es distinguible por microscopia electrónica de barrido, debido a su tamaño y la capacidad del equipo, por lo que otra opción para analizar la forma sería microscopia electrónica de transmisión por tener mayor capacidad de aumentos.

Figura 24

Imágenes de microscopía electrónica de barrido A) TiO_2 puro B) TiO_2 -1%Fe C) TiO_2 -2%Fe D) TiO_2 -3%Fe



El dopaje con hierro genera que las superficies de las partículas sean más rugosas. Esto es posible visualmente en la Figura 24. La alta energía superficial genera mayor posibilidad de aglomeración.

El análisis por microscopía electrónica de barrido permite también analizar la composición elemental de las muestras, confirmando la presencia elemental del hierro en las muestras dopadas (Tabla 9) también podemos apreciar la variación del hierro en cada muestra. Al momento de analizar estos resultados, se debe tener en cuenta que el análisis elemental es

semi cuantitativo, por lo que, si bien es cierto el porcentaje de átomos aumenta a medida que se agrega el hierro, este no es proporcional al porcentaje del hierro agregado. La presencia del carbono como se muestra en la tabla 9 se puede deber a dos factores, uno es debido a los insumos químicos utilizados en la síntesis, donde podrían haber quedado remanentes en la estructura, y otra puede deberse a la absorción de carbono del ambiente.

Tabla 9

Resumen de análisis elemental de las muestras de TiO₂ puro y dopado

Elemento	TiO ₂	TiO ₂ – 1%Fe	TiO ₂ – 2%Fe	TiO ₂ – 3%Fe
	% de átomos	% de átomos	% de átomos	% de átomos
C	2,88	5,91	6,68	11,84
O	67,81	66,49	66,83	67,56
Ti	29,31	27,44	26,21	20,28
Fe	-	0,16	0,28	0,32
	100	100	100	100

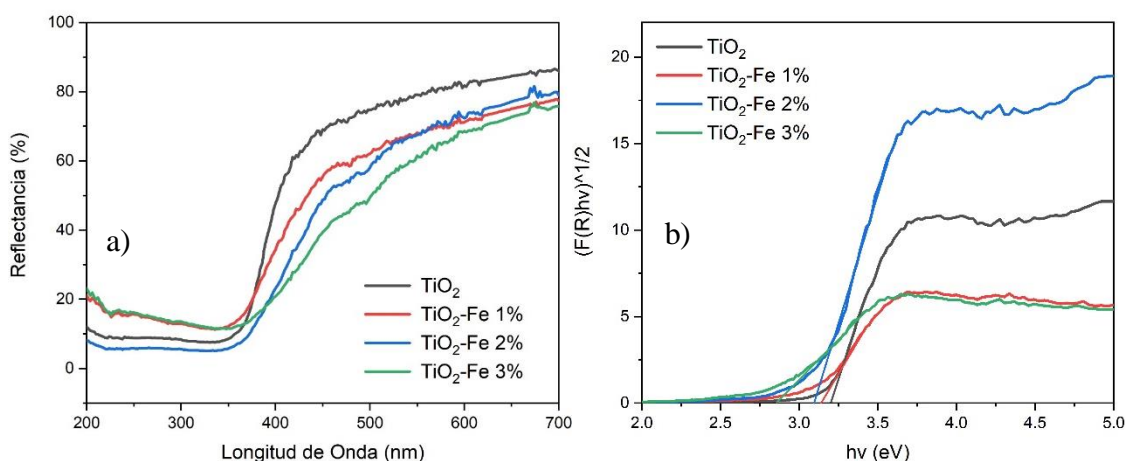
4.3. Influencia de la temperatura en el ancho de banda

Para determinar el valor de la brecha prohibida del TiO₂ puro y dopado, se toman los espectros de reflectancia difusa desde los 200 nm hasta los 700 nm. Como se puede visualizar, se tiene una menor reflexión en torno a la región ultravioleta para el TiO₂ calcinado a los 400 °C y las muestras a 600 °C vemos que el aumento en la reflexión se da entre los 380 nm y los 400 nm, además de que a medida que aumenta el porcentaje de hierro la reflexión del TiO₂ va disminuyendo en la región del visible. La determinación del ancho de energía prohibida de las

muestras calcinadas se obtuvo los siguientes valores para la muestra de TiO_2 pura 3,20 eV que corresponde con valores de la fase anatasa; mientras que la muestras con 1 %, 2 % y 3 % toman los valores 3,11; 3,09 y 2,85eV respectivamente (Figura 25).

Figura 25

Reflectancia difusa a) Espectros de reflectancia de TiO_2 puro y dopado b) determinación el ancho de bandas prohibidas calcinadas a 400 °C

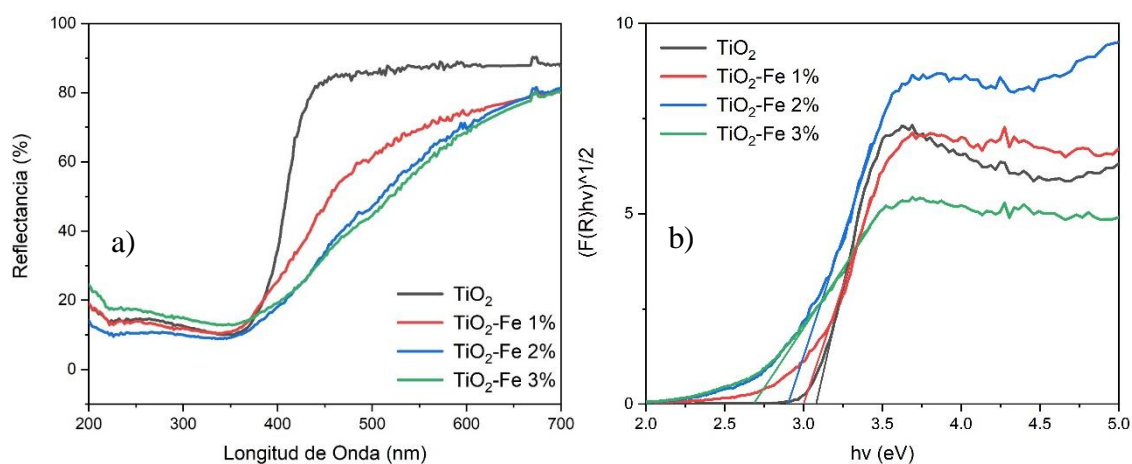


Los valores calculados del ancho de banda prohibida de las muestras calcinadas a los 600 °C se obtuvieron de la Figura 26 b) los valores para el TiO_2 puro 3,08 eV; mientras que para las muestras dopadas con 1 %, 2 % y 3 % son 3,00; 2,90 y 2,68 eV.

En la Figura 27, se puede visualizar para la muestra pura un comportamiento característico del dióxido de titanio TiO_2 ; mientras que las muestras dopadas revelan una reflexión menor en el rango visible. Esto se podría deberse a la coloración de la muestras obtenidas calcinadas a los 800 °C. La determinación del ancho de banda prohibida mostró los siguientes resultados para la muestra de TiO_2 pura 2,94 eV y las para las muestras con 1 %, 2 % y 3 % de hierro 2,77, 2,61 y 2,23 eV respectivamente.

Figura 26

Reflectancia difusa a) Espectros de reflectancia de TiO_2 puro y dopado b) determinación el ancho de bandas prohibidas calcinadas a 600°C



El espectro de reflectancia calcinada a los 900°C muestra un comportamiento similar para muestra pura y, para las muestras dopadas con hierro donde tenemos disminución en la reflexión (Figura 28), para la determinación del ancho de banda prohibida, tenemos reducción para las muestras dopadas con 1 %, 2 % y 3 % de hierro 2,79, 2,61 y 2,23 eV respectivamente mientras que la muestra pura es de 2,94 eV.

Figura 27

Reflectancia Difusa a) Espectros de reflectancia de TiO_2 puro y dopado b) determinación el ancho de banda prohibida calcinadas a 800°C

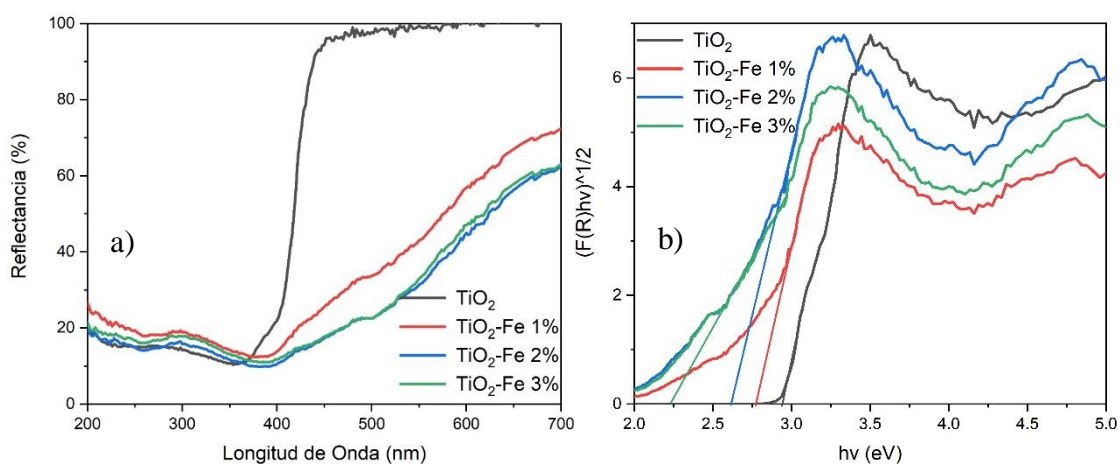


Figura 28

Reflectancia Difusa a) Espectros de reflectancia de TiO_2 puro y dopado b) determinación el ancho de banda prohibida calcinado a 900°C

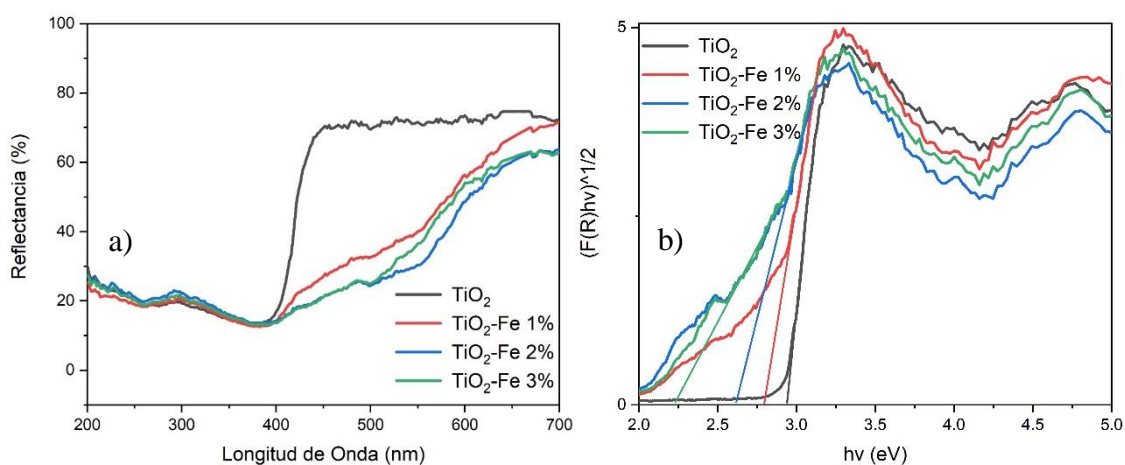
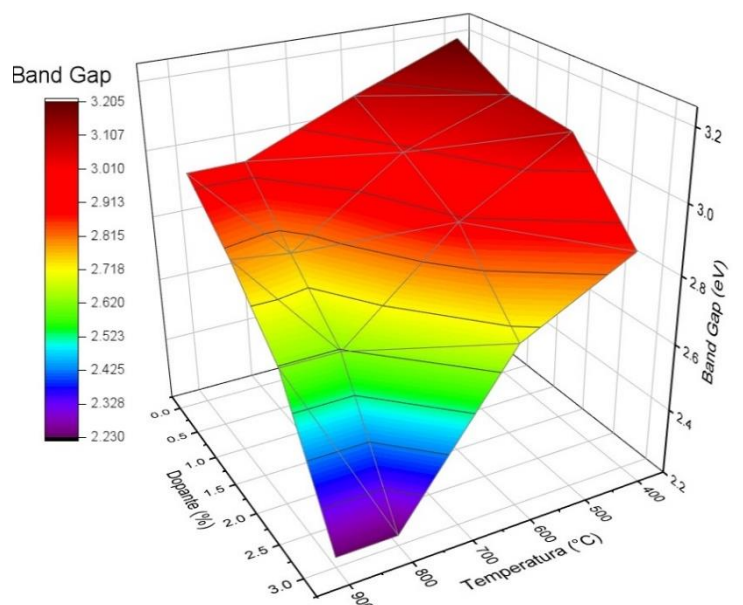


Figura 29

Resumen del ancho de banda prohibida de TiO₂ puro y dopado con iones de hierro.



En la Figura 29, se puede visualizar el comportamiento del ancho de banda prohibida de las muestras de TiO₂ dopadas en función de la temperatura de calcinación y el porcentaje de dopaje, donde vemos que, con el aumento de la temperatura, el ancho de banda prohibida se reduce; pero, no siendo este el único factor, también el porcentaje de dopante en la estructura del material. Estos valores se resumen en la Tabla 10.

Tabla 10

Valores del ancho de banda prohibida del TiO₂ dopado con hierro hallados por el método Kubelka-Munk

Muestra (nanopartículas)	Temperatura (°C)	Concentración de hierro (%)	Ancho de banda (eV)
1	400	0	3,20
2	400	1	3,11
3	400	2	3,09
4	400	3	2,85
5	600	0	3,08
6	600	1	3,00
7	600	2	2,90
8	600	3	2,68
9	800	0	2,94
10	800	1	2,77
11	800	2	2,61
12	800	3	2,23
13	900	0	2,94
14	900	1	2,79
15	900	2	2,61
16	900	3	2,23

CAPÍTULO V

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la síntesis del TiO₂ puro, se tiene para 400 °C la presencia de la fase anatasa, mientras que, para los 600 °C, se observa que la formación de la anatasa y el rutilo en un porcentaje de 87 y 13 % respectivamente. A medida que se aumenta la temperatura, esta proporción va cambiando favoreciendo la formación del rutilo, debido a que se menciona que la anatasa es un material metaestable; por ello, hasta los 800 °C se obtiene un 27 % de rutilo hasta llegar a los 900 °C, donde se obtiene 100 % rutilo (Gutiérrez y Castellanos, 2011).

Los resultados de la síntesis del TiO₂ dopado con hierro indican que existe un arreglo atómico. Para las muestras calcinadas, a los 400 °C, todos tienen estructura tetragonal que corresponde a la fase anatasa (Shah y Rather, 2021), de la misma forma que las muestras calcinadas a los 600 °C, donde obtienen una estructura tetragonal que corresponde a la fase anatasa, el TiO₂ dopado con hierro calcinado a 800 °C tiene una estructura del tipo tetragonal; pero, formándose la fase rutilo de similar forma para el TiO₂ dopado calcinado a 900 °C donde se tiene una evidente formación de rutilo. Se puede apreciar que el hierro amplió la estabilidad térmica del TiO₂ recorriendo la temperatura de transición de anatasa a rutilo debido a que los 600 °C se tiene anatasa pura como se aprecia en la figura 17, lo que refleja una mejora con lo reportado con Marami et al. (2018). Esto es atribuido a que los iones de hierro pueden sustituir los iones de titanio ($Ti^{4+}=0,75 \text{ \AA}$) y ($Fe^{3+}=0,69 \text{ \AA}$).

Al determinar el tamaño de cristalito, se ve un aumento del tamaño de cristalito en función de la temperatura para tio2 puro, para 400, 600, 800 y 900 corresponde 12, 30,5, 35,4 y 44,2 nm respectivamente. También se puede ver que, al agregarle el hierro, el tamaño de

crystalito disminuye para TiO₂ dopado con hierro. Por lo tanto, el contenido de hierro y la temperatura de calcinación son esenciales en la formación de los cristales (Wang et., 2001).

Los espectros Raman revelan los modos vibraciones dentro de la estructura cristalina de cada una de las muestras así confirmando la cristalinidad, los modos detectados corresponden a las fases cristalinas de la anatasa que tiene 6 modos vibraciones y el rutilo que cuenta con 3 modos vibraciones dentro del rango 100 a 1000 cm⁻¹. Al observar las intensidades de las muestras de TiO₂ dopadas con hierro para todas las temperaturas, esta se ve afectada por la influencia del hierro en concordancia con Cheng et al. (2020), el cual asocia este fenómeno a distorsiones en la red cristalina.

La morfología revela partículas aglomeradas lo que no permite realizar una distribución de tamaño de partícula por efecto del dopante, requiriéndose otra técnica complementaria como microscopía electrónica de transmisión (TEM) (Kaur et al., 2016). Observamos en las micrografías de la figura 24 que las partículas no tienen una forma definida (Barkhade y Banerjee, 2019), los resultados de EDS también confirman la presencia química de los elementos como el titanio (Ti), hierro (Fe), oxígeno (O) y carbono (C). Este último puede ser residual de la síntesis.

Como resultado, la reflectancia se ve influenciada del hierro, pero también por el efecto de la temperatura para todas las muestras, esto influye directamente en una disminución al calcular el ancho de banda prohibida reduciéndolo significativamente, esto debido a que se tiene cambio en la coloración de las muestras inducida por el dopante (ver anexo 2), además de un corrimiento de los espectros de reflexión desde los 380 nm a longitudes de onda mayores que podría corresponder en la estructura de banda a estados intermedias inducidas por el Fe (Wan

et al., 2011); por esto mismo, es importante la temperatura de calcinación para lograr una mejor introducción del dopante en la estructura de TiO_2 , lo que genera un mejor arreglo atómico y espaciamiento, los valores obtenidos del ancho de banda a $400\text{ }^\circ\text{C}$ del B están dentro del rango que obtiene (Ali et al., 2017); así mismo, se obtuvieron resultados similares en la reducción del ancho de banda para las muestras dopadas a los $600\text{ }^\circ\text{C}$ (Moradi et al., 2016).

Los valores del ancho de banda prohibida a 800 y $900\text{ }^\circ\text{C}$ son los más bajos (ver tabla 9). Esto se debe a la transición de fase que sufre el TiO_2 dopado, sabiendo que el rutilo tiene un menor ancho de banda ($3,2\text{eV}$) prohibida que la anatasa ($3,0\text{eV}$). Ahora, en la aplicación de estos materiales, se pueden plantear diferentes aplicaciones; entre ellas, una sería utilizarlas como fotocatalizadores para degradar colorantes (Liang et al., 2019) o adsorbentes para la remoción de metales (Mirghani, 2021), esto porque, como se ve, los materiales obtenidos tienen tres características importantes: elevada cristalinidad, tamaño de cristalito entre $10\text{-}50\text{ nm}$ y un ancho de banda prohibido bajo. Por otro lado, también existen las aplicaciones energéticas, en las cuales pueden ser usadas para aplicaciones en celdas solares (Unal et al., 2020) o generación de hidrogeno (Ismael, 2020).

CONCLUSIONES

Se logró determinar que el efecto de la temperatura de calcinación reduce el ancho de banda prohibida, obteniendo un valor de 2,23 eV para TiO₂-Fe3% a 800 y 900 °C, esto para la fase rutilo mientras que ocurre una disminución del ancho de banda de para el TiO₂-Fe3% a 600 °C en fase anatasa 2,68 eV.

El método sol-gel es efectivo para la obtención de nanomateriales entre los beneficios del uso de esta técnica, es la elevada cristalinidad, la pureza de las nanopartículas, la estabilidad térmica de las nanopartículas y la facilidad para agregar dopantes.

Como resultados del análisis estructural, se obtuvo únicamente las fases anatasa y rutilo, además, al aumentar la temperatura y el dopante, algunas propiedades cristalinas variaron, como del tamaño de cristalito. Por otro lado, los iones de hierro tienen a formar distorsiones en la red cristalina, debido a la reducción de las intensidades de los modos Raman.

Como resultado del análisis las micrografías muestran partículas aglomeradas sin forma definida, lo cual dificulta realizar una distribución de tamaño de partícula. Por otro lado, el análisis elemental permitió determinar la presencia de los elementos en la muestra encontrándose, entre ellas el titanio (Ti), oxígeno (O), hierro (Fe) y carbono (C).

El método de Kubelka-Munk es efectivo y sencillo al momento de estimar el ancho de banda prohibida, además ofrece una precisión muy buena, ya que se logró estimar el ancho de banda prohibida el TiO₂ puro, siendo este de 3,2 eV para la anatasa (400 °C) y de 2,94 eV para el rutilo a 900 °C, valores muy cercanos a los teóricos.

RECOMENDACIONES

Se recomienda, realizar un estudio sobre el tiempo de vida del electrón en la banda de conducción, que permitiría conocer si el hierro además de disminuir el ancho de banda prohibida inhibe la recombinación electrón-hueco, ya que algunos dopajes aumentan la tasa de recombinación de pares electrón-hueco.

Asimismo, evaluar estos materiales para degradación de colorantes usando luz visible, debido a que los materiales obtenidos muestran absorción dentro del rango visible.

REFERENCIAS

- Ahmed, S. A. (2017). Ferromagnetism in Cr-, Fe-, and Ni-doped TiO₂ samples. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 442, 152-157.
- Ali, T., Tripathi, P., Azam, A., Raza, W., Ahmed, A. S., Ahmed, A. y Muneer, M. (2017). Photocatalytic performance of Fe-doped TiO₂ nanoparticles under visible-light irradiation. *Materials Research Express*, 4(1), 015022.
- Allen, N. S., Mahdjoub, N., Vishnyakov, V., Kelly, P. J., Kriek, R. J. y Stability. (2018). The effect of crystalline phase (anatase, brookite and rutile) and size on the photocatalytic activity of calcined polymorphic titanium dioxide (TiO₂). *Polymer degradation*, 150, 31-36.
- Baig, N., Kammakakam, I. y Falath, W. (2021). Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*, 2(6), 1821-1871.
- Barakat, M. A. y Kumar, R. (2016). Photocatalytic activity enhancement of titanium dioxide nanoparticles. In *Photocatalytic Activity Enhancement of Titanium Dioxide Nanoparticles* (pp. 1-29): Springer.
- Barkhade, T. y Banerjee, I. (2019). Optical properties of Fe doped TiO₂ nanocomposites synthesized by sol-gel technique. *Materials Today: Proceedings*, 18, 1204-1209.
- Bokov, D., Turki Jalil, A., Chupradit, S., Suksatan, W., Javed Ansari, M. y Shewael, I. H. (2021). Nanomaterial by sol-gel method: synthesis and application. *Advances in Materials Science*, 2021.
- Borysiewicz, M. A. (2019). ZnO as a functional material, a review. *Crystals*, 9(10), 505.

- Cabriales Gómez, K. A. (2010). *Obtención de nanopartículas de 3C-SiC por medio de una síntesis sol-gel asistida por microondas*. Universidad Autónoma de Nuevo León,
- Chávez-Lizárraga, G. A. (2018). Nanotecnología una alternativa para el tratamiento de aguas residuales: Avances, Ventajas y Desventajas. *Journal of the Selva Andina Research Society*, 9(1), 52-61.
- Chen, X., Shen, S., Guo, L. y Mao, S. S. (2010). Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chemical reviews*, 110(11), 6503-6570.
- Cheng, G., Liu, X., Song, X., Chen, X., Dai, W., Yuan, R. y Fu, X. (2020). Visible-light-driven deep oxidation of NO over Fe doped TiO₂ catalyst: Synergic effect of Fe and oxygen vacancies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 277, 119196.
- Chhipa, H. (2019). Applications of nanotechnology in agriculture. In *Methods in microbiology* (Vol. 46, pp. 115-142): Elsevier.
- Choi, H., Stathatos, E. y Dionysiou, D. D. (2006). Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO₂ films and TiO₂/Al₂O₃ composite membranes for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63(1-2), 60-67.
- El-Hagary, M., Shaaban, E. R., Moustafa, S. H. y Gad, G. M. A. (2019). The particle size-dependent optical band gap and magnetic properties of Fe-doped CeO₂ nanoparticles. *Solid State Sciences*, 91, 15-22.
- Girão, A. V., Caputo, G. y Ferro, M. C. (2017). Application of scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS). In *Comprehensive analytical chemistry* (Vol. 75, pp. 153-168): Elsevier.

- Gómez-Garzón, M. (2018). Nanomateriales, nanopartículas y síntesis verde. *Revista Repertorio de Medicina y Cirugía*, 27(2).
- Gómez-Garzón, M., Martínez-Ceballos, M. A., Gómez-López, A. y Rojas-Villarraga, A. (2020). Aplicaciones de la nanotecnología en el campo de la oftalmología: ¿ dónde estamos? *Revista mexicana de oftalmología*, 94(5), 221-233.
- Guo, Q., Zhou, C., Ma, Z. y Yang, X. (2019). Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: concepts, mechanisms, and challenges. *Advanced Materials*, 31(50), 1901997.
- Gupta, J. (2011). Nanotechnology applications in medicine and dentistry. *Journal of investigative clinical dentistry*, 2(2), 81-88.
- Gutiérrez, M. y Castellanos, M. (2011). Síntesis por el método sol-gel aplicado al estudio del polimorfismo en nanopartículas de TiO₂. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 4(1), 67-73.
- Ismael, M. (2020). A review and recent advances in solar-to-hydrogen energy conversion based on photocatalytic water splitting over doped-TiO₂ nanoparticles. *Solar Energy*, 211, 522-546.
- Kaur, T., Sraw, A., Wanchoo, R. y Toor, A. P. (2016). Visible–light induced photocatalytic degradation of fungicide with Fe and Si doped TiO₂ nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, 3(2), 354-361.
- Kittel, C. (1995). *Introducción a la física del estado sólido*: Reverté.
- Kong, Y., Li, Y., Cui, X., Su, L., Ma, D., Lai, T. y Wang, Y. (2021). SnO₂ nanostructured materials used as gas sensors for the detection of hazardous and flammable gases: a review. *Nano Materials Science*.

- Liang, D., Liu, S., Wang, Z., Guo, Y., Jiang, W., Liu, C. y He, M. (2019). Coprecipitation synthesis of N, Fe doped anatase TiO₂ nanoparticles and photocatalytic mechanism. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(13), 12619-12629.
- Lizarazo-Salcedo, C. G., González-Jiménez, E. E., Arias-Portela, C. Y. y Guarguati-Ariza, J. (2018). Nanomateriales: un acercamiento a lo básico. *Medicina y Seguridad del Trabajo*, 64(251), 109-118.
- Malevu, T. D., Mwankemwa, B. S., Motloun, S. V., Tshabalala, K. G. y Ocaya, R. O. (2019). Effect of annealing temperature on nano-crystalline TiO₂ for solar cell applications. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 106, 127-132.
- Marami, M. B., Farahmandjou, M. y Khoshnevisan, B. (2018). Sol-gel synthesis of Fe-doped TiO₂ nanocrystals. *Journal of electronic Materials*, 47(7), 3741-3748.
- Martín, D. C. TRABAJO FIN DE GRADO ESPECTROSCOPIA RAMAN Y SUS APLICACIONES.
- Miranda, M., Sasaki, J. y Advances. (2018). The limit of application of the Scherrer equation. *Acta Crystallographica Section A: Foundations*, 74(1), 54-65.
- Mirghani, M. (2021). Vanadium doped titania nanoparticles for photocatalytic removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Experimental Nanoscience*, 16(1), 51-61.
- Moradi, H., Eshaghi, A., Hosseini, S. R. y Ghani, K. (2016). Fabrication of Fe-doped TiO₂ nanoparticles and investigation of photocatalytic decolorization of reactive red 198 under visible light irradiation. *Ultrasonics sonochemistry*, 32, 314-319.

- Nkwachukwu, O. V. y Arotiba, O. A. (2021). Perovskite oxide-based materials for photocatalytic and photoelectrocatalytic treatment of water. *Frontiers in Chemistry*, 142.
- Pankove, J. I. (1975). *Optical processes in semiconductors*: Courier Corporation.
- Penagos, J. I. C. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). *Elementos*, 3(3), 133-146.
- Peng, Z., Liu, X., Zhang, W., Zeng, Z., Liu, Z., Zhang, C. y Tang, W. (2020). Advances in the application, toxicity and degradation of carbon nanomaterials in environment: A review. *Environment international*, 134, 105298.
- Poole, C. P. y Owens, F. J. (2007). *Introducción a la nanotecnología*: Reverté.
- Radsar, T., Khalesi, H. y Ghods, V. (2021). Graphene properties and applications in nanoelectronic. *Optical Quantum Electronics*, 53(4), 1-38.
- Rafiq, A., Ikram, M., Ali, S., Niaz, F., Khan, M., Khan, Q. y Maqbool, M. (2021). Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution. *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, 97, 111-128.
- Ramos, J. C., Luna, A. E. V. y Lima, C. M. O. (2013). Espectroscopia Raman y sus aplicaciones. *Opt. Pura. Apl*, 83-95.
- Reyes-Coronado, D., Rodríguez-Gattorno, G., Espinosa-Pesqueira, M., Cab, C., De Coss, R. y Oskam, G. (2008). Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology*, 19(14), 145605.

- Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M. y Bahnemann, D. W. (2014). Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. *Chemical reviews*, 114(19), 9919-9986.
- Shah, A. H. y Rather, M. A. (2021). Effect of calcination temperature on the crystallite size, particle size and zeta potential of TiO₂ nanoparticles synthesized via polyol-mediated method. *Materials Today: Proceedings*, 44, 482-488.
- Singh, H., Bhardwaj, N., Arya, S. K. y Khatri, M. (2020). Environmental impacts of oil spills and their remediation by magnetic nanomaterials. *Environmental nanotechnology, monitoring management*, 14, 100305.
- Thiruvengadam, M., Rajakumar, G. y Chung, I.-M. (2018). Nanotechnology: current uses and future applications in the food industry. *3 Biotech*, 8(1), 1-13.
- Tsotsis, G. (2018). *Aplicaciones de la nanotecnología en los materiales de la construcción*. Universitat Politècnica de Catalunya,
- Unal, F. A., Ok, S., Unal, M., Topal, S., Cellat, K. y Şen, F. (2020). Synthesis, characterization, and application of transition metals (Ni, Zr, and Fe) doped TiO₂ photoelectrodes for dye-sensitized solar cells. *Journal of Molecular Liquids*, 299, 112177.
- Wan, L., Gao, Y., Xia, X.-H., Deng, Q.-R. y Shao, G. (2011). Phase selection and visible light photo-catalytic activity of Fe-doped TiO₂ prepared by the hydrothermal method. *Materials Research Bulletin*, 46(3), 442-446.
- Wen, M., Li, G., Liu, H., Chen, J., An, T. y Yamashita, H. (2019). Metal-organic framework-based nanomaterials for adsorption and photocatalytic degradation of gaseous

- pollutants: recent progress and challenges. *Environmental Science: Nano*, 6(4), 1006-1025.
- Xia, Z., Xing, S., Wang, H., Zhao, D., Wu, S., Jiang, W. y Ding, W. (2022). Weak-visible-light-driven Fe doped TiO₂ photocatalyst prepared by coprecipitation method and degradation of methyl orange. *Optical Materials*, 129, 112522.
- Xu, R., Li, Y., Feng, S., Wang, J., Zhang, J., Zhang, X. y Yang, H. (2020). Enhanced performance of planar perovskite solar cells using Ce-doped TiO₂ as electron transport layer. *Journal of Materials Science*, 55(14), 5681-5689.
- Zhang, J., Li, M., Feng, Z., Chen, J. y Li, C. (2006). UV Raman spectroscopic study on TiO₂. I. Phase transformation at the surface and in the bulk. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(2), 927-935.
- Zhang, L., Ran, J., Qiao, S.-Z. y Jaroniec, M. J. C. S. R. (2019). Characterization of semiconductor photocatalysts. 48(20), 5184-5206.

ANEXOS

ANEXO 1: Especificaciones técnicas de los equipos de caracterización


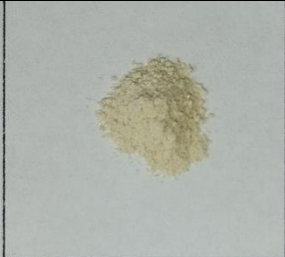






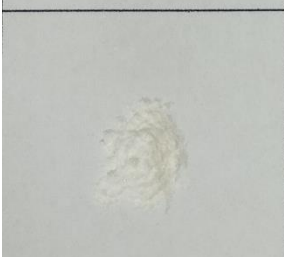
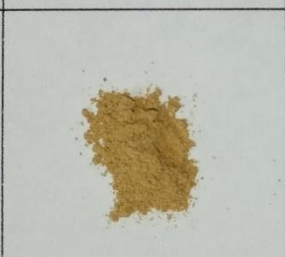

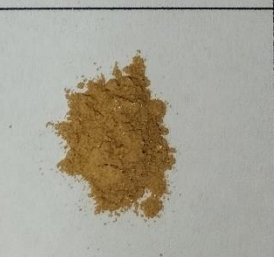
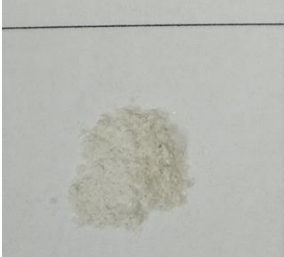
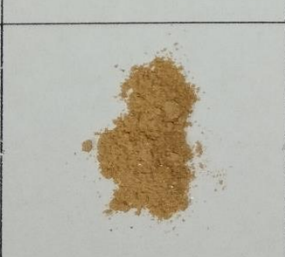

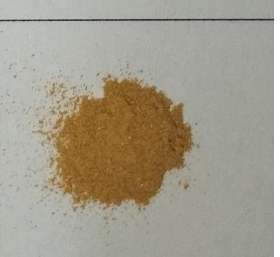
Difractometro de rayos X Aries	
Porta muestras	
Tipo	Porta muestras circulares (\varnothing 51,5 mm), también para muestras de forma irregular con un diámetro de hasta 13,8 mm y una altura de hasta 15 mm. Porta muestras circulares (\varnothing 40 mm)
Cambio de muestras	Cambiador de muestras de 6 posiciones para muestras de 40 mm
Automatización	Correa junto con cambiador de muestras
Fuente de rayos X	
Materiales del Ánodo	Empyrean-type; Cu
Tamaño de Enfoque	0,4 mm x 12 mm (LFF)
Construcción de tubo de rayos X	Aislamiento Ceramico
Ajuste del Tubo	40 kV y 15 mA @ 600 W
Goniómetro	
Configuración	Goniómetro vertical, θ - θ , muestras siempre horizontales
Geometría	Bragg Bretano
Radio	145 mm
rango (2θ)	$4^\circ < 2\theta < 145^\circ$
Velocidad de Escaneo	Max 2.17°/s
Resolución alcanzable	$< 0.04^\circ 2\theta$ on LaB ₆
Óptica	
Rendija de Divergencia	Juego de ranuras fijas; intercambiables
Ranura de Anti-dispersión	
Rendijas Soller	0,08 rad, 0,04, 0,02 o 0,01
Detector	PIXcel3D con Chip Medipix3

Espectrómetro Raman Maya2000 Pro	
SPECTROSCOPIC	
Spectral range (detector response):	~165-1100 nm
Optical resolution (FWHM):	Depends on grating groove density and slit size (multiple options available)
Signal-to-noise ratio at full signal:	~450:1
Dynamic range:	15000:1 (typical)
Integration time:	7.2 ms-5 seconds
Fiber optic connector:	SMA 905 to 0.22 numerical aperture single-strand optical fiber
ELECTRONICS	
Power requirement:	500 mA @ 5 VDC
Strobe functions:	Yes
Trigger modes:	4 modes
Interfaces:	USB 2.0, RS-232
DETECTOR	
Type:	Back-thinned, 2D
Quantum efficiency:	75% peak @ 600 nm
PHYSICAL	
Dimensions:	148.6 x 109.2 x 46.4 mm without feet 148.6 x 109.2 x 49.3 mm with feet
Weight:	0.96 kg (2.1 lb.)
OPERATING CONDITIONS	
Operating temperature:	0 °C – 50 °C
Humidity:	≤90% non-condensing
Material:	RoHS
Electrical:	EN61326-1:2013, CISPR 11:2009/A1:2010

Espectrómetro UV-Vis Evolución 220	
Planitud de línea de base	±0,0010 A, 200 a 800 nm, 1,0 nm SBW, suavizado
Descripción	Espectrofotómetro UV-Vis Evolution 220, control por computadora, incluye cables de alimentación para Europa, EE. UU. y Reino Unido
Tipo de detector	Fotodiodos duales de silicio
Mostrar	Ninguno
Dimensiones (L x An x Al)	62,2 x 48,6 x 27,9 cm (24 x 19 x 11 pulgadas)
Línea de producto	Evolución 220
Ancho de banda espectral	Variable: 1,0 nanómetro, 2,0 nanómetro
Escribe	Espectrofotómetro UV-Vis controlado por computadora
Rango de onda	190 a 1100 nm
Deriva	<0,0005 A/h, 500 nm, 1,0 nm SBW, 1 h calentamiento
Requisitos eléctricos	100/240 V, 50/60 Hz seleccionado automáticamente, 150 W máximo
Incluye teclado	Cables de alimentación UE/EE. UU./Reino Unido Membrana sellada
Vida útil de la lámpara	7 años típico
Ruido	0A: <0,00015A; 1A: <0,00025A; 2A: <0,00080A; 260nm, 1nm SBW, RMS
Diseño Óptico	AFBG Microcelda optimizada, AFBG Fibra óptica optimizada, AFBG Materiales optimizados
Pruebas de cumplimiento de la farmacopea	(Especificaciones de rendimiento garantizado) Resolución (tolueno en hexano): ≥1,8 A Precisión fotométrica (60 mg/LK 2 Cr 2 O 7): ±0,010 A Luz parásita: ≤1 % T a 198 nm: KCl; ≤ a 0,05 %AT a 220 nm: NaI, KI Precisión de longitud de onda: ±0,5 nm 541,9, 546,1 nm Hg líneas de emisión, ±0,8 nm rango completo Repetibilidad de longitud de onda: ≤0,05 nm, exploración repetitiva de 546,1 nm Hg línea de emisión
Precisión fotométrica	1 A: ±0,006 A, 2 A: ±0,010 A, medido a 440 nm

Pantalla fotométrica	-0.3 a 4.0A
Rango fotométrico	>3.5A
Repetibilidad fotométrica	±0,0002 A
Procesador	Microsoft Windows 7, Windows 8
Escanear modos de ordenadas	Absorbancia, % Transmitancia, % Reflectancia, Kubelka-Munk, log (1/R), log (Abs), Abs*Factor, Intensidad
Velocidad de escaneo	<1 a 6000 nm/min. (Variable)
Garantía	3 años
Precisión de longitud de onda	±0,5 nm (líneas de mercurio de 541,9, 546,1 nm), ±0,8 nm (rango completo de 190 a 1100 nm)
Intervalo de datos de longitud de onda	10, 5, 2, 1,0, 0,5, 0,2, 0,1 nm
Repetibilidad de longitud de onda	≤0,05 nm (línea de mercurio de 546,11 nm, SD de 10 mediciones)
Peso (inglés)	32 libras
Peso (métrico)	14,4 kg
Esfera de Integracion ISA-220	
Descripción	Accesorio de esfera integradora ISA-220
Diámetro (métrico)	60mm
Tipo de detector	Fotodiodo de silicio
Para usar con (equipo)	Espectrofotómetros Evolution 220 y 260 Bio
Material	Spectralon™
Tamaño de la unidad	Cada

ANEXO 2: Polvos de nanopartículas de TiO_2 puras y dopadas calcinadas a diferentes Temperaturas

	TiO_2	$\text{TiO}_2\text{-1\%Fe}$	$\text{TiO}_2\text{-2\%Fe}$	$\text{TiO}_2\text{-3\%Fe}$
400°C				
600°C				
800°C				
900°C				

ANEXO 3: Indexación del TiO₂ puro y dopado usando el software HighScore Plus y la base de datos abierta COD para la identificación de las fases obtenidas del difractograma

Figura 3.1
Indexación del TiO₂ puro sintetizado a 400 °C

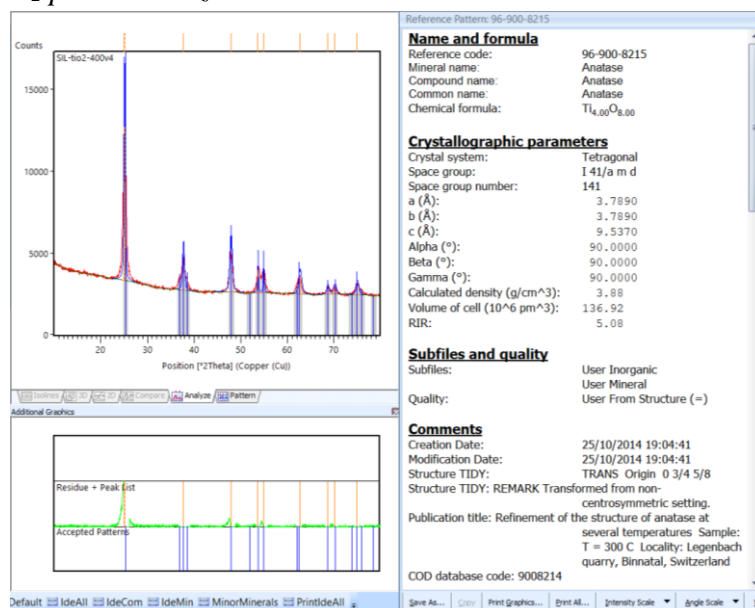


Figura 3.2
Indexación del TiO₂-1%Fe sintetizado a 400 °C

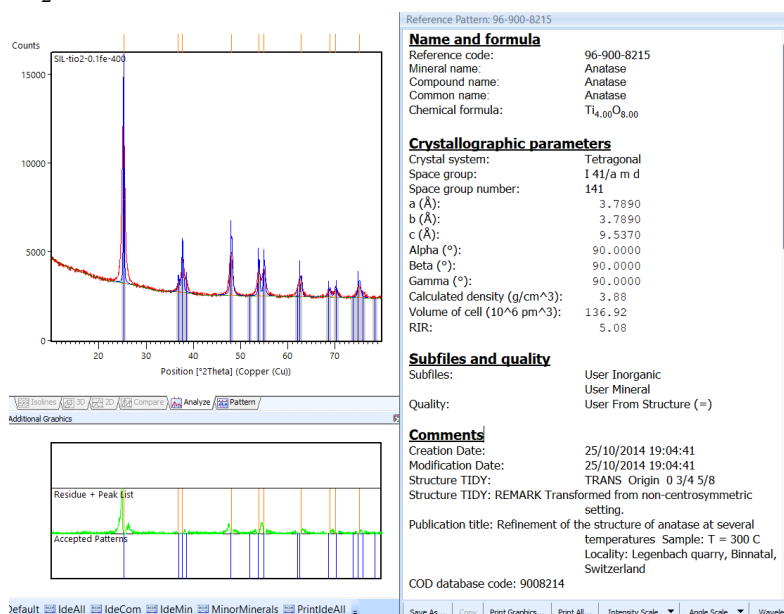


Figura 3.3
 Indexación del $\text{TiO}_2\text{-}2\%\text{Fe}$ sintetizado a $400\text{ }^\circ\text{C}$

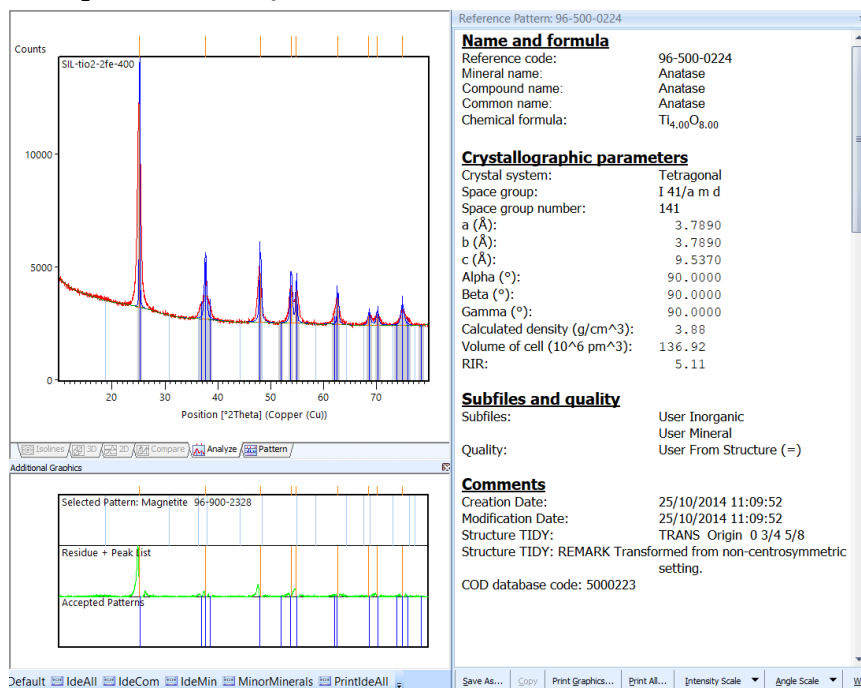


Figura 3.4
 Indexación del $\text{TiO}_2\text{-}3\%\text{Fe}$ sintetizado a $400\text{ }^\circ\text{C}$

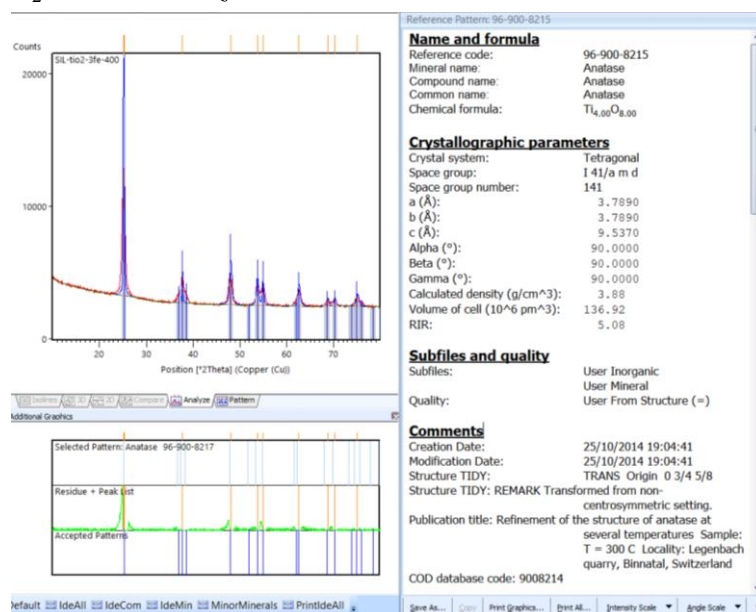


Figura 3.5
 Indexación del TiO_2 puro sintetizado a $600\text{ }^\circ\text{C}$

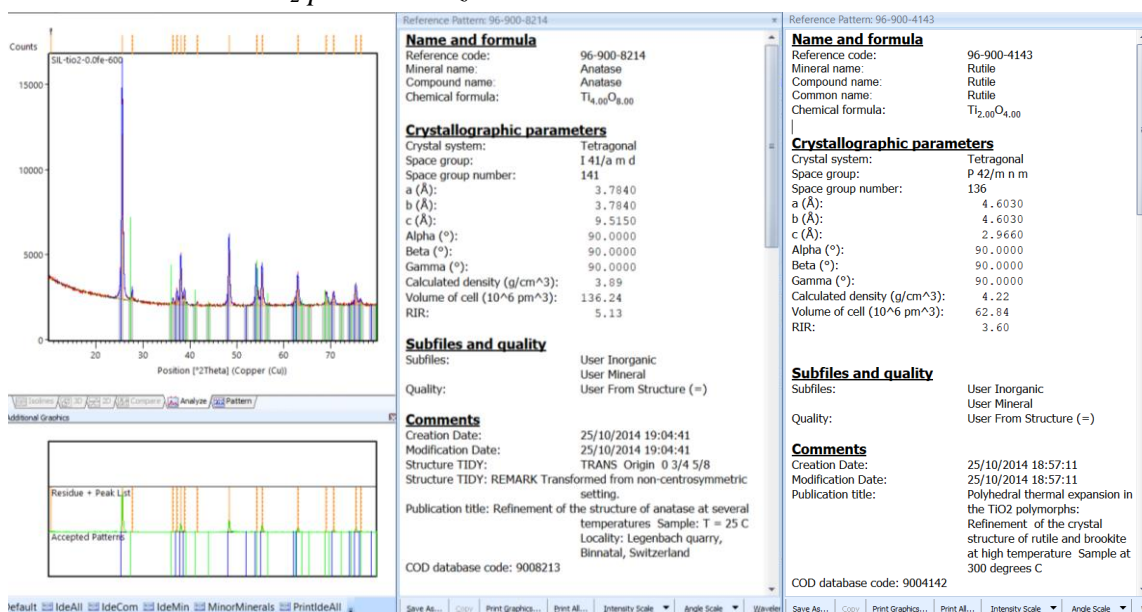


Figura 3.6
 Indexación del TiO_2 -1%Fe sintetizado a $600\text{ }^\circ\text{C}$

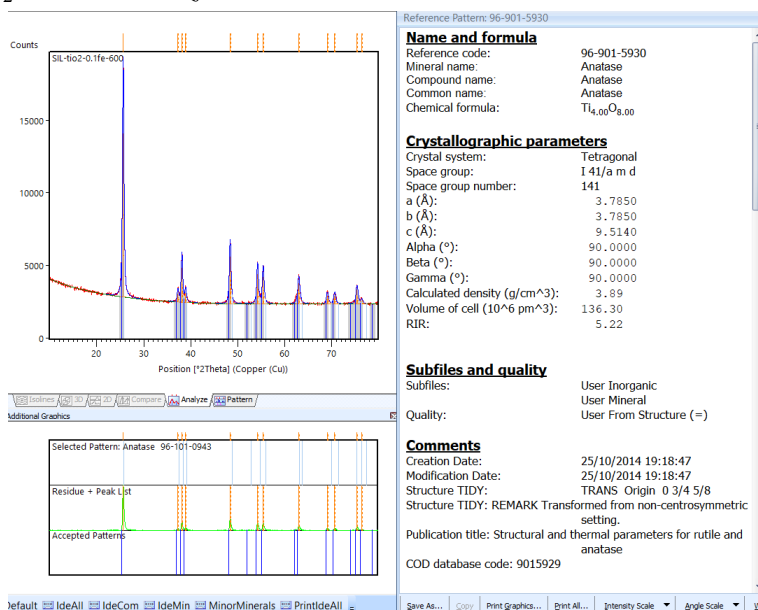


Figura 3.7
 Indexación del $\text{TiO}_2\text{-}2\%\text{Fe}$ sintetizado a $600\text{ }^\circ\text{C}$

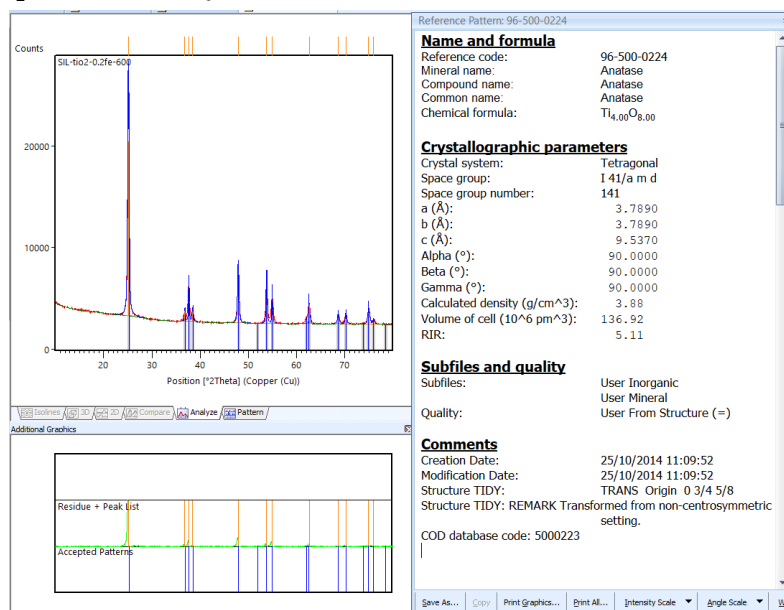


Figura 3.8
 Indexación del $\text{TiO}_2\text{-}3\%\text{Fe}$ sintetizado a $600\text{ }^\circ\text{C}$

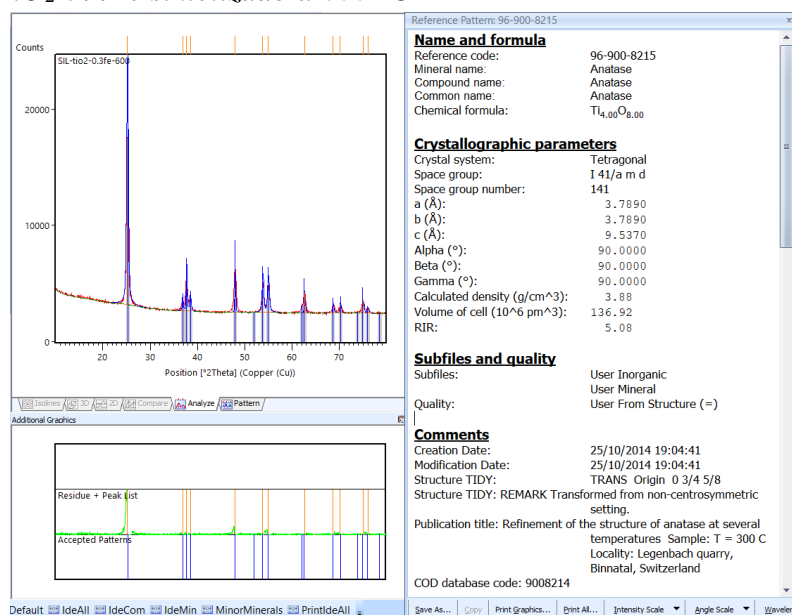


Figura 3.9
 Indexación del TiO_2 puro sintetizado a $800\text{ }^\circ\text{C}$

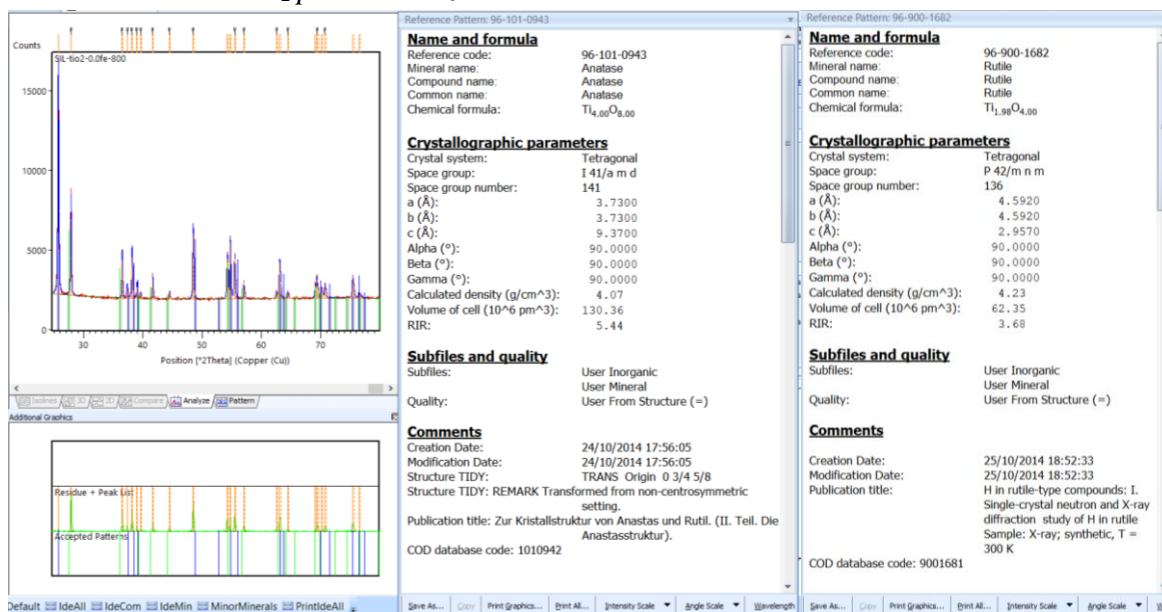


Figura 3.10
 Indexación del TiO_2 -1%Fe sintetizado a $800\text{ }^\circ\text{C}$

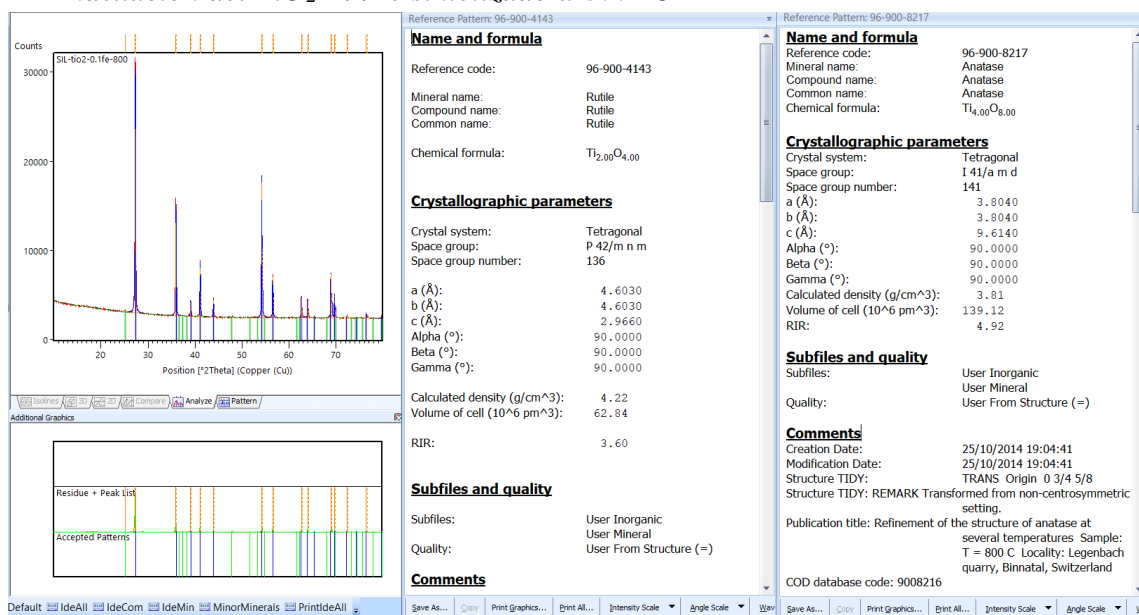


Figura 3.11
 Indexación del TiO_2 -2%Fe sintetizado a 800 °C

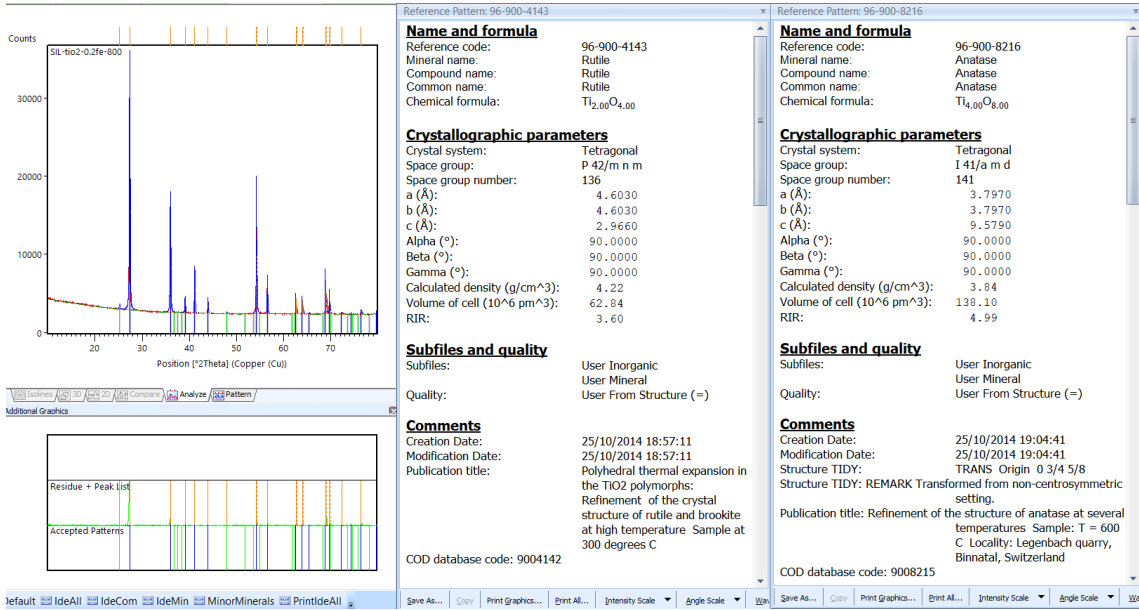


Figura 3.12
 Indexación del TiO_2 -3%Fe sintetizado a 800 °C

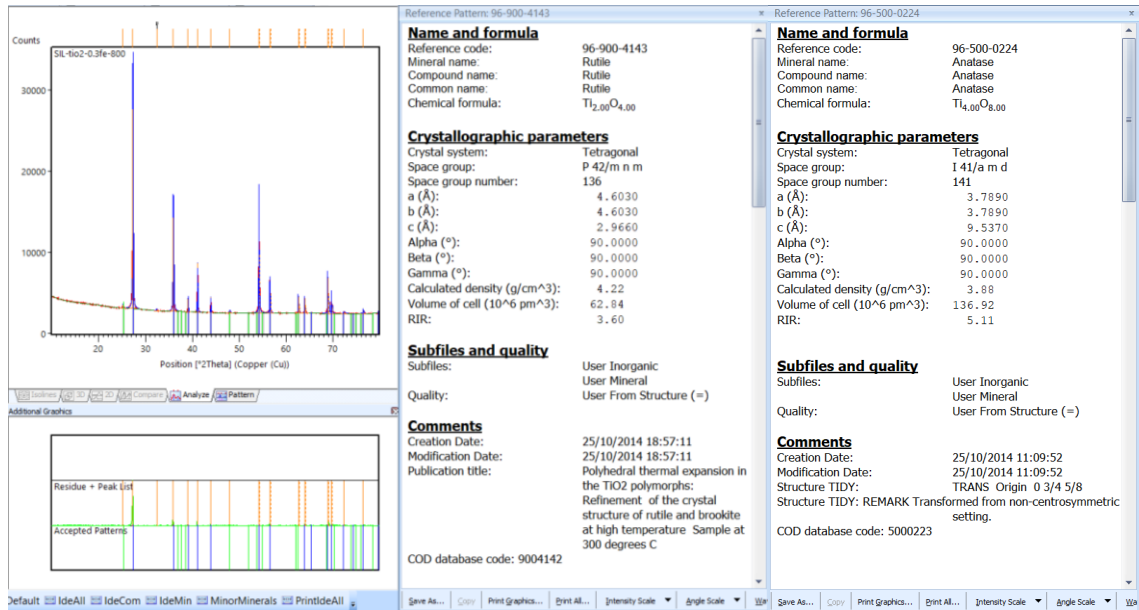


Figura 3.13
 Indexación del TiO_2 puro sintetizado a $900\text{ }^\circ\text{C}$

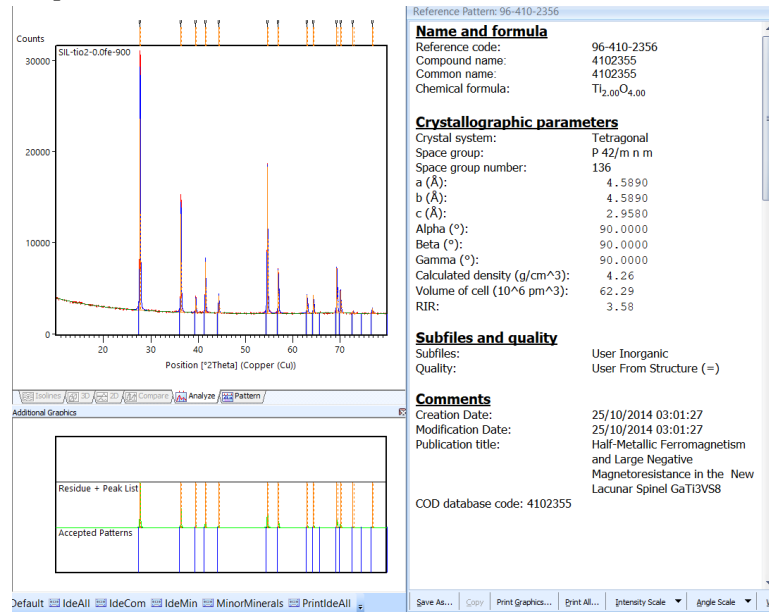


Figura 3.14
 Indexación del $TiO_2-1\%Fe$ sintetizado a $900\text{ }^\circ\text{C}$

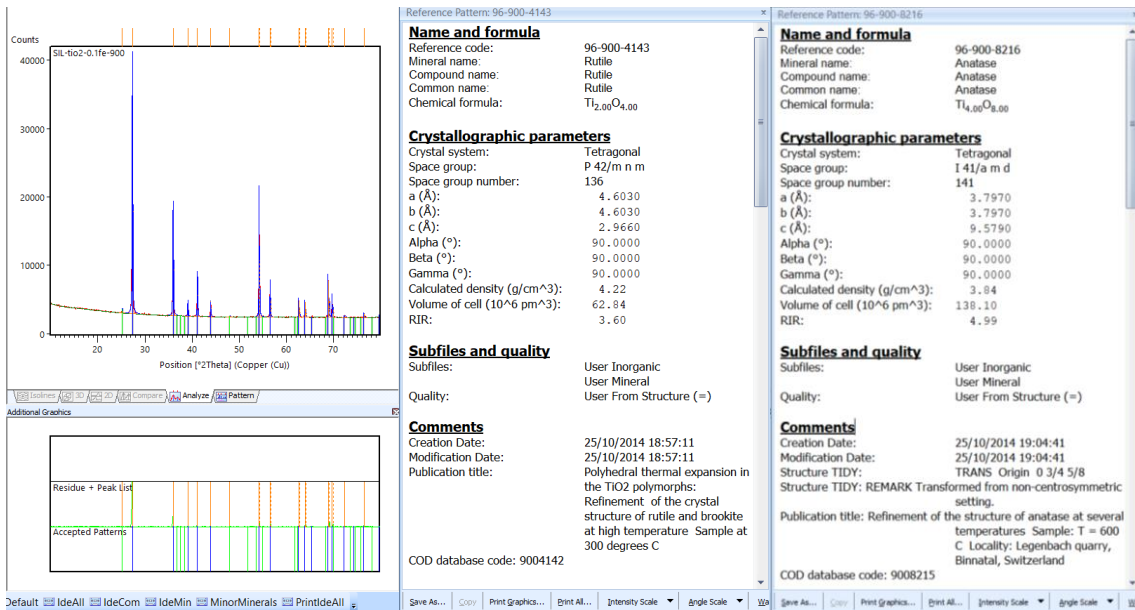


Figura 3.15
 Indexación del $TiO_2-2\%Fe$ sintetizado a $900\text{ }^\circ\text{C}$

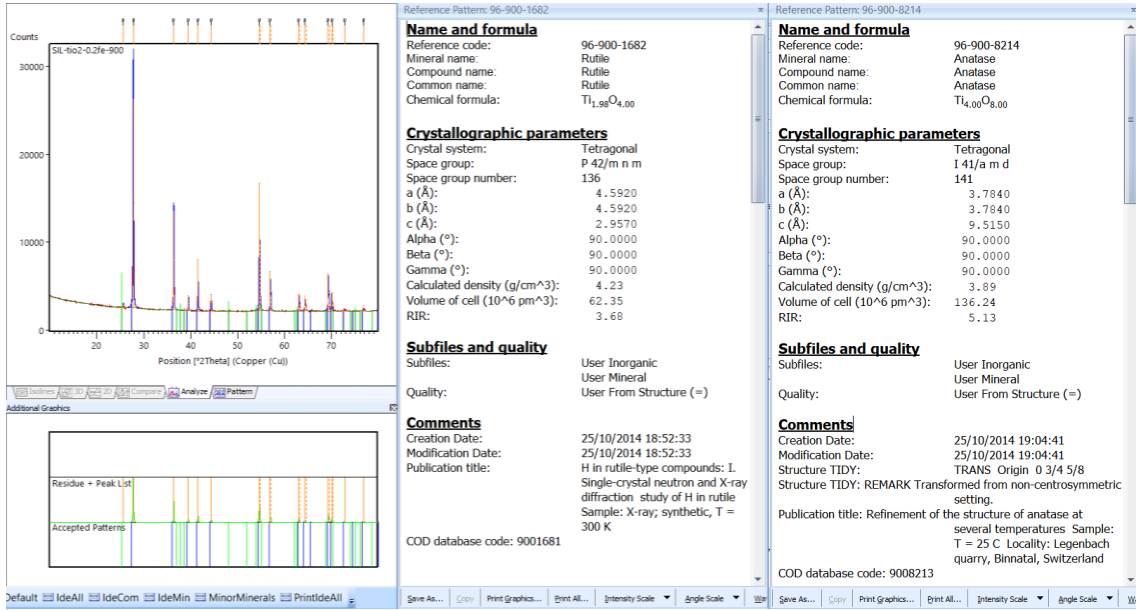
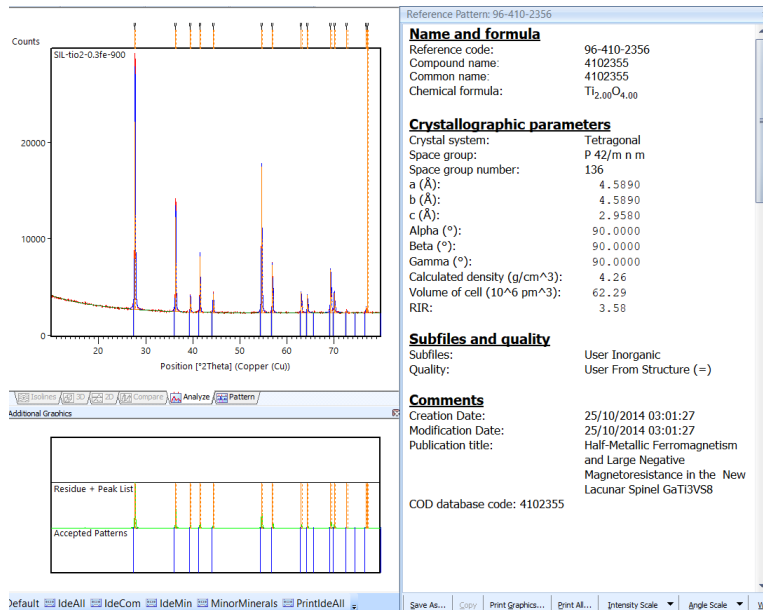


Figura 3.16
 Indexación del $TiO_2-3\%Fe$ sintetizado a $900\text{ }^\circ\text{C}$



ANEXO 4: Artículo publicado de las propiedades ópticas y de remoción de arsénico del TiO₂ puro y dopado con hierro



nanomaterials



Article

Structural, Optical, and Arsenic Removal Properties of Sol–Gel Synthesized Fe-Doped TiO₂ Nanoparticles

Francisco Gamarra ¹, Jesús Medina ^{1,*}, Wilson Lanchipa ¹, Rocio Tamayo ^{2,3} and Elisban Sacari ^{1,*}

- ¹ Laboratorio de Nanotecnología, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann, Av. Miraflores s/n, Tacna 23003, Perú
² Departamento de Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería de Procesos, Universidad Nacional de San Agustín, Arequipa 04001, Perú
³ Laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión, Centro de Microscopía Electrónica, Facultad de Ingeniería de Procesos, Universidad Nacional de San Agustín, Arequipa 04001, Perú
* Correspondence: jmedinas@unjbgu.edu.pe (J.M.); esacaris@unjbgu.edu.pe (E.S.); Tel: +51-959618180 (J.M.); +51-925573684 (E.S.)

Abstract: Pure and Fe-doped TiO₂ nanoparticles were synthesized by the sol–gel method. The samples were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, BET, UV-vis diffuse reflectance spectroscopy, and scanning electron microscopy. The results show a dependence between the crystallite size and the amount of dopant, which decreases from 13.02 to 12.81 nm. The same behavior was observed in the optical properties, where the band gap decreased from 3.2 to 2.86 eV. The arsenic (V) adsorption was tested in aqueous solution containing 5 mg/L of arsenic and 0.5 g/L of adsorbent at pH 7 and in dark conditions. The results indicate that the TiO₂-B sample shows a higher arsenic removal, reaching 88% arsenic removal from the water at pH 7. Thus, it is also shown that the best performance occurs at pH 5, where it reaches an arsenic removal of 94%. Ion competition studies show that arsenic removal capacity is slightly affected by chloride, carbonate, nitrate, and sulfate ions. According to the results, the synthesized samples are a promising material for treating arsenic-contaminated water.

Keywords: arsenic; adsorption; titanium; iron; doping



Citation: Gamarra, F.; Medina, J.; Lanchipa, W.; Tamayo, R.; Sacari, E. Structural, Optical, and Arsenic Removal Properties of Sol–Gel Synthesized Fe-Doped TiO₂ Nanoparticles. *Nanomaterials* 2022, 12, 3402. <https://doi.org/10.3390/nano12193402>

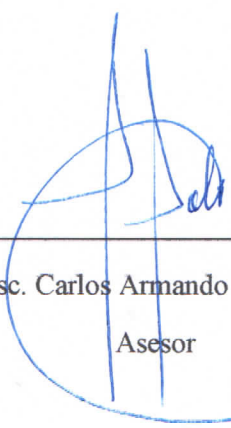
Academic Editor: Dorian A. H. Hanaor

Received: 25 August 2022
Accepted: 20 September 2022
Published: 28 September 2022

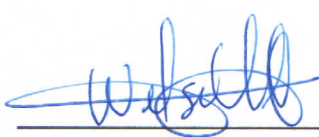
Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



Msc. Carlos Armando Polo Bravo
Asesor



Bach. Wilson Orlando Lanchipa Ramos
Tesisista