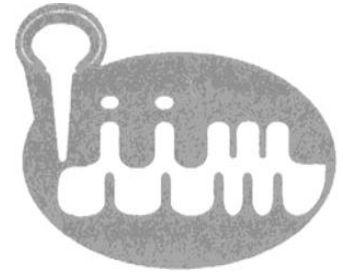


**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
FOTOCATALIZADORES MESOPOROSOS DE ÓXIDOS
MIXTOS DE $TiO_2-Al_2O_3$ Y TiO_2-ZrO_2**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR EN CIENCIAS EN
METALURGIA Y CIENCIA DE MATERIALES**

PRESENTA:

MARÍA LORENA GARCÍA BENJUME

ASESOR:

DRA. MARÍA EUGENIA DE LA SALUD CONTRERAS GARCÍA

Morelia, Michoacán; junio de 2010

Acercaos hasta el borde.

Podríamos caernos.

Acercaos hasta el borde.

¡Está demasiado alto!

ACERCAOS HASTA EL BORDE.

Y ellos se acercaron.

Y él los empujó.

Y ellos volaron.¹

A Regina, Samantha Areli y Ulises Jair.

¹ Christopher Logue, *Ode to de Dodo: Poems from 1953 to 1978*, Jonathan Cape, London, (1981) p. 96.

Agradecimientos:

A la Dra. María Eugenia Contreras G. por contagiarme su entusiasmo y amor por la ciencia, por su invaluable apoyo y sabios consejos.

A la Dra. Iliá Espitia C. por sus contribuciones y compromiso con el proyecto. Dr. Marco A. Espinoza, por su apoyo con el análisis termogravimétrico. Dras. Ana María Nuñez Gaytán y María Elena Nuñez Gaytán, por su apoyo con el equipo UV-vis y su amistad.

A los Dres. Gabriel Solana E., y Satoshi del CIQI, por su disponibilidad y apoyo con los análisis de área superficial específica.

A los técnicos: Francisco Solorio, por esas grandiosas imágenes de barrido, Remedios Cisnéros por su apoyo con el análisis de Infrarrojo, Victoria Luke, por los análisis de DRX y su disponibilidad de siempre, Héctor D. Rodríguez O. por su valioso apoyo en el laboratorio.

A mis compañeros y amigos.

A la persona que me ve en mis mejores y en mis peores momentos, Ulises, mi esposo y compañero.

A mi madre y a mi padre, gracias por creer en mí.

ÍNDICE

Índice	i
Lista de figuras	iv
Lista de tablas	vii
Resumen	viii
Capítulo I.	
Introducción	1
Objetivo general	3
Objetivos específicos	4
Capítulo II. Revisión bibliográfica	
2.1 Semiconductores	5
2.2 Estado del arte de la fotocatalisis	8
2.2.1 Principios de la fotocatalisis heterogénea	9
2.2.2 Influencia de los parámetros físicos que gobiernan la cinética de la fotocatalisis	11
2.2.3 Mecanismo de foto-reacción propuesto para el TiO ₂	12
2.2.4 Aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea	12
2.3 Propiedades físicas y químicas del TiO₂	14
2.4 Propiedades físicas y químicas del Al₂O₃	17
2.5 Propiedades físicas y químicas del ZrO₂	18
2.6 Óxidos mixtos del sistema TiO₂-Al₂O₃	21
2.7 Óxidos mixtos del sistema TiO₂-ZrO₂	22
2.8 Materiales mesoporosos	22
2.8.1 Producción de materiales cerámicos porosos	22
2.8.2 Esferas poliméricas submicrométricas como agentes templantes	24
2.9 Ingeniería molecular de materiales mesoestructurados	24
2.9.1 Mecanismo de formación propuesto para la síntesis de mesoestructuras de TiO ₂	27
2.9.2 Estabilidad de la estructura inorgánica	28
2.9.3 Síntesis del TiO ₂ mesoporoso	28
2.9.4 Caracterización de materiales mesoporosos	29

Capítulo III. Desarrollo Experimental

3.1 Materiales	31
3.2 Síntesis del TiO ₂ mesoporoso	31
3.2.1 Baja relación molar de hidrólisis.	31
3.2.2 Alta relación molar de hidrólisis	34
3.3 Síntesis de los sistemas mixtos TiO₂-Al₂O₃ y TiO₂-ZrO₂	37
3.4 Caracterización	39
3.4.1 Difracción de rayos-X (DRX)	39
3.4.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	39
3.4.3 Área superficial específica (S _{BET})	39
3.4.4 Determinación de carbón total (CRT)	39
3.4.5 Microscopía electrónica de transmisión (MET)	40
3.4.6 Espectroscopia de infrarrojo	40
3.4.7 Análisis termogravimétrico	40
3.4.8 Prueba fotocatalítica	40

Capítulo IV. Resultados y Discusión

4.1 Resultados del TiO₂ sintetizado a baja relación molar de hidrólisis	42
4.2 Resultados del TiO₂ sintetizado a alta relación molar de hidrólisis	48
4.2.1 Análisis del comportamiento estructural en función de la temperatura de calcinación	50
4.2.2 Morfología macro-mesoporosa	53
4.3 Resultados del sistema mixto TiO₂-Al₂O₃ sintetizado por el método hidrotérmico	54
4.3.1 Estructura cristalina	54
4.3.2 Propiedades texturales	58
4.3.3 Eliminación del surfactante y de los alcóxidos precursores	64
4.3.4 Prueba fotocatalítica	69
4.4 Resultados del sistema mixto TiO₂-ZrO₂ sintetizado por el método hidrotérmico	71
4.4.1 Estructura cristalina	71
4.4.2 Propiedades texturales	73
4.4.3 Eliminación del surfactante y de los alcóxidos precursores	81
4.4.4 Prueba fotocatalítica	84
4.5 Mecanismo de formación propuesto para los sistemas de óxidos mixtos de TiO₂-Al₂O₃ y TiO₂-ZrO₂ macro-mesoporosos.	86

Conclusiones	87
Aportes y originalidad del proyecto	89
Referencias	90
Glosario de términos	100
Artículos publicados	104

Lista de Figuras

Figura 2.1 Niveles electrónicos resultante del enlace entre átomos idénticos. (a) Orbitales moleculares resultantes del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; (b) cadenas de 4, 6 y N átomos. (c) es la densidad de estados de energía (DEE) para una cadena infinita de átomos.

Figura 2.2 Posición del nivel de Fermi y densidad de estados ocupados para semiconductores intrínsecos, tipo n y tipo p.

Figura 2.3 Representación gráfica del proceso fotocatalítico.

Figura 2.4 Trayectoria de los electrones y de los huecos en una partícula esférica de TiO_2 en presencia de moléculas de un receptor (A) y un donador (D) [22].

Figura 2.5 Estructura cristalina de la; a) anatasa, b) rutilo.

Figura 2.6 Secuencia de las transformaciones de los hidróxidos de aluminio.

Figura 2.7 Polimorfos del ZrO_2 : a) fase cúbica, b) fase tetragonal ($c/a \sim 1.02$), c) fase monoclinica [51].

Figura 2.8 Representación de una micela en un medio acuoso [87].

Figura 2.9 Cambios en algunas propiedades físicas de una solución de dodecilsulfato de sodio en las proximidades de su CMC [88].

Figura 2.10 Rutas propuestas para la formación de mesoestructuras en base TiO_2 obtenidos por hidrólisis-condensación de alcóxidos de titanio en presencia de surfactantes neutros de óxidos de polietileno [93]; a) ruta con poco agua, b) ruta en exceso de agua.

Figura 2.11 Proceso de nucleación, agregación y crecimiento de oxo-hidróxidos metálicos.

Figura 3.1 Rutas experimentales para la síntesis de TiO_2 mesoporosa con el fin de evaluar la condiciones que se empleará en la síntesis del sistema de óxidos mixtos. Ruta método A) baja relación molar de hidrólisis, B) hidrotérmico.

Figura 3.2 Ciclo de calcinación propuesto para la síntesis del TiO_2 a baja relación molar de hidrólisis.

Figura 3.3 Diagrama del proceso de síntesis empleado a baja relación molar de hidrólisis.

Figura 3.4 Ciclo de calcinación propuesto para la síntesis del TiO_2 a alta relación molar de hidrólisis

Figura 3.5 Diagrama del proceso de síntesis empleado a alta relación molar de hidrólisis.

Figura 3.6 Ruta experimental empleada para la síntesis y caracterización estructural de polvos fotocatalíticos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ mesoestructurados con el surfactante Tween-20 por el método hidrotérmico.

Figura 3.7 Diagrama que ilustra la prueba fotocatalítica.

Figura 4.1 Patrones de Difracción de RX de las muestras sintetizadas a baja relación molar de hidrólisis y calcinadas a 400°C .

Figura 4.2 Micrografías de MEB de las muestras calcinadas, obtenidas a baja relación molar de hidrólisis, morfología de agregados esféricos de las muestras a) *Ti8T3*, b) *Ti8T6*, c) *Ti8T9* y d) *Ti2T9*.

Figura 4.3 Tamaño promedio de los agregados esféricos para todas las muestras sintetizadas a baja relación molar de hidrólisis.

Figura 4.4 a) Imagen de TEM por campo claro de *Ti8T6* mostrando las partículas esféricas de las películas formadas, b) Imagen HRTEM de *Ti8T6* mostrando twinning por transformación y su correspondiente serie de defectos.

Figura 4.5 Imagen HRTEM de *Ti8T6* mostrando una nanopartícula indexada, que corresponde a la fase anatasa del TiO_2 .

Figura 4.6 EDS's de *Ti8T6*. a) menor concentración de impurezas y Nitrógeno adsorbido del medio ambiente. b) Mayor concentración de impurezas se puede constatar que el carbono de la cadena del surfactante.

Figura 4.7 Difractogramas de RX de las muestras sintetizadas por el método hidrotérmico, calcinadas a 400°C .

Figura 4.8 Micrografías de las muestras a) y b) *TiwHT1*, c) y d) *TiwHT2*, e) y f) *TiwHT3*.

Figura 4.9 Imágenes de la muestra *TT400* a) muestra los cristales de titania y b) Empleando el software digital micrograph para encontrar el cristal y hacer la medición correspondiente.

Figura 4.10 Imágenes de la muestra *TT400*, a) Imagen de alta resolución obtenida en el MET, b) ampliación del recuadro de la Figura a. c) difractograma obtenido de la imagen b, por medio del software digital micrograph.

Figura 4.11 Difractogramas de los agregados de TiO_2 , calcinados a diferentes temperaturas, (a) representa los picos de difracción de la anatasa y (r) los de rutilo.

Figura 4.12 Micrografías de MEB para la muestra *TT400*.

Figura 4.13 Patrones de DRX de las muestras *AT400*, *TT400*, *TA10400*, *TA20400* y *TA30400* calcinadas a 400°C por 5 h. Difracciones de la anatasa marcados con la letra (a) y el de la brukita (b).

Figura 4.14 Micrografía de una nanopartícula de TiO_2 , a) imagen obtenida, b) difractograma obtenido de la nanopartícula, c) nanopartícula en fase anatasa

Figura 4.15 Tamaño promedio de los cristales de anatasa en la muestra *TA20400*.

Figura 4.16 Nanopartículas de TiO_2 de la muestra *TA20400*, que está rodeada por una fase amorfa del óxido de titanio.

Figura 4.17 Micrografías de las muestras (a) *TA10400*, (b) *TA20400*, (c) *TA30400* y (d) *AT400*.

Figura 4.18 Micrografías de las muestras (a) *TA10400*, (b) *TA20400*, (c) *TA30400* y (d) *AT400*.

Figura 4.19 Micrografía SEM de la muestra *TA20400*.

Figura 4.20 a) Imagen del MET de la muestra *TA20400*, b) dibujo de la imagen obtenida por TEM.

Figura 4.21 Imágenes de MET de la muestra de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestra *TA20400*, a) nanopartículas esféricas, b) porosidad entre nanopartículas, tomada de una zona densa.

Figura 4.22 Isotermas de adsorción-desorción del sistema $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Figura 4.23 Diagrama de los macroporos y de la paorosidad entre partículas nanométricas.

Figura 4.24 EDS para la muestra *TA20400*.

Figura 4.25 Distribución de los iones metálicos en la muestra *TA20400*. a) Imagen SEM y la distribución de los metales Ti y Al. b) Distribución del Titanio en color verde, c) Distribución del aluminio en color rojo.

Figura 4.26 Espectros de IR para *TT100*, *TA20100*, *AT100* y surfactante Tween-20.

Figura 4.27 Espectros de Infrarrojo del sistema mixto $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Figura 4.28 Gráfica del porcentaje en peso con respecto al tiempo.

Figura 4.29 Derivadas de la curva de pérdida de peso, para los óxidos puros de TiO_2 y Al_2O_3 y del sistema mixto.

Figura 4.30 Disminución de la concentración del azul de metileno con respecto al tiempo de reacción.

Figura 4.31 Patrones de DRX de las muestras *TT400*, *TZ10400*, *TZ20400*, *TZ30400* y *ZT400* calcinadas a 400°C por 5 horas. Picos de difracción de TiO_2 en fase anatasa están marcados con una (a), y los correspondientes a la $t\text{-ZrO}_2$ con una (t).

Figura 4.32 Imágenes obtenidas por HRTEM de la muestra *TZ20400* mostrando una partícula indexada como zirconia tetragonal $t\text{-ZrO}_2$.

Figura 4.33 Imágenes de HRTEM de la muestra *TZ20400* mostrando una partícula indexada como anatasa (TiO_2 tetragonal).

Figura 4.34 Micrografías de MEB para la muestra *TZ10400*, calcinada a 400°C . a) Morfología del polvo fotocatalítico, b) Un acercamiento para ver la porosidad.

Figura 4.35 Micrografías de MEB para la muestra *TZ20400*.

Figura 4.36 Micrografías de MEB para la muestra *TZ30400*.

Figura 4.37 Micrografías de MEB para la muestra *ZT400*.

Figura 4.38 Imagen obtenida del MET por medio de la técnica de contraste-Z, para la muestra *TZ10400*.

Figura 4.39 Imagen obtenida del MET por medio de la técnica de contraste-Z, para la muestra *TZ10400* vista general.

Figura 4.40 Imágenes de alta resolución con desenfoque (a) subenfocada y (b) sobreenfocada mostrando la estructura mesoporosa alrededor de las nanopartículas que conforman los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (muestra *TZ20400*).

Figura 4.41 Porción de un sólido mesoestructurado, se muestra que el surfactante llena lo que por calcinación serán poros y las paredes formaran el óxido metálico [124].

Figura 4.42 Isotermas de adsorción-desorción del sistema $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

Figura 4.43 Espectro de energía dispersiva de la muestra *TZ10400*.

Figura 4.44 Distribución de los iones metálicos en la muestra *TZ10400*. a) Imagen MEB y la distribución de los metales Ti y Zr. b) Distribución del titanio en color verde, c) Distribución del circonio en color rojo.

Figura 4.45 Espectros de Infrarrojo para el sistema $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

Figura 4.46 Análisis termogravimétrico de las muestras del sistema de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

Figura 4.47 Concentración del colorante azul de metileno después de reacción.

Figura 4.48 Mecanismo de formación propuesto para los sistemas de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ macro-mesoporosos.

Lista de Tablas

Tabla 1.1 Algunas de las aplicaciones medioambientales de la fotocatalisis

Tabla 1.2 Área superficial específica de polvos de TiO_2 ofrecidos por diversos proveedores.

Tabla 3.1 Nomenclatura y condiciones de síntesis de las muestras sintetizadas a baja relación molar de hidrólisis.

Tabla 3.2 Nomenclatura y condiciones de síntesis de las muestras sintetizadas a alta relación molar de hidrólisis.

Tabla 3.3 Nomenclatura de las muestras sintetizadas utilizando Tween-20 como surfactante.

Tabla 4.1 Área superficial específica BET.

Tabla 4.2 Área superficial específica obtenida para las muestras sintetizadas por el método hidrotérmico.

Tabla 4.3 Área superficial y diámetro de poro promedio, para el sistema $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ de las muestras calcinadas a 400°C .

Tabla 4.4 Área superficial y diámetro de poro promedio, para el sistema $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ de las muestras calcinadas a 400°C .

Tabla 4.5 Vibraciones localizadas en las frecuencias de IR y el compuesto al que corresponde.

RESUMEN

En el presente proyecto se realizó la síntesis sol-gel del TiO_2 mediante dos condiciones de síntesis: la primera utilizando una relación molar de hidrólisis baja y la segunda con relación molar de hidrólisis alta y con tratamiento hidrotérmico, con la finalidad de establecer las condiciones adecuadas para la síntesis de los polvos de los sistemas mixtos TiO_2 - Al_2O_3 y TiO_2 - ZrO_2 mesoporosos. La síntesis del sistema mixto se realizó con una relación molar de hidrólisis alta, bajo un tratamiento hidrotérmico a partir de precursores orgánicos empleando el surfactante Tween-20 como agente direccionante para la formación de la mesoestructura al ser calcinado a 400°C . Con el fin de emplearlos como fotocatalizadores en la degradación del azul de metileno.

Las condiciones de síntesis del sistema mixto se establecieron después de haber probado condiciones de baja y alta relación molar de hidrólisis para el sistema simple del TiO_2 , por lo que, primeramente se presentan los resultados y discusiones del óxido simple de TiO_2 y posteriormente de los sistemas mixtos TiO_2 - Al_2O_3 y TiO_2 - ZrO_2 .

Se analizaron los resultados del óxido simple de TiO_2 por técnicas como difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), determinación de carbón total (CRT) y de área superficial específica (S_{BET}). De los cuales se pudo corroborar que los polvos se encuentran en fase anatasa. La morfología y el área superficial específica dependen fuertemente de las condiciones de hidrólisis. Obteniendo áreas de 21 a $32 \text{ m}^2/\text{g}$ y de 100 a $145 \text{ m}^2/\text{g}$ a baja relación molar de hidrólisis y alta relación molar de hidrólisis, respectivamente. De los resultados obtenidos en este estudio, se determinó la síntesis hidrotérmica a alta relación molar de hidrólisis como la ruta a seguir para la síntesis de los sistemas mixtos TiO_2 - Al_2O_3 y TiO_2 - ZrO_2 .

La serie de óxidos mixtos del sistema binario TiO_2 - Al_2O_3 mesoporoso se sintetizó con composiciones 0, 10, 20, 30 y 100 %mol de Al_2O_3 . El análisis de los óxidos mesoporosos por DRX reveló la presencia de las fases cristalinas anatasa y γ -alúmina para los óxidos puros de TiO_2 y Al_2O_3 , respectivamente. El sistema mixto presenta solamente la cristalización del TiO_2 en fase anatasa. Las observaciones por MEB de los polvos sintetizados revelaron la obtención de microestructuras macroporosas constituidas de partículas nanométricas de morfología esférica formando las paredes de la red inorgánica. Los polvos cerámicos presentan altos valores de área específica atribuidos a la incorporación de Al_2O_3 y a la obtención de mesoporosidad generada por la ruta de síntesis propuesta. La obtención de la estructura mesoporosa fue confirmada mediante la obtención de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y también fue analizada por MET, donde se pudieron observar los mesoporos del sistema mixto, así como el tamaño de partícula. Los análisis de espectroscopía por infrarrojo (IR), mostraron la eliminación del surfactante Tween-20, así como la presencia de los enlaces O-Ti-O y O-Al-O. El

análisis térmico, mostró que la alúmina se deshidroxila a más baja temperatura que los óxidos simples, y la pirólisis del surfactante ocurre en el rango de 250 a 300°C.

La síntesis del sistema $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ mesoporoso se realizó con las composiciones de 0,10, 20, 30 y 100 % mol de ZrO_2 , se presentan los resultados de caracterización mediante las mismas técnicas mencionadas para el sistema $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. El análisis de los polvos por DRX reveló la presencia de la fase tetragonal para la ZrO_2 . El sistema mixto presentó las fases anatasa y zirconia tetragonal, con baja cristalización. La morfología que se obtuvo fue con canales macroporosos formados por agregados esféricos. La mesoporosidad del sistema se corroboró por medio de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno. El área superficial específica no se ve afectada al adicionar ZrO_2 al TiO_2 estando éstas en los rangos de 130 a 180 m^2/g . Por MET, se pudieron observar las estructuras mesoporosas tipo "lombriz de tierra", de bajo ordenamiento. Por espectroscopía IR, se determinó una disminución significativa en la señal debida al Tween-20 y a los precursores orgánicos.

La mejor actividad fotocatalítica del sistema $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ lo presentó la muestra sintetizada con 10 % mol de ZrO_2 , la cual mejoró en un 50 % su actividad fotocatalítica cuando fue calcinada a 500°C.

ABSTRACT

This project was carried out to study the sol-gel synthesis of titania by two conditions: the first, using a low molar ratio of hydrolysis and the second with high hydrolysis molar ratio and hydrothermal treatment, in order to establish appropriate conditions for the synthesis of mixed mesoporous powders (mmp) $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ systems. The synthesis of mmp systems were performed with a high hydrolysis molar ratio under hydrothermal treatment from organic precursors using the surfactant Tween-20 as directing agent for the formation of the mesostructure when calcined at 400°C , to use as photocatalysts in the degradation of methylene blue.

The synthesis conditions of the mmp systems were established after testing conditions of low and high hydrolysis molar ratio of TiO_2 simple system, so that first the results and discussions of simple oxide of TiO_2 are present and later the mmp $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ systems.

The results of the simple oxide of TiO_2 by techniques such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), determination of total carbon (CRT) and specific surface area (S_{BET}) are present. These results confirmed that the phase obtained was anatase. The morphology and specific surface area depend heavily on the conditions of hydrolysis getting areas of $21\text{-}32\text{ m}^2/\text{g}$ and $100\text{ to }145\text{ m}^2/\text{g}$ at low molar ratio of hydrolysis and high hydrolysis molar ratio, respectively. From the results obtained in this study, the hydrothermal synthesis at high molar ratio of hydrolysis was determinate as the route to the synthesis of mmp $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ systems.

The series of mixed oxides from binary mesoporous $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ were synthesized with compositions 0, 10, 20, 30 and 100 mol % of Al_2O_3 . The analysis of mesoporous oxides by XRD revealed the presence of anatase crystalline phases and γ -alumina to pure oxides TiO_2 and Al_2O_3 , respectively. The mixed system shows only the anatase phase. The SEM observations of the powders synthesized revealed macroporous microstructures with constitution of nanometric particles with spherical morphology forming the walls of the inorganic network. The powders have high specific area values attributed to the incorporation of Al_2O_3 and mesoporosity obtained by the proposed synthetic route. The mesoporous structure obtained was confirmed by adsorption-desorption isotherms of nitrogen analyzed by TEM, where the mesoporous of the mixed system and the particle size were observed. The analysis by infrared spectroscopy (IR) showed the removal of the surfactant Tween-20 and O-Ti-O and O-A-OI bonding. Thermal analysis showed that the alumina dehydroxylated at lower temperature than the simple oxides and pyrolysis of the surfactant occurs in the range of $250\text{ to }300^\circ\text{C}$.

The synthesis of mesoporous ZrO_2 - TiO_2 system was done with the compositions of 0, 10, 20, 30 and 100 mol % of ZrO_2 . We show the results of characterization by the same techniques mentioned for the system TiO_2 - Al_2O_3 . The XRD analysis of the powders shows the presence of tetragonal phase for ZrO_2 . The mixed system shows the anatase and tetragonal phase of zirconia with low crystallization. The morphology obtained was macroporous channels formed by spherical aggregates. The mesoporosity of the system were confirmed through adsorption desorption isotherms of nitrogen. The specific surface area is not affected by adding TiO_2 ZrO_2 to them being in the range from 130 to 180 m^2/g . For MET, mesoporous structures were observed such as low order "earthworm". By IR spectroscopy, it was found a significant decrease in the signal due to Tween-20 and organic precursors.

The best photocatalytic activity of TiO_2 - ZrO_2 system was the sample synthesized with 10 mol % of ZrO_2 , which improved by 50 % its photocatalytic activity when it was calcined at 500 °C.

Capítulo I

Introducción

El desarrollo y la industrialización suponen un mayor uso de agua, una gran generación de residuos muchos de los cuales van a parar al agua y el uso de medios de transporte fluviales y marítimos que, en muchas ocasiones, son causa de contaminación de las mismas. Los ríos, lagos y mares recogen, desde tiempos inmemoriales, la basura y desechos producidos por la actividad humana. Pesticidas, desechos químicos, metales pesados, residuos radiactivos, etc., se encuentran, en cantidades mayores o menores, al analizar el agua de los más remotos lugares del mundo. La mayoría de cuerpos de agua están contaminados hasta el punto de hacerla peligrosa para la salud humana y dañina para la vida. Algunos ejemplos de estos contaminantes son los efluentes generados en la industria textil (colorantes) y los de la industria papelera (compuestos clorados y derivados de fenoles). La contaminación del agua puede, en definitiva, proceder de fuentes naturales o de actividades humanas. En la actualidad la más importante es la provocada por el hombre y es sin lugar a dudas, el hombre el que tiene que encontrar la solución a este problema.

El proceso de tratamiento y/o purificación de aguas mediante fotocatalisis heterogénea con TiO_2 como catalizador adquiere gran importancia ya que, la fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Por otro lado, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental; el proceso, constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible. La fotocatalisis, como cualquier otra técnica novedosa de tratamiento, es especialmente útil en aquellos casos en los que los métodos convencionales son complejos y/o costosos. Así pues, la fotocatalisis se emplea para purificación de aguas residuales y aire contaminado, oxidando sustancias orgánicas dañinas tales como: Amarillo mordante [1], Escherichia Coli [2], rodamina b [3], ácido esteárico [4], el herbicida fluoroxypyr [5], y otras. La oxidación es un tratamiento químico que se usa para degradar estas sustancias y generar otras que no sean dañinas para la salud, es decir, se disminuye su toxicidad. Los fotocatalizadores actúan en su superficie como especies altamente oxidantes por lo que pueden ser utilizados para la degradación de sustancias orgánicas contaminantes mediante la oxidación de las mismas.

Las propiedades químicas de superficie ácido-base y de reducción son unas de las más importantes en los catalizadores de óxidos metálicos [6]. El TiO_2 es el fotocatalizador que más se emplea debido a que posee un potencial de oxidación-reducción fuerte que involucra sitios ácidos y

básicos, una resistencia alta a la foto-corrosión, una estabilidad térmica alta y su carácter anfótero lo hacen un catalizador que ofrece muchas posibilidades catalíticas [7-9]. Es por ello que ha sido propuesto para diferentes aplicaciones tales como la descontaminación de aguas residuales [10], limpieza del aire y de auto-limpieza [11, 2], membranas mesoporosas y en celdas solares secas. El TiO_2 también tiene otras aplicaciones tecnológicas interesantes, en instalaciones como sensores de gases, en celdas fotovoltaicas, cristales fotónicos, pigmentos, filtros, recubrimientos y fotoconductores [11-13].

Como fotocatalizadores se han empleado varios óxidos y sulfuros como: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Sb_2O_3 , CdS , ZnS , etc. Pero generalmente, se ha obtenido el mejor rendimiento al usar TiO_2 [14]. El TiO_2 presenta una baja eficiencia, por lo cual se han venido empleando mediadores químicos para modificarle las propiedades de superficie y minimizar esta limitación. Algunas de estas modificaciones incluyen la depositación de metales nobles (Pt , Au , Ag), cationes dopantes (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{3+}), aniones (C , N , S , F) [7, 15], mezclas con otros semiconductores (CdS , ZnO , WO_3) [16] y mezclas con otros óxidos (Al_2O_3 [17], ZrO_2 [18-20], Ta_2O_5 [21]). Estas modificaciones inhiben la movilidad de los electrones en el fotocatalizador ya que disminuyen la recombinación de los pares electrón-hueco y con ello aumentan la eficiencia del proceso fotocatalítico.

El uso de óxidos como el ZrO_2 y Al_2O_3 como mediadores químicos del TiO_2 nos permite crear diferentes niveles entre la banda de valencia y la banda de conducción del TiO_2 , o crear trampas las cuales servirán para retardar y así controlar la migración de pares hueco electrón a la superficie, con lo que se dará tiempo para la migración de reactivos a la superficie y la desorción de las especies oxidadas o reducidas. Otra ventaja que ofrece la incorporación de óxidos como ZrO_2 y Al_2O_3 es que actúan como estabilizadores para la fase anatasa del TiO_2 ya que la anatasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, pero su formación es cinéticamente favorecida a bajas temperaturas (<600°C) [22]. El Al_2O_3 , en sí mismo, es ampliamente utilizado en catálisis como un soporte para metales activos, debido a su estabilidad además de que promueve las propiedades texturales para aplicaciones catalíticas [23].

En el diseño de catalizadores un aspecto importante es el de la influencia de la conformación de la textura porosa del soporte sobre la actividad y selectividad catalíticas, ya que dicha textura determina la fluidez másica por difusión de reactantes y productos durante la reacción catalítica e incluso durante la etapa misma de la conformación de la estructura porosa del catalizador, es decir, durante el proceso catalítico existe una textura óptima de los mismos catalizadores. Las propiedades texturales y las propiedades ácido-base de la titania dependen fuertemente del método de preparación, de los reactivos precursores y de la temperatura de activación [24].

Por lo anteriormente expuesto en esta tesis se sintetizarán los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ mesoporosos y se estudiará el efecto fotocatalítico en la degradación del colorante azul de metileno.

Las rutas de síntesis para óxidos mixtos, tales como; precipitación, sol-gel, hidrotérmicas, etc. tienen un pobre control sobre las propiedades morfológicas y estructurales de los catalizadores, y se obtienen áreas superficiales específicas relativamente bajas. Con el descubrimiento de la familia de materiales *M41-S* (denominado así por los científicos de Mobil) se obtuvieron las bases para el diseño nanomolecular de sistemas de óxidos mixtos [25, 26].

Algunas de las ventajas que nos ofrece la formación de materiales mesoporosos son las siguientes:

- Altas áreas superficiales específicas. (Incrementando de 20 a 50%).
- Arquitecturas definidas con poros altamente ordenados en régimen mesoscópico (diámetro de poro de 2-50 nm).
- Control de la química superficial, estados de oxidación y composición química.
- Mesoestructuras amorfas, con la posibilidad de formar microdominios cristalinos.
- Mejoramiento de los procesos de difusión gas-sólido durante la reacción fotoquímica.

Con el uso de plantillas pretendemos aumentar el área superficial del material así como distribuir homogéneamente el material, y presentar una concentración similar tanto en la superficie como en el volumen del material, y obtener una distribución uniforme de tamaño de partícula y de diámetro de poro.

Objetivos

El objetivo principal de esta investigación se enfoca en la obtención de óxidos mixtos mesoporosos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, por el método de autoensamblaje empleando un surfactante no-iónico como agente direccionante.

El método propuesto de autoensamblaje con el surfactante tween-20, nos permitirá formar mesofases, para los sistemas $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, con propiedades morfológicas, composicionales y de superficie deseables, así como áreas superficiales específicas altas para aplicaciones fotocatalíticas en el tratamiento de aguas residuales.

Objetivos Específicos

- Encontrar las condiciones óptimas de formación de óxidos mixtos mesoporosos de titania-alúmina y titania-zirconia (TiO_2 en fase anatasa), mediante autoensamblaje; empleando un surfactante neutro.
- Proponer las rutas mecanísticas para la formación de los fotocatalizadores mesoestructurados de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.
- Establecer las estrategias de síntesis para la obtención de fases mesoporosas térmicamente estables de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (con el TiO_2 en fase anatasa).
- Determinar el efecto que tiene la adición de Al_2O_3 y ZrO_2 sobre la actividad fotocatalítica.

Metas:

- Obtener óxidos mixtos de los sistemas $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ con poros entre los 2 y los 20 nm.
- Lograr que el área superficial específica del sistema $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sea de al menos $200 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que para el caso de del sistema $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ deberá ser mayor a $140 \text{ m}^2/\text{g}$.
- Asegurar la eliminación del surfactante y de los alcóxidos precursores.
- Determinar la temperatura que elimine el surfactante de los óxidos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.
- Asegurar la eliminación del surfactante y de los alcóxidos precursores.
- Degradar en un 100 % el colorante azul de metileno en un tiempo de 5 h de reacción utilizando como fotocatalizadores a los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

Hipótesis: Actualmente se diseñan materiales mesoporosos de óxidos mixtos que emplean surfactantes con al menos un extremo funcional (por ejemplo dodecilamina). El carácter funcional del surfactante provoca el colapso de la mesoestructura del material durante la calcinación, debido a la inestabilidad química de los metales en transición (por ejemplo Titanio y zirconio) con el extremo funcional de las micelas formadas por el surfactante.

Se propone el uso de surfactantes que no interactúen con los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ y que éstos tensoactivos solamente ayuden a direccionar la mesoestructura del material y eviten su colapso durante la calcinación.

Capítulo II

Revisión bibliográfica

En este capítulo se introduce al tema de semiconductores seguido de una revisión del estado del arte del fenómeno fotocatalítico, posteriormente una introducción a las propiedades físicas y químicas de los óxidos simples de TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , finalmente los sistemas de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, en cuanto a sus propiedades catalíticas. Finalmente se presenta la revisión bibliográfica con respecto a la formación de los materiales mesoestructurados; que se divide en el estudio de los detergentes, las rutas de síntesis por autoensamblaje y la teoría asociada a dicho fenómeno.

2.1 Semiconductores

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos o halogenuros) donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. La construcción de la configuración electrónica se esquematiza en la Figura 2.1. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o *gap*. Para los fines de la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan la banda de energía prohibida de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía [27]. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos. Sólo los estados superficiales con energías dentro de la banda de energía prohibida influyen sobre las propiedades eléctricas y catalíticas del material: pueden ser centros de recombinación, reduciendo el camino libre medio de electrones y huecos; pueden actuar como trampas de portadores, modificando la distribución de potencial en la superficie.

Hay tantos niveles electrónicos como átomos en la red. Para una red infinita, la diferencia entre dos estados electrónicos es prácticamente nula y la configuración electrónica se expresa como bandas a partir de la función de densidad de estados (DEE). La función DEE representa un conteo de los niveles electrónicos comprendidos en un intervalo infinitesimal de energía.

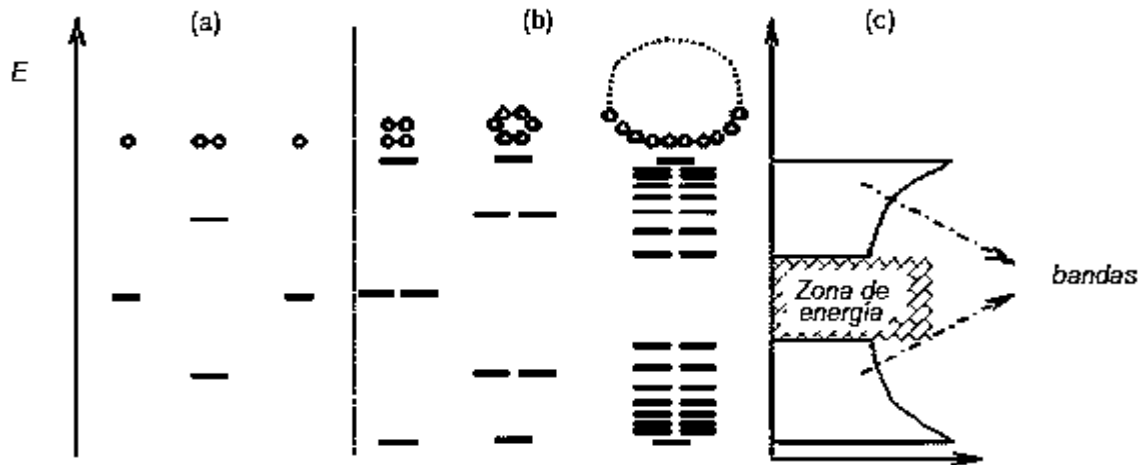


Figura 2.1 Niveles electrónicos resultante del enlace entre átomos idénticos. (a) Orbitales moleculares resultantes del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; (b) cadenas de 4,6 y N átomos. (c) es la densidad de estados de energía (DEE) para una cadena infinita de átomos [28].

La conductividad de un material está directamente relacionada con la existencia de portadores de carga. En los metales, los portadores son los electrones en la banda de conducción parcialmente llena, en los semiconductores los portadores son los electrones en la banda de conducción (ebc) y los huecos en la banda de valencia (hbv). Electrones (ebc-) y huecos (hbv+) tienen cargas opuestas y por lo tanto, son acelerados en direcciones opuestas en presencia de un campo eléctrico. Por convención, la energía de las cargas negativas (electrones) aumenta hacia arriba; consecuentemente, la energía de los huecos (cargas positivas) aumenta hacia abajo [29].

El comportamiento eléctrico del sólido cristalino está determinado por la estructura de las bandas de energía y como éstas se llenan por los electrones normalmente. En teoría de bandas los electrones del sólido rellenan progresivamente las bandas de menor a mayor energía. Las bandas internas no colaboran con el transporte de energía, pues no hay posibilidad de excitar un electrón a otro nivel vacío. La banda externa o última sí puede colaborar. Tenemos 2 casos: a) Banda externa llena; los electrones pueden ser excitados a otra banda superior, b) Banda externa no llena: Los electrones pueden ser excitados a niveles energéticos superiores (vacíos) de la misma banda o a otra banda superior necesariamente vacía. Ambos casos representan la banda de valencia de un material.

La posición de la energía de Fermi (E_F) con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los primeros, la E_F cae dentro de la banda de conducción mientras que para semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida. La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la banda de energía prohibida, E_g . Para los semiconductores E_g es suficientemente pequeño como para que sea

posible excitar (térmicamente, con luz o con descargas eléctricas) electrones de la banda de valencia a la de conducción.

Se puede modificar la conductividad eléctrica, una manera de lograr esto sería cambiando el ancho de la brecha prohibida, o al menos logrando que haya algunos estados permitidos dentro de ella. Por ejemplo al silicio, con sus cuatro electrones de valencia; de la red, cambiando un átomo de silicio por otro de arsénico, que tiene cinco electrones en su capa más externa. De estos, cuatro van a intervenir en el enlace covalente con los átomos de silicio vecinos, pero el quinto electrón queda libre y puede ser itinerante en cuanto se le suministre un poco de energía. Este electrón puede transportar carga, con la consecuente modificación en la conductividad eléctrica. Otra posibilidad es cambiar un átomo de silicio por otro con sólo tres electrones de valencia. Entonces el nuevo átomo toma un electrón de alguno de sus vecinos, generando un hueco. Si este hueco se propaga, también lo hace una carga eléctrica positiva: y así se modifica la conductividad.

Lo que se ha hecho con el cristal perfecto de silicio es agregarle un defecto, que en este caso llamamos impureza. Agregando impurezas de manera controlada del orden de 1 átomo por cada 10⁹ átomos del huésped, se introducen niveles localizados cuya energía cae dentro del *gap*, podemos generar materiales con diversas propiedades. Al semiconductor de silicio con arsénico le llamamos de tipo n, porque la conducción tiene lugar con una carga negativa, estos electrones tienen una energía E_d , próxima al fondo de la banda de conducción, al otro le llamaremos de tipo p, ya que ahora se conduce carga moviendo un hueco, que implica falta de carga negativa, estos electrones tienen una energía E_a próxima a la banda de valencia. La Figura 2.2 presenta los niveles de energía de Fermi y los niveles energéticos donde pueden caer las impurezas adicionadas a los semiconductores.

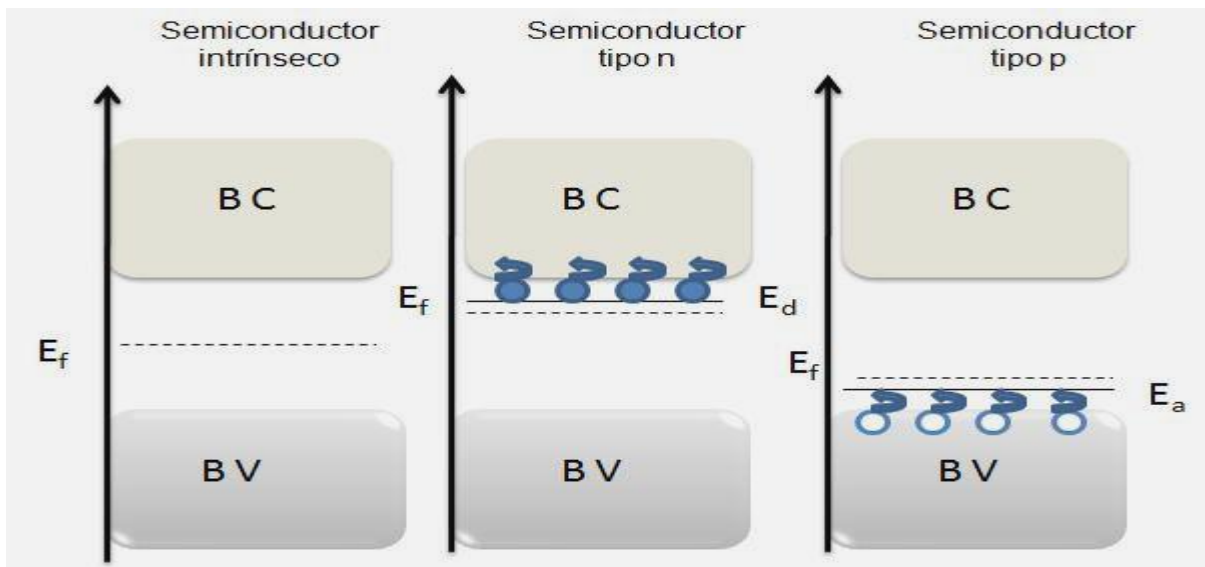


Figura 2.2 Posición del nivel de Fermi y densidad de estados ocupados para semiconductores intrínseco, tipo n y tipo p [28].

Hasta aquí se ha analizado la estructura de un cristal infinito, pero un cristal real tiene una superficie con aproximadamente 10^{15} átomos/cm². Los orbitales de estos átomos y los enlaces entre ellos y con los primeros vecinos debajo de la superficie son diferentes a los del seno del material. La sola existencia de la superficie introduce estados localizados o estados superficiales intrínsecos. Algunos de estos estados localizados tienen energías dentro de la banda prohibida, esto refleja el debilitamiento de las uniones con respecto al seno del sólido. Además, la superficie puede presentar defectos, impurezas o especies adsorbidas que también introducen estados localizados o estados superficiales extrínsecos [28].

2.2 Estado del arte de la fotocatalisis

En 1972 Fujishima y Honda lograron inducir el rompimiento de la molécula del agua en una reacción inducida por medio de luz ultravioleta usando una celda electrolítica con un fotoelectrodo de TiO₂ en combinación con un contra electrodo de platino, este hecho abrió la posibilidad de conversión de energía solar por medio de semiconductores [30]. Por otro lado, este tipo de reacciones tienen muchas aplicaciones, la mayoría de ellas enfocadas a procesos amigables con el medio ambiente, como lo es la degradación fotocatalítica de contaminantes, siendo éstos de diversos tipos, como plaguicidas, detergentes, colorantes, explosivos, metales pesados, residuos tóxicos, peligrosos y, en ocasiones, biológicos infecciosos.

La fotocatalisis heterogénea es una disciplina que incluye gran variedad de reacciones; reacciones de media o total oxidación, transferencia de hidrógeno, deposición de metales, detoxificación de agua, remoción de contaminantes gaseosos, acción bactericida, etc. Por las últimas aplicaciones mencionadas, se puede considerar como una tecnología de oxidación avanzada (TOA) para tratamientos de purificación tanto de aire como de agua [31, 32].

La fotocatalisis heterogénea puede llevarse a cabo en diferentes medios: fase gaseosa, fases orgánicas líquidas o en solución acuosa. Como en la catálisis heterogénea clásica, el número de pasos que tienen lugar en el proceso fotocatalítico se pueden describir en 5 pasos independientes [22, 33, 27]

- 1.- Transferencia de reactivos a la superficie del fotocatalizador.
- 2.- Adsorción de al menos uno de los reactantes.
- 3.- Reacción en la fase adsorbida.
- 4.- Desorción de producto(s).
- 5.- Remoción de los productos de la región de interfase.

La única diferencia en relación a la catálisis convencional es el modo en como se activa el catalizador el cual reemplaza la activación térmica por la activación fotónica. El paso 3 contiene todos los procesos fotoelectrónicos y se pueden descomponer en:

3.1 Absorción del fotón por el sólido y no por el reactante.

3.2 Creación de un par electrón-hueco el cual crea un fotoelectrón y un hueco positivo (vacancia de electrón).

3.3 Reacción de transferencia de electrones tales como porción de iones, neutralización de carga, formación de radicales y reacción en la superficie.

2.2.1 Principios de la fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis, es un proceso donde un fotón de energía $h\nu$ es absorbido por un sustrato (catalizador). La absorción de este fotón promueve la formación de estados excitados de los electrones dentro del sustrato (semiconductor), donde los electrones pasan de la banda de valencia a la banda de conducción, la promoción de electrones a niveles superiores de energía genera pares electrón-hueco. Los pares electrón-hueco migran hacia la superficie del sustrato donde oxidan y/o reducen diferentes especies, produciendo cambios químicos en estas especies. Los pares electrón-hueco deben permanecer cierto tiempo sobre la superficie del sustrato para que éstos puedan interactuar con las diferentes especies químicas y se tenga un mayor número de “eventos” que incrementen la eficiencia del proceso. Para incrementar la permanencia de los electrones y huecos en la superficie, se puede dopar el material con algún otro semiconductor. El proceso se ilustra en la Figura 2.3.

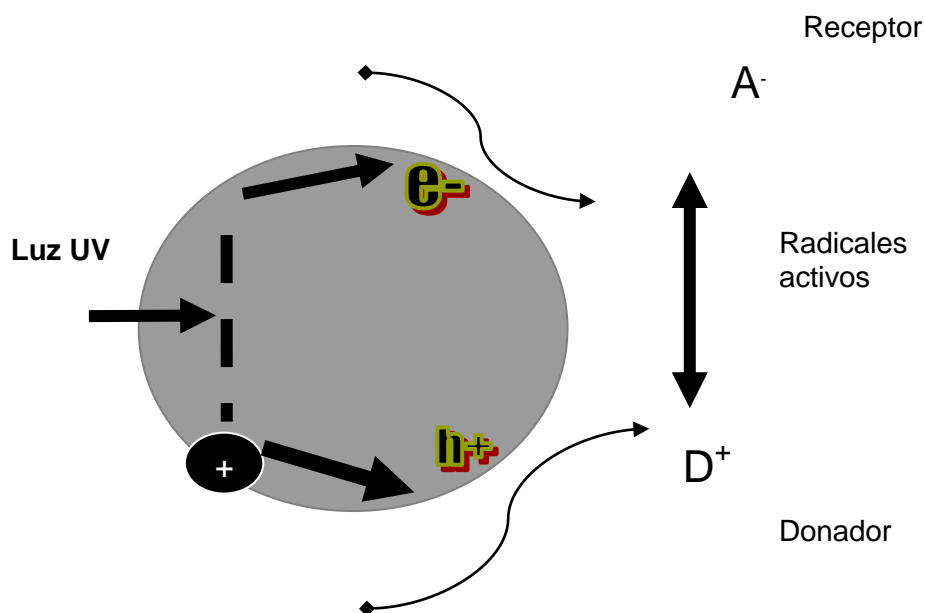


Figura 2.3 Representación gráfica del proceso fotocatalítico.

Las especies oxidantes y reductoras pueden estar en fase líquida o gas. Por otro lado, la idoneidad del sustrato para su aplicación en fotocatalisis, depende de la magnitud de su brecha de energía, así como de la naturaleza de los componentes que reaccionarán.

La energía de los fotones debe ser igual o mayor a la brecha de energía del semiconductor para que pueda promover electrones a niveles superiores de energía. La eficiencia de un proceso fotocatalítico se relaciona con el número de eventos por fotón absorbido, que es difícil de medir debido a la dispersión de la luz por la superficie del semiconductor. Cuando un catalizador semiconductor (SC) del tipo de óxidos o sulfuros es iluminado con fotones cuya energía es mayor o igual a su brecha de energía ($h\nu \geq E_G$) ocurre la adsorción de este fotón y consecuentemente la creación de un par electrón-hueco.

Por definición, el rendimiento cuántico es igual a la relación de velocidad de las moléculas convertidas por segundo con respecto al flujo incidente de energía eficiente en fotones por segundo. La actividad catalítica del rendimiento cuántico se puede reducir por la recombinación de los pares electrón-hueco generados y descritos en la Figura 2.4 y que tienen lugar hasta que la energía fotoelectrónica se degrada a calor [22, 30], unos se recombinan en el seno del material y otros llegarán a la superficie y es ahí donde servirán como centros activos para que se lleve a cabo el proceso fotocatalítico (Fig.2.4).

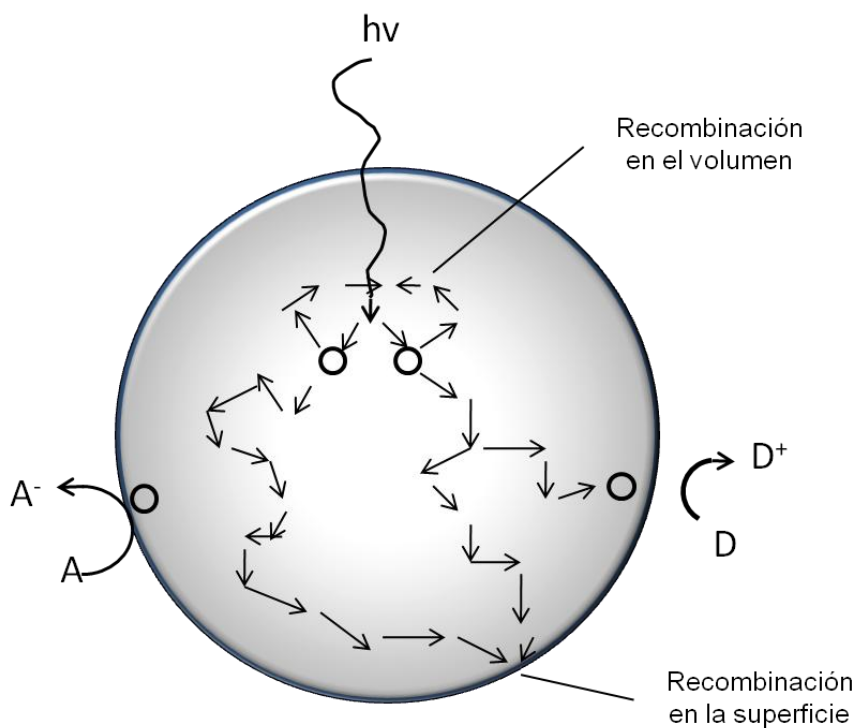


Figura 2.4 Trayectoria de los electrones y de los huecos en una partícula esférica de TiO_2 en presencia de moléculas de un receptor (A) y un donador (D) [22].

2.2.2 Influencia de los parámetros físicos que gobiernan la cinética de la fotocatalisis

Efecto de la masa del catalizador (m)

La masa (m) del catalizador afecta directamente la velocidad de la reacción, en sistemas estáticos o en fotorreactores de fluido dinámico. Sin embargo, por arriba de cierto valor de m , la velocidad de reacción comienza a ser constante y se vuelve independiente de m . Este límite depende de la geometría y de las condiciones del fotorreactor. Este límite corresponde también a la máxima cantidad de TiO_2 en la cual todas las partículas están totalmente iluminadas. Para aplicaciones, la cantidad óptima de fotocatalizador ha sido elegida en base a (1) eliminar el exceso de catalizador, (2) asegurar la eficiencia de los fotones logrando una total absorción. Los límites están entre los 0.2 y 2.5 g/l de titanio en fotorreactores tipo batch [22].

Efecto de la longitud de onda (λ)

Las variaciones en la velocidad de reacción como una función de la longitud de onda según el espectro de absorción del catalizador, muestran un escalón que corresponde a la energía de la banda prohibida. Para la TiO_2 con una energía de banda $E_g = 3.2$ eV, se requiere una $\lambda \leq 400$ nm que corresponde a la región UV. Como el espectro solar contiene un 3-5% de energía ultra violeta (UV), la fotocatalisis puede ser activada por energía solar.

Efecto del pH

Normalmente, el proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido ($3 \leq \text{pH} \leq 5$). El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y la forma química del compuesto a degradar, ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador. El TiO_2 es anfótero, con un punto isoeléctrico variable según el método de síntesis. Por ejemplo, el P25 Degussa (70% anatasa; 30% rutilo) posee un valor de punto isoeléctrico alrededor de pH 6,5 mientras que la TiO_2 de Sigma o Janssen (>99% anatasa) tienen el punto isoeléctrico de $\text{pH}_{\text{pie}} \approx 2$. El control del valor $\text{pH} - \text{pH}_{\text{pie}}$ es de mucha importancia para lograr resultados reproducibles y optimizados.

Efecto de la temperatura

Debido a la activación fotónica, los sistemas fotocatalíticos no requieren calentarse y operan a temperatura ambiente. La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, aún en ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar. Sin embargo, debemos señalar que la temperatura óptima se encuentra en el rango de los 20 a 80°C. Es por ello que en los dispositivos que emplean la luz solar se tiene integrado un sistema de enfriamiento en vez de uno de calentamiento.

Efecto del oxígeno

El oxígeno es el oxidante más empleado, ya que es el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. Se ha comprobado que cuando no hay oxígeno disuelto en el agua y no existe ninguna otra especie oxidante, el proceso fotocatalítico se detiene totalmente [8]. Después del oxígeno, el peróxido de hidrógeno es el agente oxidante más extensamente estudiado. En la gran mayoría de los casos, la velocidad del proceso aumenta de acuerdo con la siguiente secuencia: $O_2 < H_2O_2 < (H_2O_2 + O_2)$. En el caso de la degradación de pentaclorofenol por O_2 y por mezclas $H_2O_2 + O_2$, el papel del H_2O_2 es múltiple; en el proceso de fotocatalisis heterogénea es capaz de reaccionar tanto con huecos como con electrones, y generar en ambos procesos radicales $\cdot OH^-$ además, es capaz de oxidar directamente algunos de los intermediarios, generando en el proceso radicales $\cdot OH^-$ adicionales. El peróxido de hidrógeno se usa en los procesos de fotooxidación homogénea, con radiación UV de longitud de onda entre 290 y 320 nm.

2.2.3 Mecanismo de foto-reacción propuesto para la TiO_2

Existen muchos modelos que tratan de explicar cómo se lleva a cabo la fotocatalisis en la titania, los sitios activos responsables de la desmineralización y la regeneración del catalizador [2, 35, 36], de los cuales se presenta el siguiente mecanismo secuencial de reacción:

1. $TiO_2 + h\nu \rightarrow e^-CB + h^+VB$
2. $O_2 (ads) + 2e^-CB \rightarrow O^{2-}$
3. $(H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-) (ads) + h^+VB \rightarrow H^+ + \cdot OH$
4. $2O^{2-} + H^+ \rightarrow HO_2^-$
5. $2HO_2^- \rightarrow H_2O_2 + O_2$
6. $H_2O_2 + e^- \rightarrow \cdot OH + OH^-$
7. $R (ads) + \cdot OH + R'(ads) + O^{2-} \rightarrow \text{Productos degradados}$

La formación del radical hidroxilo por transferencia de electrones desde el agua es catalizada por la titania foto-excitada. Los iones Ti^{3+} son re-oxidados para regresar a iones Ti^{4+} y volver a comenzar el ciclo, de acuerdo a las siguientes reacciones:

1. $H_2O \xrightarrow{h\nu} TiO_2 \rightarrow H^+ + e^- (aqu) + OH^\circ$
2. $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$
3. $Ti^{3+} + O_2 \rightarrow Ti^{4+}$

2.2.4 Aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea.

La fotocatalisis inducida por la energía solar, es un proceso eficiente de actualidad, el cual hace el trabajo de auto-limpieza en vidrios. Estos vidrios auto-limpiables se elaboran con un recubrimiento invisible de titania, que en presencia de la humedad, el oxígeno ambiental y la luz ultra violeta emitida

por el sol posibilita la descomposición de grasas y compuestos orgánicos, y mantienen los vidrios con su transparencia inicial [22, 37].

Existen varios ejemplos de aplicaciones de la fotocatalisis medioambiental los cuales son ya o están cerca de la etapa de implementación o comercialización. Algunas de las aplicaciones de esta tecnología se muestran en la tabla 1.1.

Tabla 2.1 Algunas de las aplicaciones medioambientales de la fotocatalisis [37].

Propiedad	Categoría	Aplicación
Auto-limpieza	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Materiales para residencias y edificios de oficinas ▪ Lámparas interiores y exteriores, y sistemas relacionados ▪ Materiales para carreteras ▪ Otros 	<p>Letreros, accesorios de cocinas y baños, hornos de interior, superficies plásticas, canales de aluminio, cortinas y edificios de piedra, persianas.</p> <p>Lámparas interiores cubiertas de papel translúcido, recubrimientos para lámparas fluorescentes y las lámparas cubiertas de vidrio para túneles en carreteras.</p> <p>Paredes de túneles, paredes anti-ecos, señales para el tráfico y reflectores.</p> <p>Materiales para dentadura, ropa de hospital (uniformes) y recubrimientos en spray para autos.</p>
Limpieza del aire	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Limpiadores de aire interiores ▪ Purificadores de aire externos 	<p>Limpiador de aire en cuartos, acondicionadores de aire con equipo de fotocatalisis y limpiadores de aire en fábricas.</p> <p>Concreto para carreteras, caminos y senderos, pared de túneles, pared anti-ecos y pared de edificios.</p>
Purificación del agua	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Agua para beber ▪ Otros 	<p>Agua de río, agua subterránea, lagos y tanques de almacenamiento de agua.</p> <p>Agua de drenaje y aguas residuales de industrias.</p>
Actividad antitumores	Terapia contra el cáncer	Instrumentos para endoscopía.
Auto-esterilizado	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Hospital ▪ Otros 	<p>Letreros para cubrir el piso y paredes de los quirófanos, plásticos usados para catéteres, uniformes y ropa para los enfermos.</p> <p>Salas de espera, baños y criaderos de ratas.</p>

Eliminación de iones metálicos

Si bien hasta ahora nos hemos centrado en la oxidación de materia orgánica, la fotocatalisis en esencia es una forma de acelerar una reacción redox, entre un oxidante y un reductor. Es posible también reducir iones metálicos tóxicos, llevándolos en algunos casos al estado metálico, lo que facilita su remoción de la solución acuosa. Es más, es posible acoplar la reducción de iones metálicos

con la oxidación de contaminantes orgánicos, para la remoción simultánea de ambos. En general, cuanto más alta es la concentración de compuestos orgánicos, más rápida es la velocidad de reducción de metales y un aumento en la concentración de metales aumenta la velocidad de oxidación de los orgánicos [38]. La factibilidad de la remoción fotocatalítica de metales depende del potencial de reducción estándar del par Mn^+/M^0 . Así, por ejemplo, se puede remover Ag, Cr, Hg y Pt, pero no Cd^{2+} , Cu^{2+} , y Ni^{2+} . El requisito de factibilidad está también vinculado con un aumento de la insolubilidad al reducirse; no es realmente imprescindible llegar al estado metálico. Un ejemplo de oxidación metálica es la coloración del suelo, por ejemplo, en el Sahara, las montañas son café oscuro, y la arena de la playa es amarilla. Algunas rocas planas de gran tamaño que se han encontrado en la superficie terrestre, en las que las caras expuestas al sol tienen un color café oscuro, sin embargo, la cara de abajo, en contacto con la tierra, tiene una tonalidad amarilla. Por medio del estudio EDX se encontró que la tonalidad café oscuro se debe a óxidos de manganeso donde iones de titanio fueron encontrados siempre en presencia de MnO_x . Por lo que la oxidación de iones Mn^{2+} por trazas de titanio sería posible debido a una reacción de oxidación por el proceso fotocatalítico [22].

2.3 Propiedades físicas y químicas del TiO_2

Las materias primas para la producción de TiO_2 son ilmenita, rutilo, rutilo sintético, leucóxeno y anatasa natural. La ilmenita posee un 43-61 % de TiO_2 y entre 34 y 49% de óxido de hierro. Se encuentra en depósitos naturales primarios situados en Noruega, Rusia, Finlandia, Canadá y EE.UU. También se encuentran arenas de fácil procesamiento en Sudáfrica, Australia, India, Brasil, Malasia y Egipto. El rutilo se extrae de arenas de río, que poseen entre 90 y 98 % de rutilo, junto con Fe, Zr, V, Cr, Al, Si y Mg. El principal productor es Australia. El rutilo sintético se obtiene de la ilmenita, extrayendo el hierro y conservando la forma de la partícula.

2.3.1 Estructura cristalina del TiO_2

Las dos estructuras del TiO_2 son rutilo y anatasa, ambas son utilizadas en catálisis. Ambas estructuras se pueden describir en términos de cadenas octahedrales de TiO_6 . Estas estructuras difieren entre sí por la distorsión de cada octaedro y el patrón de ensamblaje de las cadenas octahedrales. El octaedro en el rutilo es irregular mostrando una ligera distorsión ortorrómbica. El octaedro en la anatasa está significativamente distorsionado por lo que tiene una menor simetría que la ortorrómbica. La distancia entre Ti-Ti en la anatasa es de 3.79-3.04 Å vs. 3.57 y 2.96 Å del rutilo. Mientras que la distancia entre Ti-O es más larga que en el rutilo (1.963-1.980 Å en anatasa vs. 1.949-1.980 Å en el rutilo) [30].

La Figura 2.5 realizada por medio del programa *Carine versión 3.1*, muestra las estructuras cristalinas de la anatasa (a) y del rutilo (b), que contienen átomos de titanio hexacoordinados y átomos de oxígeno tricoordinados. El clivaje de un cristal expone superficies en las que los números de

coordinación están disminuidos. Estas diferencias estructurales en la red causan diferentes densidades de masa y de estructura de bandas electrónicas entre las dos fases del TiO_2 .

2.3.2 Propiedades catalíticas del TiO_2

Además de ser uno de los fotocatalizadores más ampliamente utilizados, el TiO_2 es ampliamente utilizado como soporte catalítico de Pd, Pt y Mo, debido a que existe una gran atracción entre el óxido y estos metales. Así por ejemplo al ser empleado, soportando Mo, en la reducción de N_2O con H_2 mostró una conversión del 100%, cuando contenía una cantidad considerable de iones sulfatos [39].

En general la TiO_2 se clasifica dentro de los óxidos metálicos débiles, se dice que presenta sitios ácidos tipo Brønsted cuando se calcina a bajas temperaturas y tipo Lewis cuando se calcina a altas temperaturas. Sin embargo, es importante señalar que presenta súper acidez cuando se le agregan la cantidad apropiada de iones sulfato. Existe controversia sobre el carácter ácido-base de la TiO_2 . Podemos decir que el carácter dependerá básicamente de las condiciones de síntesis, de los precursores y de la temperatura de activación.

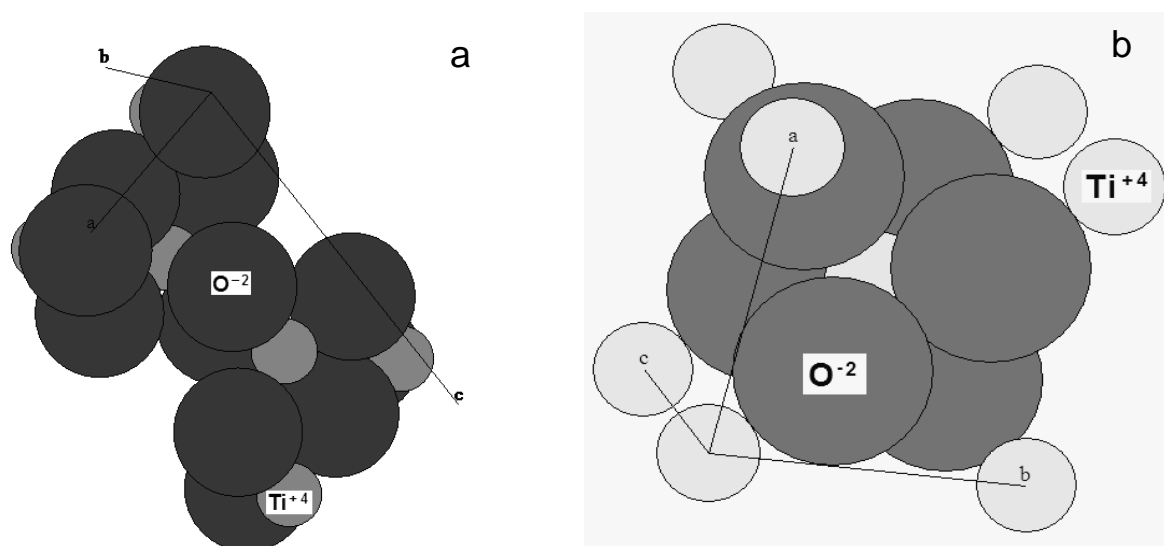


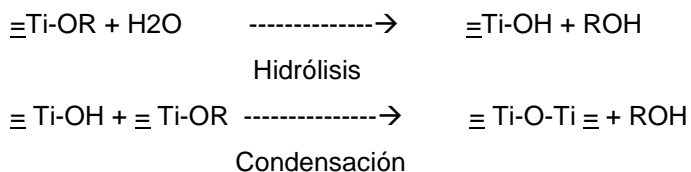
Figura 2.5 Estructura cristalina de la; a) anatasa, b) rutilo.

2.3.3 Métodos de síntesis para la obtención de TiO_2

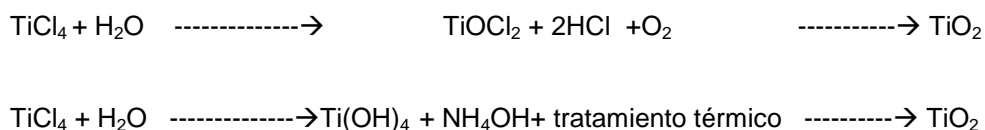
Los métodos empleados van desde la oxidación del titanio [13], deposición electroforética de sol-gel [40], por métodos hidrotérmicos [41], secado por aspersion [42], por deposición atómica en un reactor fluidizado (ALD) [43], Fibras de titanio por fusión [34], etc. De acuerdo con los precursores utilizados la síntesis del TiO_2 se clasifica en dos rutas principales: La hidrólisis de alcóxidos de titanio mediante el método sol-gel o también conocida como ruta orgánica, y la hidrólisis térmica de haluros de titanio

(generalmente, tetracloruro de titanio) o sulfato de titanilo o ruta inorgánica. A continuación se se muestran las reacciones para las rutas orgánica e inorgánica:

a)



b)



En ambas rutas las partículas primarias de los hidróxidos de titania, se agregan y forman partículas mayores según Vorkapic y colaboradores [44]. La agregación de estas partículas puede evitarse manteniendo condiciones ácidas o básicas que garanticen altas cargas superficiales en las partículas, en esas condiciones se consigue incluso la desagregación de los flóculos formados inicialmente (peptización). El tamaño y la densidad de las partículas obtenidas están estrechamente relacionados con la concentración de ácido (o base) y la temperatura a la que transcurre el proceso. Por evaporación o desestabilización, pueden producir geles que, a su vez, se transforman en xerogeles por deshidratación. Para obtener polvos, los xerogeles deben molerse adecuadamente y luego tratarse térmicamente. En el tratamiento térmico se eliminan el exceso de alcohol y ácido (o base) y se completa la cristalización. Recientemente, llevando a cabo la peptización en autoclaves a presión, se obtuvieron partículas cristalinas desagregadas [1].

Los procesos hidrotérmicos tienen varias ventajas: las especies precursoras son baratas, y el producto cristalino puede ser obtenido a temperaturas relativamente bajas usando agua como solvente. Esto puede ser considerado como un procedimiento económicamente factible debido a la operación de un sistema cerrado y a las bajas temperaturas utilizadas [45].

Existen diversos proveedores que ofrecen TiO_2 particulado; la Tabla 2.2 presenta el área superficial de acuerdo con el proveedor [46]. Todos ellos han sido usados en pruebas fotocatalíticas, con resultados variables. El TiO_2 de la marca Degussa llamado P-25, es el que ha encontrado un uso más extendido en fotocatalisis; puede advertirse que este material está constituido por partículas muy pequeñas, pero que la tendencia a la agregación de las mismas es elevada.

Tabla 2.2 Área superficial específica de polvos de TiO₂ ofrecidos por diversos proveedores.

Proveedor	Aldrich	Merck	Fisher	Fluka	Degussa	Hombikat
S _{BET} (m ² g ⁻¹)	9.6	10	8.8	9.2	48	352

2.4 Propiedades físicas y químicas del Al₂O₃

Óxido de aluminio o alúmina (Al₂O₃), este óxido se encuentra en la naturaleza en los minerales corindón y en la bauxita. Es el único óxido formado por el metal. El óxido de aluminio fundido y vuelto a cristalizar es idéntico en sus propiedades químicas y físicas al corindón natural. A temperatura ambiente el óxido de aluminio es insoluble en todos los reactivos químicos comunes. Debido a su alto punto de fusión, ligeramente mayor a 2000°C, se utiliza como material refractario.

El Al₂O₃ se usa como sustrato para películas delgadas en circuitos microelectrónicos, debido a sus propiedades mecánicas y aislante dieléctrico, además de que es químicamente inerte [47].

2.4.1 Series de transformaciones térmicas de los hidróxidos de aluminio

Las estructuras metaestables de la alúmina se pueden clasificar en dos grandes categorías: de acuerdo al arreglo de los oxígenos (aniones); cúbica centrada en las caras (fcc) y o hexagonal compacta (hcp). De las estructuras de Al₂O₃, basadas en un arreglo hcp de los aniones de oxígeno incluyen las γ , η (cúbicas), θ (monoclínica), y δ (tetragonal u ortorrómbica). Las estructuras de alúmina basadas en un empaquetamiento hexagonal compacto son representadas por las fases α (trigonal), κ (ortorrómbica), y χ (hexagonal). En la Figura 2.6, se representa cada fase precursora del dióxido de aluminio; gibbsita, bohemita, bayerita, diasporo, etc., y que al ser calentada (activada) gradualmente se transforma en una serie de fases intermedias meta-estables o de transición y hasta que se alcanzan temperaturas elevadas de 1000-1200°C, se obtiene la α -Al₂O₃.

Las diferencias en las secuencias de transformaciones de fases dependen de la estructura de los precursores del Al₂O₃. Los rangos de temperatura de estabilización, dados en las diferentes etapas de transición son aproximados y dependen, entre otras cosas, del grado de cristalinidad, la presencia de impurezas en los materiales precursores, y la historia térmica siguiente. Todas estas fases de alúmina son reproducibles y estables a temperatura ambiente, pero la secuencia de transformaciones de fase son irreversibles.

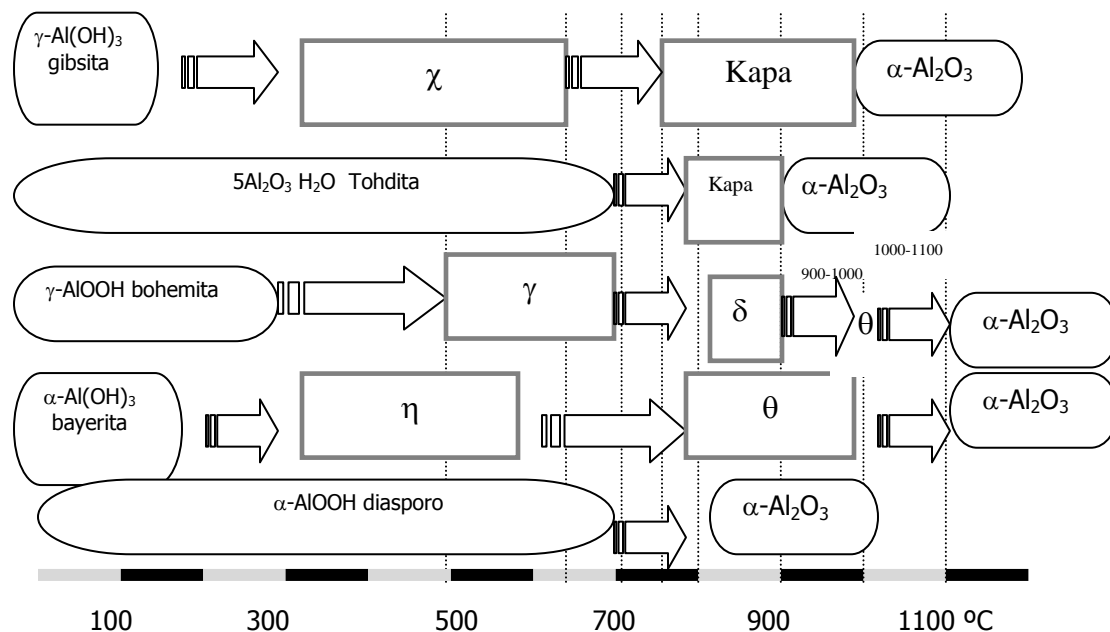


Figura 2.6 Secuencia de las transformaciones de los hidróxidos de aluminio.

2.4.2 Propiedades catalíticas de la Al_2O_3

El Al_2O_3 es un catalizador ampliamente utilizado aprovechando su gran área superficial, su actividad catalítica en diferentes reacciones y sus excelentes propiedades como soporte, relacionadas con su área superficial y porosidad, además de ser razonablemente estable y económico [48]. Es bien conocido que la Al_2O_3 tiene sitios ácidos intrínsecos en su superficie, esto ha sido validado en la reacción de deshidratación de alcoholes. Por otro lado, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es la fase catalítica más utilizada comercialmente en la reacción de Claus, teniendo en cuenta que la alúmina puede quimisorber el H_2S . Así mismo, la superficie de la alúmina activada con tratamiento térmico a 670 °K, usualmente la γ y la $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ poseen tanto sitios ácidos como básicos. Su presencia ha sido demostrada por la fuerte adsorción de moléculas ácidas y básicas. Las reacciones en las que la alúmina es activa son: disociación del enlace H-H, conversión e intercambio $\text{H}_2\text{-D}_2$, reacciones de isomerización, reacciones de deshidratación de alcoholes, deaminación, etc. [49].

2.5 Propiedades físicas y químicas del ZrO_2

El dióxido de circonio, ZrO_2 , se encuentra en el mineral Baddeleyita, que también se conoce como Brezelite o Caldasite y se encuentra en la naturaleza contaminado con algo de zircón, sílice, óxidos de hierro, aluminio y titanio. El principal óxido de circonio es la zirconia (ZrO_2). En el

diagrama de fases circonio-oxígeno se encuentra que el oxígeno disuelto en el metal (especie alfa) forma soluciones sólidas. Presenta un punto de fusión alto, alto índice de refractariedad, baja conductividad térmica, dureza y propiedades como protector para corrosión. Tiene un amplio rango de aplicaciones industriales, por ejemplo, como capa térmica, o película óptica para absorber radiaciones nocivas del espectro UV, o como un importante componente en sensores de oxígeno, convertidor catalítico o pasivador de superficies [50].

2.5.1 Cristalografía y transformaciones de fase de la ZrO_2 .

El ZrO_2 puro tiene una estructura de fluorita distorsionada. La celda unitaria de la fluorita muestra un empaquetamiento cúbico centrado (fcc) en las caras, donde se encuentran los cationes. El ZrO_2 presenta el fenómeno del polimorfismo. Las formas polimórficas del ZrO_2 son: la monoclinica, la tetragonal y la cúbica, y también se reporta la existencia de una fase ortorrómbica a una presión muy elevada. La Figura 2.7 muestra los polimorfismos del ZrO_2 .

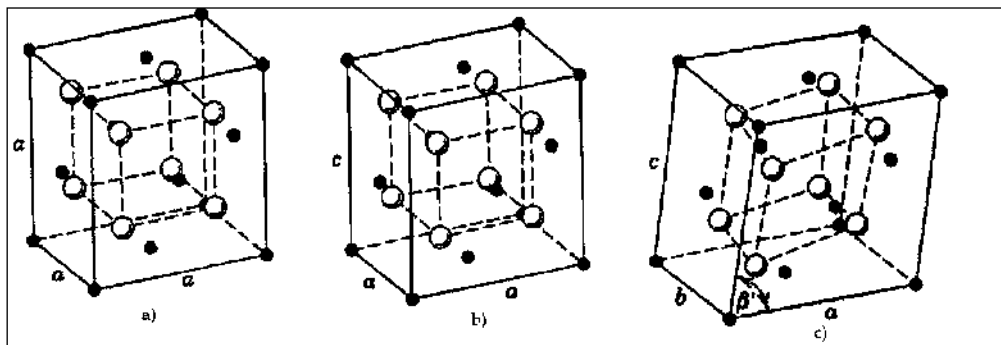
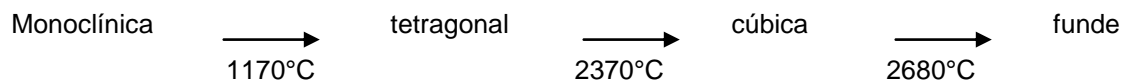


Figura 2.7 Polimorfos del ZrO_2 : a) fase cúbica, b) fase tetragonal ($c/a \sim 1.02$), c) fase monoclinica [51].

2.5.2 Transformaciones de fase del ZrO_2

Dependiendo de la temperatura, la ZrO_2 aparece en tres diferentes fases polimórficas: monoclinica, tetragonal y cúbica. A temperatura ambiente (RT), la zirconia pura es monoclinica ($m-ZrO_2$), con una estructura tipo fluorita (CaF_2) distorsionada, con el átomo de Zr en coordinación de 7. A altas temperaturas, ocurren las siguientes transformaciones polimórficas:



En las fases de alta temperatura el átomo de Zr tiene un número de coordinación de 8, y en su forma tetragonal, el oxígeno está desplazado de su posición ideal. Debido a su alto punto de fusión el ZrO_2 es un material refractario. Sin embargo, el volumen de expansión desde la monoclinica a la tetragonal la hace inestable térmicamente al estar siendo sinterizada [52].

Por otro lado, un gran número de autores han reportado que si se parte de soles o geles de circonia obtenidos por síntesis química, a temperatura ambiente aparece la fase tetragonal en vez de la monoclinica [53,54]. En los años treinta Clark y Reynolds [55] detectaron circonia tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$) a bajas temperaturas como producto de la descomposición térmica de sales de óxido de circonio. Los mismos autores observaron la presencia de $t\text{-ZrO}_2$ como producto de cristalización de hidruros de circonia obtenida después de calcinar a 500°C.

La razón para la formación de esta fase de alta temperatura a temperatura ambiente aún es tema de controversia. Hay muchos modelos propuestos que explican las bases para la estabilización de la $t\text{-ZrO}_2$, algunos de ellos son:

- Influencia de impurezas por aniones
- Influencia del tamaño de partícula (energía de superficie)
- Influencia de los esfuerzos en la red
- Estructuras similares entre el precursor y la $t\text{-ZrO}_2$
- Influencia de defectos de red (vacancias de oxígeno)
- Influencia del vapor de agua

2.5.3 Propiedades catalíticas del ZrO_2

Posee propiedades químicas como acidez y basicidad, las cuales la hacen importante para varios sistemas catalíticos, tales como óxido-reducción [56]. A continuación se presentan algunos ejemplos, el cobre soportado en ZrO_2 es activo y selectivo para la síntesis de metanol [57] y en la hidrogenación del CO y del CO_2 para obtener hidrocarburos. También la ZrO_2 soportando Mo muestra un incremento en la actividad de hidrodesulfuración, si lo comparamos con un sistema convencional de Mo soportado en alúmina. Así mismo, se ha demostrado que la ZrO_2 sulfatada es un excelente catalizador de carácter ácido, y gracias a esto puede desempeñar un papel importante en las reacciones de cracking y de isomerización. Una reacción muy estudiada ha sido la isomerización del n-butano, pero en este caso con la ZrO_2 sulfatada y se ha encontrado que ésta tiene un carácter súper ácido con valores de $\text{pK}_a = 10^{14}$, lo que hace posible que las reacciones de isomerización de alcanos e hidrocarburos se lleven a cabo a temperaturas de reacción más bajas, y la mayor desventaja consiste en la rápida desactivación del ZrO_2 a altas temperaturas y bajo una atmósfera reductora ya que se permite la formación de SO_x y H_2S . Se han realizado esfuerzos para mejorar la actividad catalítica y la estabilidad de la circonia sulfatada agregando metales de transición como el Mn, Fe, Cr y con metales nobles como el Pt. Así mismo otros autores han sugerido que los óxidos mixtos tienen una mayor estabilidad que los óxidos puros [58].

2.5.4 Métodos de síntesis para la obtención del ZrO_2

Se conoce muy bien que la mayoría de los elementos de transición se hidrolizan espontáneamente y, que los productos de la hidrólisis pueden polimerizarse por control del pH de la solución. La constante del producto de solubilidad de $Zr(OH)_4$ es cerca de 10^{-56} , así que es fácil precipitar el hidróxido de circonio incluso a pH bajo obteniendo la polimerización y la formación del gel. Sin embargo, la precipitación de hidróxido de circonio no es deseable. Experimentalmente, esta hidrólisis tan rápida se puede ver inmediatamente después de iniciar la adición de agua al alcóxido de ZrO_2 . Una vez conocida la teoría del proceso sol-gel se han preparado aerogeles, sonogeles [59] o coloides [60] de ZrO_2 , debido a su gran importancia en aplicaciones como fotocatalisis, y en catálisis redox y ácida. La zirconia porosa con altas áreas por arriba de los $500^\circ C$ se puede preparar por métodos químicos como secado supercrítico de los geles de ZrO_2 , sin embargo, a medida que se incrementa la temperatura esta área se va perdiendo, especialmente a temperaturas mayores a los $400^\circ C$. Esta pérdida en área se asocia con la transformación cristalina generando fases densas. La baja estabilidad térmica de la zirconia pura se puede mejorar introduciendo dopantes como fosfatos, sulfonatos [61] e Itria [62].

Ha habido gran interés por preparar ZrO_2 mesoporosa con altas áreas superficiales, y uno de los métodos es por medio del uso de surfactantes como templantes, sin embargo, el éxito no ha sido tan favorable como para la SiO_2 , ya que no ha sido posible la remoción del surfactante sin colapsar la estructura, obteniéndose estructuras porosas de bajo ordenamiento. Que se cree es debido a las reacciones óxido-reducción características de los metales de transición [61, 63].

2.6 Óxidos mixtos del sistema $TiO_2-Al_2O_3$

El sistema mixto $TiO_2-Al_2O_3$ es ampliamente utilizado como un soporte catalítico, alta área superficial y una distribución de poro y tamaño de partícula angosta si es preparado bajo las condiciones adecuadas por el método sol-gel [64]. El TiO_2 presenta actividad catalítica similar a la de la alúmina, por ejemplo el TiO_2 se usa en el proceso Clauss al igual que la Al_2O_3 (en la primera parte del proceso a alta temperatura) [65], sin embargo tiene una baja área superficial y baja estabilidad térmica, lo cual limita su aplicación práctica.

Las ventajas del sistema mixto, en relación a la fase de TiO_2 pura, se describen a continuación:

- a) Los óxidos mixtos presentan una alta área específica y porosidad mayor en relación a la TiO_2 pura, es decir, la incorporación de la Al_2O_3 hace el papel de promotor textural [17, 64, 66].
- b) Como estabilizador de fase: Para evitar la transformación de anatasa rutilo [42] o para preparar titanatos de Al_2O_3 a baja temperatura, lo cual fue posible debido al tamaño de grano, mismo que evitó la formación de micro grietas [67].

c) utilizándola como barrera protectora, se agrega la Al_2O_3 en forma de películas para evitar el daño a seres vivos [43] o como barrera térmica [68] debido a sus propiedades de baja conductividad térmica.

2.7 Óxidos mixtos del sistema $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

El sistema mixto titania-zirconia al ser preparado en relación 1:1 produce sistemas con alta estabilidad térmica y una acidez intermedia comparada con la de los óxidos simples. La titania y la zirconia han mostrado una fuerte interacción, así lo describen Galindo y col. [69], quienes observaron que esto genera una gran cantidad de sitios ácidos de Brönsted. La Titania y la zirconia presentan propiedades superácidas que se atribuyen a la generación de sitios ácidos de Brönsted. Las propiedades de óxido-reducción y ácido-base son las propiedades de superficie más importantes de los óxidos catalíticos [7]. Estas propiedades químicas, tan similares, que presentan la titania y la zirconia se deben a que ambos son metales en transición. Tienen electronegatividad y radio atómico similares de Ti^{4+} (1.54, 0.061 nm) o Zr^{4+} (1.4, 0.084 nm) [70], por lo que la presencia de un 10 % de ZrO_2 en la titania puede ser aceptado en la red de la titania, afectando positivamente sus propiedades electrónicas. Tanto la TiO_2 como la ZrO_2 han sido empleados como fotocatalizadores, sin embargo, se ha encontrado que el sistema mixto presenta una actividad significativamente más alta que cualquiera de estos óxidos simples [71, 72].

2.8 Materiales mesoporosos

En esta parte del capítulo se presentan primeramente el estudio de los agentes direccionantes, surfactantes y/o templantes, para proseguir con los mecanismos formadores de materiales mesoestructurados tipo MCM-41 y finalmente se presentan los mecanismos de formación reportados para la síntesis de materiales mesoestructurados de TiO_2 .

2.8.1 Producción de materiales cerámicos porosos.

Una de las primeras rutas de procesamiento propuestas para la fabricación de materiales con porosidad altamente controlada es la del uso de templantes y surge en el campo de la biología en la década de 1940, cuando Pauling y Campbell [73] plantean la preparación de anticuerpos artificiales utilizando antígenos como agentes templantes. Tiempo después, en el año de 1949, Dickey [74] logró sintetizar por la técnica sol-gel, una membrana de sílice con características de alta selectividad, utilizando anaranjado de metilo como templante; Dickey menciona el control en la morfología y tamaño de poro por la técnica que en su publicación nombró como "*molecular templating*". Es por ello que, cuando se refiere a un agente formador de poro, se usa el término **templante** haciendo alusión al término en inglés *template* [75]. En términos generales, un agente templante puede definirse como una estructura central en torno a la que, se formará una segunda estructura que se consolida

formando una matriz, de manera que al remover dicho templante ya sea por calcinación o por el uso de un disolvente se creará una cavidad con la configuración que el templante imprimió [76]. En base a lo anterior, se puede establecer que el tamaño de poro obtenido está en función de tamaño del templante sin embargo esto no es así ya que existe un encogimiento debido a la calcinación generando poros de menor tamaño. En 1992, científicos de Mobil Oil Research and Developed anunciaron la síntesis de una familia de materiales mesoporosos denominada como M41S usando surfactantes catiónicos para ensamblar silica aniónica [77-79]. Los materiales que componen la familia MCM-41 (Mobil Composition of Matter) son tres: (p6mm 2D fase hexagonal), MCM-48 (1a3d fase cúbica) y MCM-50 (fase laminar), las áreas superficiales obtenidas son extremadamente altas (>1000 m²/g) y el tamaño de poro preciso son algunas de las muchas cualidades que han despertado el interés por este tipo de materiales [80]. La fase orgánica que se utiliza en la síntesis de materiales mesoestructurados son macromoléculas tipo antipáticas, entre las cuales se encuentran los surfactantes. La utilidad de éstos (en particular MCM-41 y MCM-48) se manifiesta en sus mesoestructuras que brindan un acceso molecular de largo alcance a las cavidades y superficies internas, por ello se consideran excelentes catalizadores y con gran capacidad de adsorción. Una vez descubierto el material MCM-41 los científicos se enfocaron en el estudio de los principales temas que son: 1) Caracterización; 2) mecanismos de formación; 3) la síntesis de nuevos materiales tipo MCM-41; 4) Control de la morfología; y 5) las aplicaciones tecnológicas.

El material compuesto cerámico/templante puede prepararse por diferentes métodos: a) por prensado de una mezcla de polvos, b) procesamiento sol-gel, c) por impregnación o infiltración de precursores cerámicos o suspensiones coloidales en los arreglos micelares del agente templante.

La variedad de materiales utilizados como plantillas pueden ser tanto de origen natural como sintético y pueden ser sales, líquidos, metales, polímeros, etc. La técnica utilizada para la extracción del material formador de poro se elige según la naturaleza del templante. Para el caso de un templante orgánico, el compuesto se calcina diseñando un ciclo de calentamiento adecuado para evitar el colapso de la estructura cerámica porosa, a temperaturas cuyo rango va desde los 200 a los 600°C. La desventaja principal de este método es la emisión de los productos de combustión. Cuando los plantillas son inorgánicas, suele utilizarse la extracción con solventes. En todos los casos la matriz cerámica debe estar parcialmente consolidada para evitar su colapso durante el proceso de extracción.

Una variante novedosa del uso de plantillas como ruta de procesamiento es el uso de emulsiones, las principales ventajas son; la fácil incorporación del templante (la fase emulsionada) por agitación mecánica, la obtención de tamaños pequeños de poro al utilizar líquidos inmiscibles los cuales exhiben una baja energía interfacial y la fácil remoción del formador de poro. Esta metodología puede ser aplicada en combinación con la técnica sol-gel y el uso de surfactantes; teniendo como

resultado la obtención de estructuras macroporosas altamente ordenadas y porosidad mayor al 90%.

La versatilidad del procesamiento con templantes se refleja en los numerosos sistemas cerámicos sintetizados por este método y entre sus principales ventajas, son el control que se tiene en la morfología y distribución de tamaños de poro en la estructura porosa final. La porosidad alcanzada por esta técnica es de entre 20%-90% y presenta tamaños de poro de 1-700 μm .

2.8.2 Esferas poliméricas submicrométricas como agentes templantes

El estudio de la formación de arreglos coloidales compactos (cristales coloidales) de esferas poliméricas y su uso como agentes templantes en la fabricación de estructuras porosas periódicas ha sido tema de numerosas investigaciones, con potenciales aplicaciones en la fabricación de dispositivos ópticos y optoelectrónicos, tales como sensores y cristales fotónicos; y, en catálisis, en la obtención de catalizadores, sustratos catalíticos y fotocatalizadores [81,82].

Los cristales coloidales son formados utilizando esferas de poliestireno o polimetilmetacrilato; las esferas submicrónicas deben ser monodispersas para formar arreglos compactos (fcc o hcp considerando un modelo de esferas rígidas); las variaciones en el diámetro promedio no deben ser mayores al $\approx 5\text{-}8\%$ [83]. Las suspensiones poliméricas (látex) con estas características pueden ser sintetizados por procesos de polimerización por emulsión; diversos estudios reportan la obtención de látex monodispersos con tamaños de partícula del orden de entre 100 nm y 1.6 μm [84, 85].

2.9 Ingeniería molecular de materiales mesoestructurados.

Detergentes

Los detergentes son moléculas anfifílicas que contienen grupos polares e hidrofóbicos. Estas moléculas contienen un grupo polar que es la cabeza y una larga cadena de carbonos hidrofóbica. En comparación con moléculas polares o no polares, las moléculas anfifílicas poseen propiedades muy particulares al entrar en contacto con el agua. Su grupo polar forma enlaces de hidrógeno con la molécula del agua, mientras que la cadena de carbonos hidrofóbica se agrega debido a las interacciones hidrofóbicas. Estas propiedades hacen que los detergentes sean solubles en agua. En solución acuosa, se forman estructuras esféricas llamadas micelas como la que se presenta en la Figura 2.8, cada una de ellas contiene muchas moléculas de detergente. Debido a su naturaleza anfifílica, los detergentes son capaces de solubilizar compuestos hidrofóbicos en medio acuoso. Los detergentes también se conocen como surfactantes, porque éstos decrecen la tensión superficial del agua [86, 87].



Figura 2.8 Representación de una micela en un medio acuoso [87].

Existen varios de detergentes con gran número de combinaciones de grupos hidrofóbicos e hidrofílicos. Basados en la naturaleza del grupo hidrofílico, éstos se pueden clasificar en detergentes iónicos, aniónicos y no-iónicos.

Detergentes iónicos

Los detergentes iónicos contienen un grupo en la cabeza con carga positiva o negativa. Por ejemplo, el dodecilsulfato de sodio, el cual contiene un grupo sulfato cargado negativamente es un detergente aniónico, el bromuro de cetil trimetilamonio que tiene una carga positiva en el grupo trimetilamonio es un detergente catiónico. Existe repulsión entre grupos con cargas iguales de las moléculas de los detergentes en las micelas. Más aún, el tamaño de las micelas está determinado por el efecto combinado de la atracción de tipo hidrofóbica dependiente del tamaño de la cadena y las fuerzas de repulsión de los grupos iónicos. Consecuentemente, para neutralizar la carga del grupo de la cabeza incrementando la concentración del contra-ión, genera una micela grande. El tamaño de la micela también se incrementa con el incremento de la cadena larga de alquilos.

Detergentes aniónicos

Los detergentes aniónicos tienen un grupo hidrofóbico esferoidal rígido, adicionalmente al grupo carboxilo aniónico al final de la cadena de carbonos también tienen grupos hidroxilos en la estructura. Debido a esto, no existe una cabeza polar bien definida. En su lugar la molécula tiene una fase polar y otra apolar. Los detergentes aniónicos forman pequeños agregados, estos se pueden conjugar con grupos glicerol al final del grupo carboxílico. Las micelas formadas por estos detergentes son como riñones debido a la rigidez de su estructura. Así como para los detergentes iónicos, el tamaño de la micela está relacionado con la concentración del contra-ión debido al bajo pKa (5-6) y a la baja solubilidad del surfactante aniónico, por lo que su utilidad está limitada al rango de pH alcalino [86].

Detergentes no-iónicos

Los detergentes no-iónicos no presentan carga, la cabeza hidrofílica, consiste en grupos de polioxietileno como el BRIJ o el TRITON. En general, los detergentes no iónicos son mejores para romper el enlace lípido-lípido y la interacción lípido-proteína. De aquí que estos son considerados no desnaturalizantes y son ampliamente utilizados en el aislamiento de proteínas en membranas en su forma biológicamente activa. A diferencia de los detergentes iónicos, las sales presentan un efecto mínimo en el tamaño de las micelas formadas por los detergentes no-iónicos. Detergentes con grupos de polioxietileno, pueden contener grupos de alquilpolietilenos éter con fórmula general $C_nH_{2n+1}(OCH_2CH_2)_xOH$ o un anillo fenol entre la cadena alquilo y el éter. TRITON X-100 y NP40 pertenecen a la última clase. La cadena de Polietileno forma anillos al azar que consecuentemente son removidos al final de la coraza hidrofóbica de las micelas. Detergentes con una cadena corta de polioxietilenos forman agregados y soluciones viscosas en agua a temperatura ambiente, sin embargo con cadenas largas estos no se agregan.

Concentración crítica micelar

Otro factor a tomar en cuenta en la formación de la solución micelar es la Concentración crítica micelar conocido por sus siglas en inglés como CMC (Critical Micell Concentration), que significa, la mínima concentración de surfactante que se requiere para la formación de al menos unas cuantas micelas. La Figura 2.9 muestra los cambios en las propiedades físicas de la solución en los alrededores de la CMC concentraciones no mucho mayores a la CMC: forma esférica, en el interior se localizan los grupos hidrofóbicos extendidos (solvente: agua) en el exterior: grupos hidrofílicos hidratados y cambios en la temperatura, concentración del tensoactivo y presencia de aditivos lo que puede causar variaciones en la forma y tamaño de la micela. Conforme se aumenta la concentración del surfactante, aparecen nuevas fases, y siempre en el mismo orden esferas, cilindros, lamelar, cilindros inversos y esferas inversas [88].

Para explicar la formación de las fases se han propuesto diferentes modelos y los parámetros que se deben tomar en cuenta son: interacciones hidrofóbicas entre las cadenas orgánicas, las restricciones geométricas en el empaquetamiento, el intercambio molecular entre los agregados, la entropía y entalpía de empaquetamiento, y la repulsión electrostática entre las cabezas polares. Uno de los parámetros que sirve para predecir la estructura micelar es el factor g conocido como parámetro de empaquetamiento molecular, en base al modelo desarrollado por Tanford [89] e Israelavichvili.[90] basados en el tamaño y la forma de los agregados en el equilibrio, mediante principios termodinámicos generales. En 2002 R. Nagarajan [91] mostró el efecto de la cadena de carbonos del surfactante en el parámetro de empaquetamiento molecular.

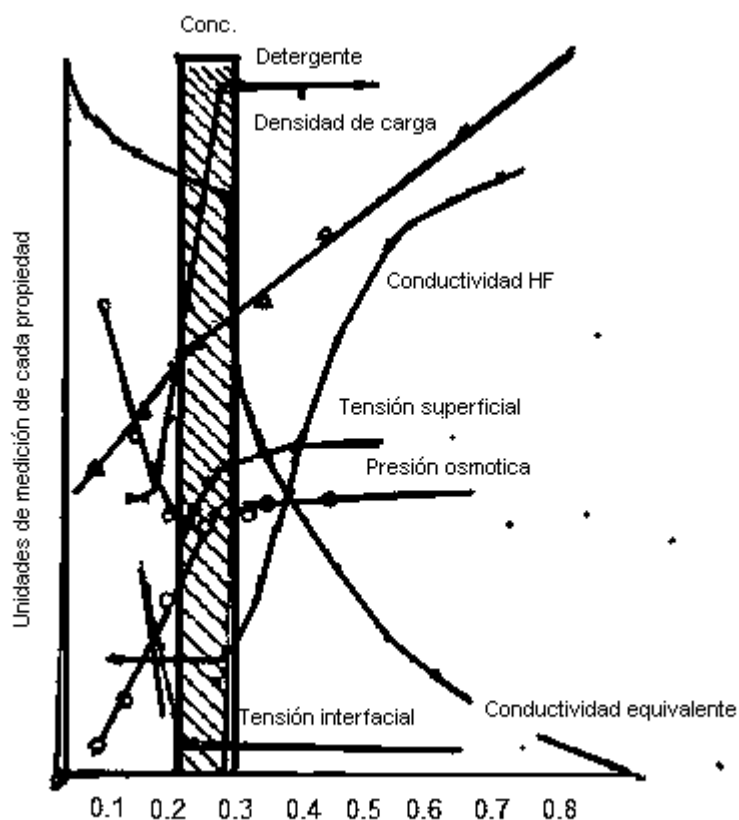


Figura 2.9 Cambios en algunas propiedades físicas de una solución de dodecilsulfato de sodio en las proximidades de su CMC [88].

2.9.1 Mecanismo de formación propuesto para la síntesis de mesoestructuras de TiO_2

Este mecanismo ha sido propuesto para explicar diferentes mesoestructuras de base TiO_2 obtenidos por hidrólisis-condensación de alcóxidos de titanio en presencia de surfactantes neutros de óxidos de polietileno. El modelo se basa en la competencia entre el carácter o la fuerza hidrofóbica del precursor inorgánico o de la complejidad del surfactante [92]. En un medio inorgánico y presentando una baja relación de hidrólisis, se obtiene una estructura tipo lombriz continua. Las dos rutas se presentan en la Figura 2.10. La ruta A, en presencia de poca agua, los cationes metálicos pueden agregarse en la cabeza polar del surfactante ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), los cationes pueden ser monómeros u oligómeros del alcóxido o aglomerados, con carácter hidrofóbico. Lo que genera esta ruta son estructuras tipo lombriz de tierra (worm like). La ruta acuosa, ruta B el proceso de condensación se lleva a cabo rápidamente que hace que se formen oxo-oligómeros hidrofílicos, teniendo un control sistemático de la hidrólisis y del catalizador se pueden obtener mesoestructuras, y si en esta etapa se tiene un exceso de agua se pueden tener geles de diferentes tamaños o formación de otras estructuras mesoporosas.

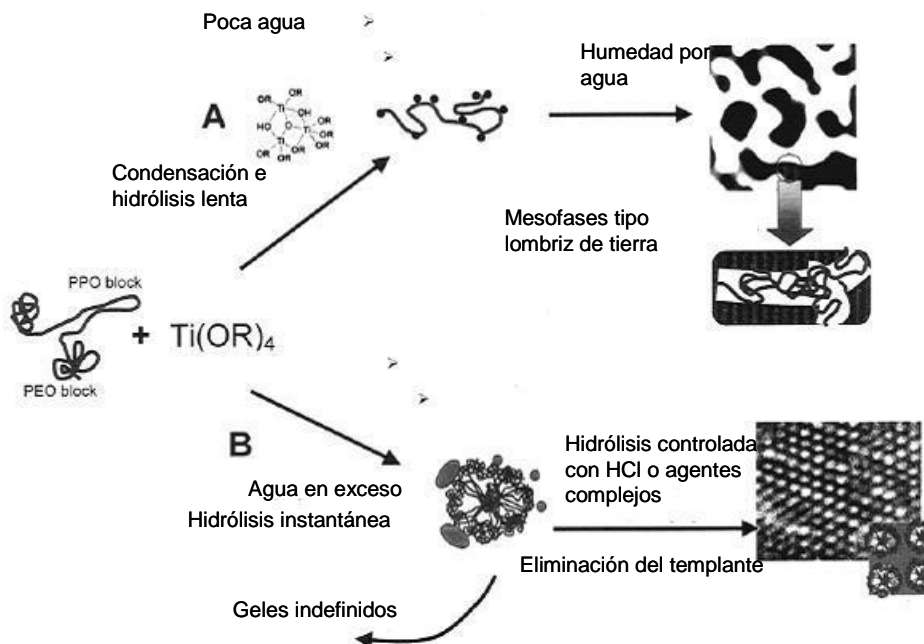


Figura 2.10 Rutas propuestas para la formación de mesoestructuras en base TiO_2 obtenidos por hidrólisis-condensación de alcóxidos de titanio en presencia de surfactantes neutros de óxidos de polietileno [93]; a) ruta con poca agua, b) ruta en exceso de agua.

2.9.2 Estabilidad de la estructura inorgánica

Una condición esencial en el desarrollo de materiales mesoporosos, es la estabilidad de la red inorgánica, muchas síntesis se han enfocado en evitar una rápida condensación, por lo que se requieren métodos hidrotérmicos para favorecer una condensación que se extienda por todo el material y estos procesos ayudan a consolidar las paredes del material [14, 47], sin embargo durante estos tratamientos pueden ocurrir transformaciones de fases (por ejemplo de hexagonal a laminar). Para reducir el tiempo de tratamiento y evitar estas transformaciones de fase se ha utilizado un tratamiento Sonoquímico [94]. La destrucción de la estructura mesoporosa puede deberse a una insuficiente condensación de la red inorgánica la cual genera estrés residual o microporosidad, modificaciones en el estado de valencia por la vía de la oxidación reducción del material, o la cristalización de una fase inorgánica. Esto se puede resolver de la siguiente manera: agitando el híbrido preparado en un medio hidrotérmico, utilizando templantes tipo ABC, conocidos como bloque de polímero ternarios, un tratamiento térmico gradual y racional, un lavado selectivo del surfactante antes de la calcinación [95], y usando aditivos que retarden la cristalización.

2.9.3 Síntesis del TiO_2 mesoporoso

Como ya se sustentó, la formación de nanopartículas coloidales de TiO_2 a partir de alcóxidos es un proceso complejo que involucra muchos pasos. La hidrólisis del alcóxido es seguida de una nucleación y crecimiento de partículas primarias (2.11), las cuales se agregan rápidamente y forman

grandes aglomerados y precipitados y, por consecuencia, la formación de una suspensión traslúcida [96, 97].

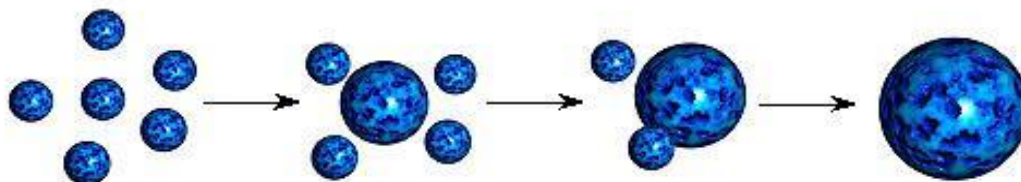


Figura 2.11 Proceso de nucleación, agregación y crecimiento de oxo-hidróxidos metálicos.

Una condición esencial en el desarrollo de materiales mesoporosos diferentes a los de sílica, es la estabilidad de la red inorgánica, la destrucción de la estructura mesoporosa puede deberse a una insuficiente condensación de la red inorgánica la cual genera estrés residual o microporosidad, modificaciones en el estado de valencia por la vía de la oxidación reducción del material, o la cristalización de una fase inorgánica.

La hidrólisis y condensación tiene que hacerse con cuidado, con el fin de evitar la formación instantánea de la red inorgánica, lo cual inmoviliza o impide la formación de la mesoestructura, esta reactividad puede modificarse al controlar: el pH, utilizando alcóxidos en presencia de inhibidores (ácidos, ligandos complejos), trabajando en un sistema no-acuoso o limitando su concentración, implementando el método por evaporación para inducir el autoensamblaje (*EISA Evaporation-induced self-assamble*) o modificando el estado de oxidación.

2.9.4 Caracterización de materiales mesoporosos

El procedimiento para la preparación de sílica de baja densidad fue descrito en la patente de 1969 por V. Chiola y Di Renzo y col. reprodujeron la síntesis reportada en esta patente y encontraron que daba como resultado un material mesoporoso idéntico al MCM-41, el cual los científicos de Mobil reportaron en 1991. Sin embargo, en la patente original solamente pocas de las propiedades actualmente conocidas fueron presentadas. Y fueron los científicos de Mobil los que realmente pudieron dar a conocer los avances espectaculares de estos óxidos mesoporosos ordenados. Debido a la complejidad en su estudio, los materiales mesoporosos requieren el uso de diversas técnicas independientes, tales como difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (MET) y análisis de adsorción [98].

Por medio de los patrones de DRX típicamente se tienen difracciones entre $2\theta = 2^\circ$ y 5° , ya que estos materiales no son cristalinos a un nivel atómico, no se encuentran reflexiones a ángulos mayores.

Para elucidar la estructura porosa del MCM-41 se usa la microscopía electrónica de transmisión, el análisis exacto de los diámetros de poro y de los espesores de las paredes de los poros es muy difícil e imposible medir a no ser por la ayuda de otras técnicas de simulación debido a un problema de foco propio del microscopio.

Las moléculas adsorbidas para probar la adsorción es un método que ha sido ampliamente utilizado para determinar el área de superficie y caracterizar la distribución de diámetro de poro de un sólido catalítico. La isoterma de adsorción de nitrógeno para el MCM-41 con poros alrededor de los 4 nm, la cual es del tipo IV de acuerdo con la clasificación de la Unión Internacional de Química pura y aplicada conocida como IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), muestra dos comportamientos distintos: un paso con condensación capilar a una presión relativa de 0.4 y no muestra histéresis entre la curva de adsorción y desorción. La adsorción a muy bajas presiones relativas (p/p_0), es debido a la adsorción de una monocapa en las paredes de los mesoporos y no representa la presencia de microporosidad. La presencia y el tipo de la curva de histéresis dependen del adsorbato, tamaño del poro y temperatura. Para determinar la distribución en poros cilíndricos, se conocen diferentes métodos que se basan en consideraciones geométricas, termodinámicas o aproximaciones estadísticas basadas en la termodinámica. El método tradicionalmente empleado para analizar las distribuciones de diámetro de poro en el rango de los mesoporos es el de Barret-Joyner-Hallenda (BJH) el cual se basa en la ecuación de Kelvin, que tiene un origen termodinámico.

Capítulo III

Desarrollo experimental

3.1 Materiales

Se emplearon precursores metálicos orgánicos: butóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$), tri-sec-butóxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$) y butóxido de circonio ($\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$), como solvente se empleó el alcohol butílico ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$), estos reactivos elaborados por el laboratorio Sigma-Aldrich y el templante utilizado fue Tween-20® de Fluka.

3. 2 Síntesis del TiO_2 mesoporoso

Debido al comportamiento del precursor del TiO_2 así como de la estabilidad de las mesoestructuras, los parámetros de síntesis para controlar la velocidad de hidrólisis y condensación se hacen especialmente importantes en los métodos de síntesis por autoensamblaje, por lo que se tienen que estudiar las condiciones de síntesis para el TiO_2 , antes de pasar a la síntesis de los sistemas mixtos. Así pues, se presentan primeramente dos rutas experimentales para la síntesis de TiO_2 mesoporosa, que es el óxido de mayor proporción en los sistemas mixtos de estudio. El diagrama presentado en la Figura 3.1 presenta las dos condiciones empleadas en este estudio preliminar, el cual servirá para determinar la ruta de síntesis a seguir para los sistemas mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$. Una condición será a baja relación molar de hidrólisis y la otra será a alta relación molar de hidrólisis, la descripción de cada una se presenta a continuación.

3.2.1 Baja relación molar de hidrólisis

Se preparó una solución con el butóxido de titanio y el alcohol madre, butanol. Por otro lado, se formaron los arreglos supramoleculares con el surfactante neutro en solución con butanol habiéndose mantenido en agitación a temperatura ambiente durante 10 min. Las relaciones en las que se formaron estas soluciones se presentan en la tabla 3.1. Ambas soluciones se incorporaron y se hicieron reaccionar con agitación vigorosa por 3 h, a temperatura ambiente, con humedad relativa de 40 % y a un $\text{pH}=7$. Después del tiempo de reacción se realizó la precipitación colocando la solución en caja Petri, y se dejaron secando durante 24 h a temperatura ambiente. Pasadas las 24 h, los precipitados, color amarillo, fueron retirados de las cajas Petri con la ayuda de una espátula y calcinados a 400°C durante 5 h con una velocidad de $2^\circ\text{C}/\text{min}$, como se muestra en la Figura 3.2. Este tratamiento térmico permite la mayor eliminación del dispersante así como también la formación de la fase anatasa [1, 99,100], la cual es la fase cristalina fotocatalíticamente más activa de la titania.

El diagrama del proceso de síntesis a baja relación molar de hidrólisis se presenta en la Figura 3.3.

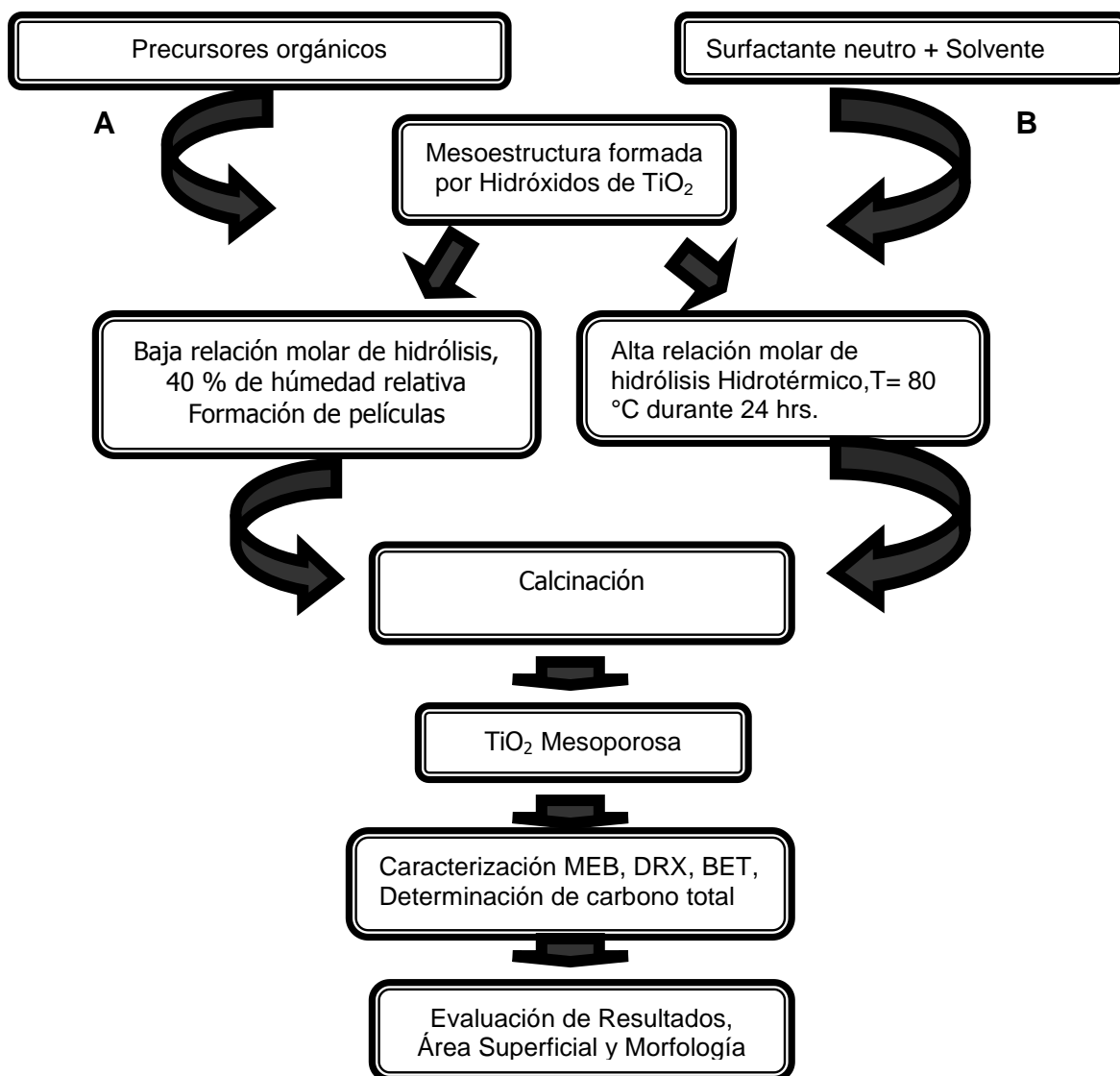


Figura 3.1 Rutas experimentales para la síntesis de TiO₂ mesoporosa con el fin de evaluar la condiciones que se empleará en la síntesis del sistema de óxidos mixtos. Ruta método A) baja relación molar de hidrólisis, B) hidrotérmico.

Las muestras sintetizadas se describen en la tabla 3.1, donde ϕ representa la relación másica del Tween 20 respecto al Ti(OBu)₄ multiplicado por diez, como se muestra en la ecuación 3.1

$$\phi = \frac{\text{Tween 20}}{\text{Ti(OBu)}_4} * 10 \quad 3.1$$

Para cada valor de ϕ , se emplearon 3 diferentes relaciones volumétricas de Tween-20/ C₄H₉OH, ya que así se puede conocer el comportamiento al tener soluciones muy diluidas, medianamente diluidas y poco diluidas. El nombre de las muestras se presenta en la tabla 3.1, estos nombres representan las condiciones de síntesis, las primeras 2 letras indican el precursor metálico Ti (titanio), el siguiente

número el valor de ϕ , la letra T indica el surfactante Tween-20, y los últimos números indican la relación volumétrica de Tween- 20/Ti(OBu)₄ multiplicada por 100.

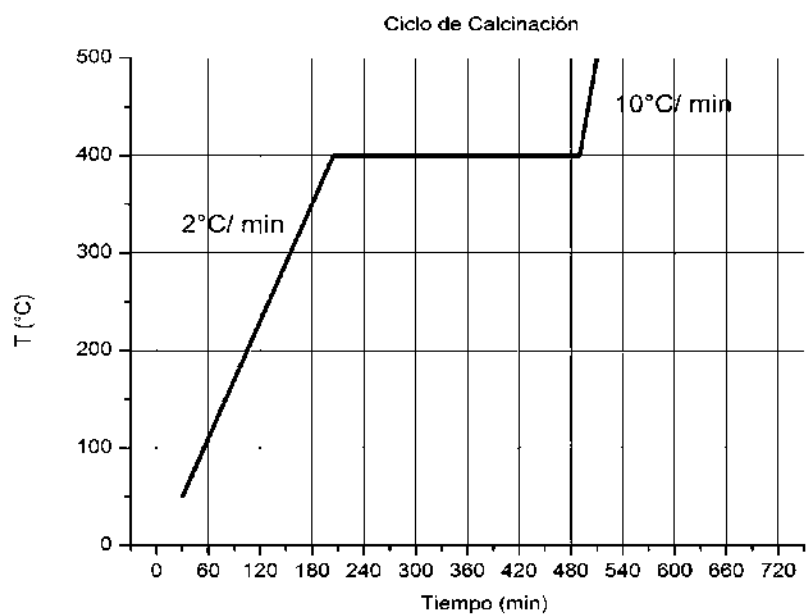


Figura 3.2 Ciclo de calcinación propuesto para la síntesis del TiO₂ a baja relación molar de hidrólisis.

Tabla 3.1 Nomenclatura y condiciones de síntesis de las muestras sintetizadas a baja relación molar de hidrólisis.

Muestra	ϕ	Tween-20 [®] (ml)/C ₄ H ₉ OH (ml)
Ti2T3	2	0.029
Ti2T6	2	0.061
Ti2T9	2	0.088
Ti4T3	4	0.029
Ti4T6	4	0.061
Ti4T9	4	0.088
Ti8T3	8	0.029
Ti8T6	8	0.061
Ti8T9	8	0.088

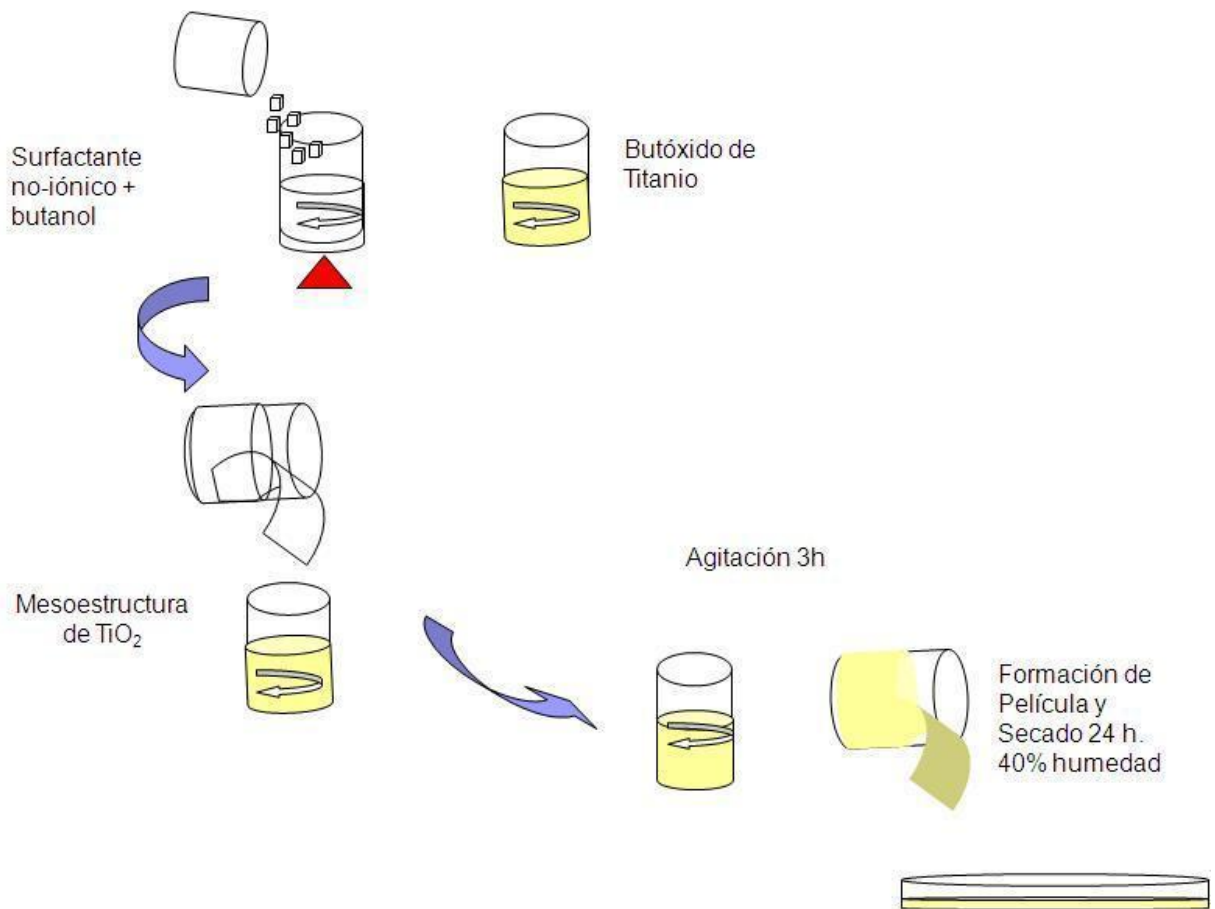


Figura 3.3 Diagrama del proceso de síntesis empleado a baja relación molar de hidrólisis.

3.2.2 Alta relación molar de hidrólisis

Se formó una solución templante-alcohol en las relaciones mostradas en la tabla 3.2, posteriormente se agregó agua con una relación molar de hidrólisis = 140 y se dejó agitando durante 5 min. Posteriormente se agregó el precursor de titania gota a gota, bajo agitación vigorosa. Y se dejó agitando 30 min. Después, se pasó al tratamiento hidrotérmico que se realizó en una estufa a 80°C [8] durante 24 hrs. Una vez terminado el tratamiento hidrotérmico se procedió a secar las muestras. Después de evaporarse toda el agua, el material resultante (color blanco), se calcinó con una velocidad de 1 °C/ min en la primer etapa, posteriormente a una velocidad de 10 °C / min, tal como se muestra en la Figura 3.4. El diagrama del proceso de síntesis se presenta en la Figura 3.5.

La ecuación 3.2 representa la relación molar de hidrólisis rmh .

$$rmh = \frac{[H_2O]}{[Ti(OBu)_4]} \quad 3.2$$

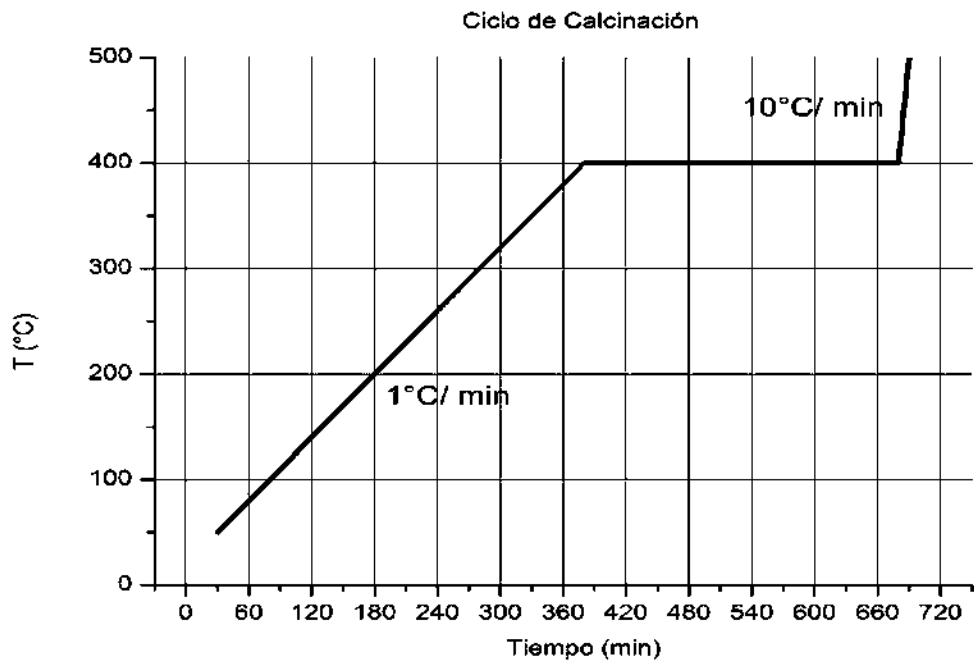


Figura 3.4 Ciclo de calcificación propuesto para la síntesis de del TiO_2 a alta relación molar de hidrólisis

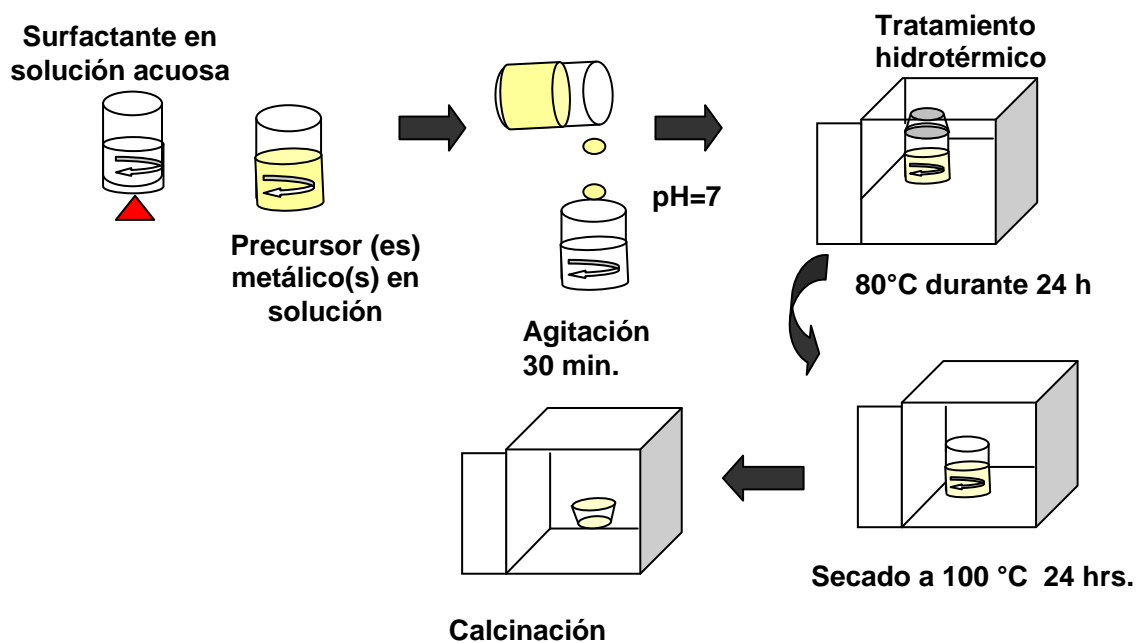


Figura 3.5 Diagrama del proceso de síntesis empleado a alta relación molar de hidrólisis.

Las muestras sintetizadas a alta relación molar de hidrólisis se nombraron de la siguiente manera: Ti por el óxido de titanio, seguido de la letra w debido a que la síntesis es en medio acuoso (por water), H por tratamiento hidrotérmico y T por templante, los números 1 a 4 son para distinguirlos de acuerdo a la composición empleada de agua y alcohol. Las condiciones de síntesis para cada muestra se presentan en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Nomenclatura y condiciones de síntesis de las muestras sintetizadas a alta relación molar de hidrólisis.

Muestra	C ₄ H ₉ OH (ml)	agua (ml)	Surfactante	% vol Surfactante= Surfactante/(C ₄ H ₉ OH + H ₂ O+surfactante)	Ti(OBu) ₄
<i>TiwHT1</i>	0	27	BRIJ	9	4 g
<i>TiwHT2</i>	5	25	BRIJ	9	4 g
<i>TiwHT3</i>	0	27	TWEEN	9	4 g
<i>TiwHT4</i>	5	25	TWEEN	9	4 g

3.3 Síntesis de los sistemas de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

La síntesis del sistema de óxidos mixtos se realizó por el método hidrotérmico de la siguiente manera: se formó una solución templante Tween-20® (Fluka) y agua en una relación másica 1:10, a la cual se le agregó la mezcla de los precursores de circonio ($\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$), y de titanio ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$), Sigma-Aldrich, bajo agitación vigorosa. Posteriormente, el sol formado se procesó hidrotérmicamente a 80°C durante 24 hrs. El sol así obtenido se secó a 100°C , los polvos resultantes se calcinaron a 400°C . Las muestras se nombraron como se muestra en la tabla 3.3, cuando se agrega la letra C al final del nombre indica calcinación a 400°C por 5 hrs, con rampa de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ver Figura 3.4. El diagrama de bloques para ésta síntesis se presentan en la Figura 3.6.

Los nombres de las muestras obtenidas se presentan en la tabla 3.3, estos nombres representan las condiciones de síntesis para cada una. Para los óxidos simples: la primera letra representa el óxido metálico y la T representa el surfactante tween-20. Para los sistemas mixtos: la primera letra es del TiO_2 (T) y la segunda puede ser de Al_2O_3 o de ZrO_2 (A o Z) respectivamente, los números representan el % mol del segundo óxido metálico que está en el nombre. Para indicar la temperatura de calcinación simplemente se agrega al nombre, presentado en la tabla 3.3, la temperatura de calcinación. Por ejemplo para una muestra de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, con un 20 % mol de alúmina y calcinada a 400°C su nombre será: *TA20400*

Tabla 3.3 Nomenclatura de las muestras sintetizadas utilizando Tween-20 como surfactante.

Muestra	TiO_2 (%mol)	Al_2O_3 (%mol)	ZrO_2 (%mol)
<i>AT</i>	0	100	0
<i>ZT</i>	0	0	100
<i>TT</i>	100	0	0
<i>TA10</i>	90	10	0
<i>TA20</i>	80	20	0
<i>TA30</i>	70	30	0
<i>TZ10</i>	90	0	10
<i>TZ20</i>	80	0	20
<i>TZ30</i>	70	0	30

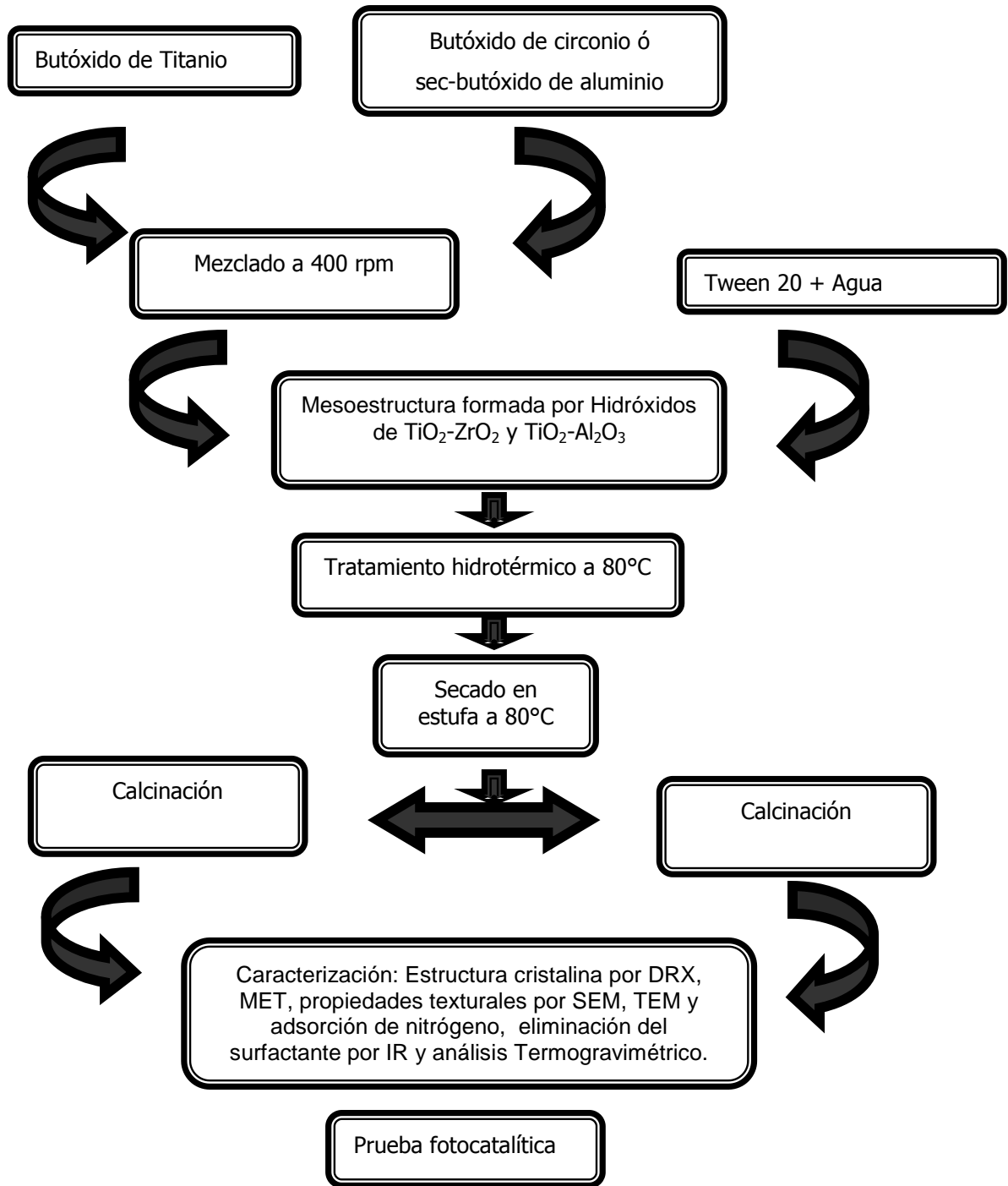


Figura 3.6 Ruta experimental empleada para la síntesis y caracterización estructural de polvos fotocatalíticos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ mesoestructurados con el surfactante Tween-20 por el método hidrotérmico.

3.4 Caracterización

Una vez obtenidos los polvos mesoporosos de TiO_2 , y de los óxidos mixtos se procedió a su caracterización.

3.4.1 Difracción de rayos-X (DRX)

Los polvos obtenidos de TiO_2 fueron molidos en un mortero de ágata y colocados en el porta muestras para su análisis. La difracción de rayos-X se realizó en los difractómetros marca SIEMENS modelo D5000 y Philips, usando radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), operado a un voltaje de 30KV y 20 mA de corriente, el goniómetro se operó desde 20° hasta 80° en 2θ con un tamaño de paso de $0.02^\circ/\text{seg}$.

3.4.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Para observar las propiedades microestructurales de los agregados de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ mediante microscopio electrónico de barrido (MEB) se utilizó un equipo JEOL modelo JSM-6400 (del IIM). Los polvos fueron molidos en un mortero de ágata y montados sobre una cinta de grafito, los cuales se recubrieron con una película de oro para que las muestras de los óxidos sean conductoras y con esto mejorar las imágenes obtenidas en el MEB [98]. Para la obtención de imágenes se utilizó la técnica de electrones secundarios, con un voltaje de aceleración de 15 kV.

3.4.3 Área superficial específica (S_{BET})

Antes de su análisis las muestras fueron molidas en un mortero de ágata, secadas a 100°C por 24 hrs. y justo antes de su medición fueron desgasificadas a 200°C . El área superficial específica (S_{BET}) de los polvos mesoporosos de TiO_2 fue determinada haciendo uso del equipo QUANTASORB Jr., por medio de la adsorción de N_2 y calculándose en un solo punto de la isoterma de adsorción-desorción por medio de la ecuación de Brunauer-Emmet-Teller mejor conocido por sus siglas como BET. Las isotermas de adsorción-desorción del sistema mixto se realizaron en el equipo ASAP 2010 y a partir de éstas se obtuvo el S_{BET} .

3.4.4 Determinación de carbón total (CRT)

Con la finalidad de evaluar la cantidad de carbón residual por efecto de la calcinación del templante. Las muestras calcinadas fueron analizadas en un coulómetro modelo CM 5014 *Carbon Analyzer*.

3.4.5 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Por medio del microscopio electrónico de transmisión se observó la macro-mesoporosidad, se determinó la estructura y tamaño nanocristalino. El análisis de microscopía electrónica de transmisión se realizó usando el equipo FEI TECHNAI 200 de emisión de campo del IIM. La preparación de la muestra para este equipo se dispersó en alcohol isopropílico y se agitó con ultrasonido durante 5 min, después se colocó una gota de esta suspensión en una rejilla de cobre con recubrimiento de carbón, se secó y se colocó en el porta-muestras del equipo para su análisis.

3.4.6 Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de Infrarrojo de las muestras fueron obtenidos en un espectrómetro IR marca Bruker modelo Tensor 27. Las mediciones fueron realizadas en un rango de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Se analizaron las muestras en verde y calcinadas. La preparación de las muestras calcinadas consistió en mezclar 0.3 g de KBr y 0.003 g de muestra problema, con esta mezcla se prepararon pastillas cilíndricas por prensado de los polvos a una presión de 5 toneladas.

3.4.7 Análisis termogravimétrico

El *análisis termogravimétrico*, se llevó a cabo para identificar la temperatura de eliminación del surfactante Tween-20. Se utilizó un Analizador simultáneo termogravimétrico/termodiferencial (TG/DTA) Modelo Pyris Diamond TG/DTA marca Perkin Elmer (a 1500°C), con un software para analizador térmico "Extar V 6.2".

3.4.8 Prueba fotocatalítica

Para la prueba fotocatalítica, los polvos obtenidos fueron utilizados en la degradación del Azul de Metileno (MB), en un reactor tipo batch que consiste en una celda con suministro de aire comprimido dentro de una cámara oscura equipada con una lámpara de luz ultravioleta (black light Ultravgl25 6286) como fuente de energía. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente con 10 mg/l de MB. La relación de fotocatalizador (TiO_2) a MB fue de 1 g/l. La solución fue previamente agitada a 400 rpm por 30 min, sin el empleo de luz UV, con el fin de que el MB se lograra adsorber en la superficie del catalizador [99]. Después de esto, la solución se irradió bajo luz UV, con agitación continua y se inició la inyección del aire. Las muestras de la suspensión se tomaron cada hora durante 5 hrs. de prueba. La concentración residual del MB se determinó usando un espectrofotómetro marca Perkin-Elmer UV-Vis modelo Lambda-20 por absorbancia a una longitud de onda de 656 nm. Después de cada experimento, la concentración del MB se determinó cuantitativamente utilizando una curva de calibración. La Figura 3.7 muestra un esquema que ilustra los pasos que se siguieron en la prueba fotocatalítica.

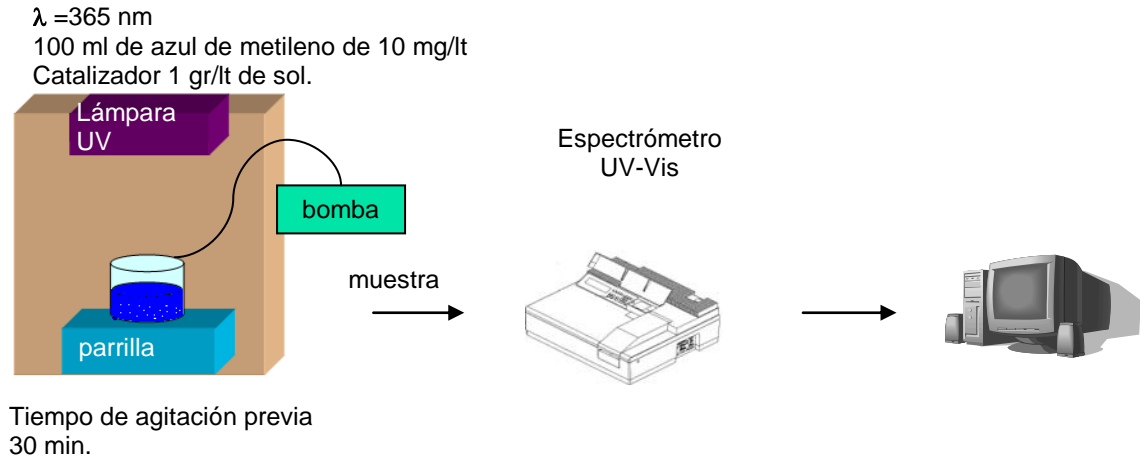


Figura 3.7 Diagrama que ilustra la prueba fotocatalítica.

Otros datos importantes para tener en cuenta son:

- 1.-La brecha de energía para la anatasa es igual a 3.2 eV, y, de acuerdo con lo mencionado en el capítulo 2 en lo relativo a la energía de fotoexcitación, ésta se logra a una longitud de onda menor que 390 nm de la región ultravioleta [97, 99].
- 2.-La mayor absorbancia para el azul de metileno en la región visible (700-400 nm) se tiene en un rango de 600-690 nm en el presente trabajo fue a 656 nm.
- 3.-En esta prueba, el azul de metileno después de reacción fue centrifugado a 2000 r.p.m., durante 5 minutos con el fin de eliminar la señal de catalizador, en la medición de la absorbancia en el equipo UV-vis.

Capítulo IV

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización para el óxido de titanio, TiO_2 , para las rutas preliminares propuestas que son: a baja relación molar de hidrólisis y ruta a alta relación molar de hidrólisis, con fines comparativos para evaluar la ruta a seguir para el sistema mixto. Posteriormente, se presentan los resultados de los sistemas mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ sintetizado utilizando la ruta a alta relación molar de hidrólisis.

4.1 Resultados del TiO_2 sintetizado a baja relación molar de hidrólisis.

En la Figura 4.1, se presentan los difractogramas de las muestras sintetizadas a baja relación molar de hidrólisis y calcinadas a 400°C . Todas ellas muestran el pico principal de la anatasa correspondiente al plano (101) marcado con una (a). Los picos de difracción anchos indican la baja cristalinidad y el tamaño de cristal pequeño que se obtuvo. Q. Sheng y col. [99] obtuvieron patrones de difracción similares para muestras calcinadas a 400°C empleando el surfactante iónico dodecilamina en lugar del Tween-20[®] usado en esta síntesis. Para todas las muestras, la fase que se forma, aún con las diferentes condiciones de síntesis es la anatasa. Peidon Yang y col. [102], encontraron que la fase anatasa se formaba a 400°C en presencia de un surfactante co-polimérico y empleando el TiCl_4 como precursor, en condiciones de evaporación controlada. J. Chen y col. [103], sintetizaron titania mesoporosa a partir del butóxido de titanio controlando los parámetros de hidrólisis. E. Muñoz y col. [104] empleando el método sol-gel con tetraetóxido de titanio, encontraron que la fase anatase se encontraba presente de los 200 a los 340°C . De manera general, la anatasa se convierte a rutilo en el rango que va de los 400 a 1200°C . Los investigadores han observado que este rango de temperatura depende de muchos parámetros, tales como tamaño de grano, impurezas y el tipo de procesamiento. Por ejemplo en los estudios [99,102, 103] el tamaño de partícula es \leq a 20 nm. Gouma y Mills [105] reportaron la fase rutilo al calcinar a 1000°C , con muestras donde el tamaño de partícula estaba en el rango de 70 a 200 nm.

Las fases rutilo y anatasa del TiO_2 son comúnmente empleadas en fotocatalisis; la fase de anatasa muestra una mayor actividad fotocatalítica porque la energía de la banda prohibida es menor que 3.2 eV. [30], por lo que la obtención de la fase anatasa es un resultado importante para fines fotocatalíticos.

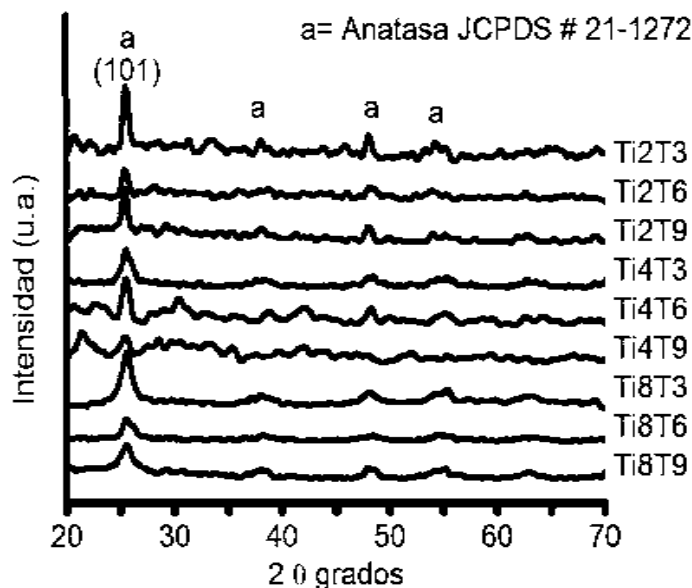


Figura 4.1 Patrones de Difracción de RX de las muestras sintetizadas a baja relación molar de hidrólisis y calcinadas a 400°C.

Basados en la fórmula de Scherrer para el cálculo del tamaño del tamaño promedio del cristal, en el pico de difracción del plano (101) de la fase anatasa, se obtuvieron valores que van de los 3.4 a 4.6 nm.

La morfología de los polvos obtenidos fue esférica con una distribución angosta en los tamaños de los agregados esféricos para todas las muestras obtenidas. La Figura 4.2 muestra las micrografías de MEB de cuatro muestras *Ti8T3* (a), *Ti8T6* (b), *Ti8T9* (c) y *Ti2T9* (d), mostrando su morfología esférica. Los agregados esféricos de menor tamaño fueron para las muestras sintetizadas con el más alto valor de ϕ (ϕ representa la relación másica del *Tween-20*/*Ti(OBu)₄* multiplicado por 10). Esto pudo ser debido a que una mayor cantidad de alcohol y de surfactante hace que se incremente la dispersión entre partículas, limitando su posterior condensación y crecimiento.

Cuando la cantidad de butanol empleado se incrementó, el tamaño de los agregados esféricos disminuyó. Lo cual pudo ser debido a que se obtuvo una estructura con mejor “cross-linking” el cual detiene la condensación a menor tamaño de agregación [106]. Mas aún, R. A. Petterson [107] sugiere que los coloides más pequeños de TiO_2 , se pueden obtener bajo condiciones de hidrólisis lenta.

El tamaño promedio de los agregados esféricos, se midió directamente de las micrografías obtenidas por MEB. En la Figura 4.3 se presenta en el histograma obtenido para todas las muestras sintetizadas, donde se relaciona el tamaño de los agregados en función de la relación volumétrica de *Tween-20*/*C₄H₉OH*.

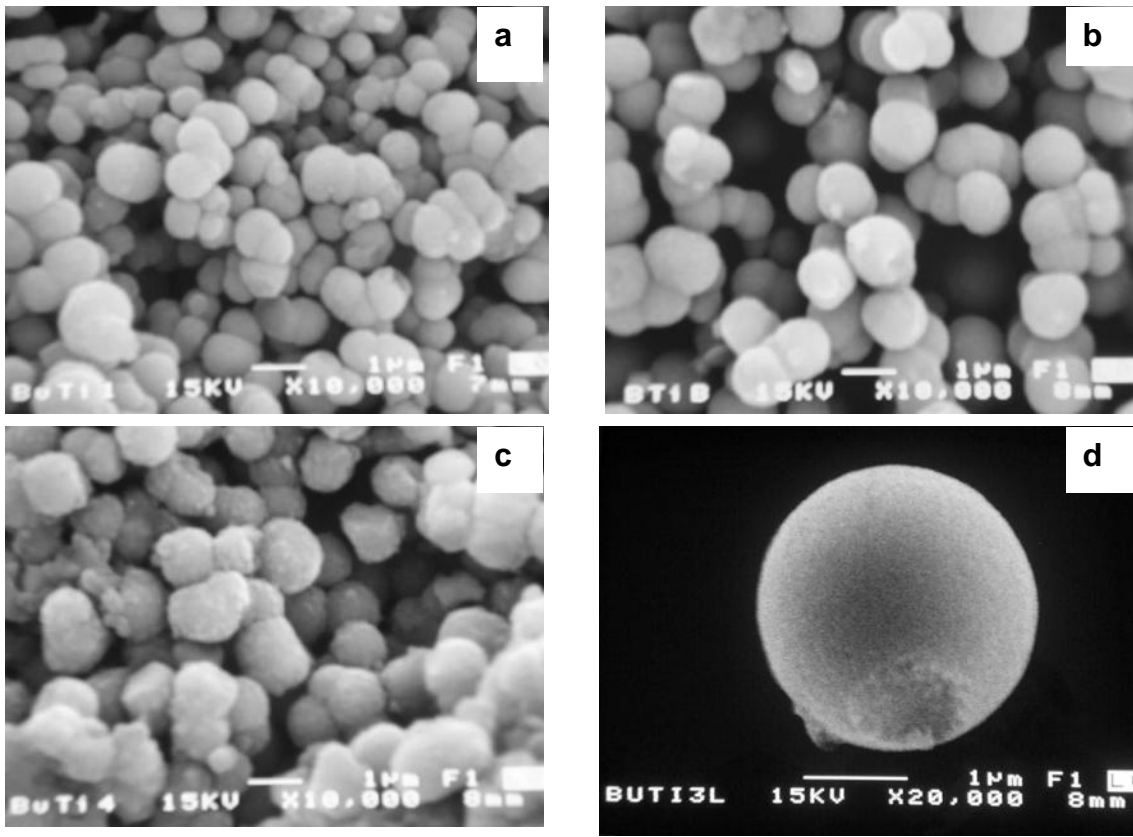


Figura 4.2 Micrografías de MEB de las muestras calcinadas, obtenidas a baja relación molar de hidrólisis, morfología de agregados esféricos de las muestras (a) *Ti8T3*, (b) *Ti8T6*, (c) *Ti8T9* y (d) *Ti2T9*.

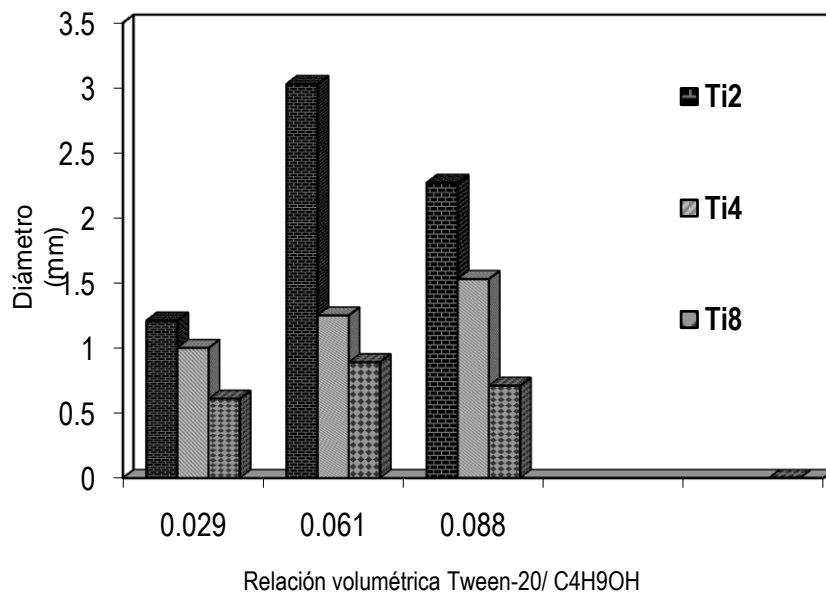


Figura 4.3 Tamaño promedio de los agregados esféricos para todas las muestras sintetizadas a baja relación molar de hidrólisis.

El análisis de las muestras por MET corroboró la morfología esférica de las partículas de TiO_2 , Figura 4.4 a, misma que muestra agregados esféricos con tamaños que van de 1.2 a 1.4 μm . El análisis de alta resolución nos permitió observar algunas fallas correspondientes a twinning (maclas) por transformación [108], como se muestra en la Figura 4.4 (b).

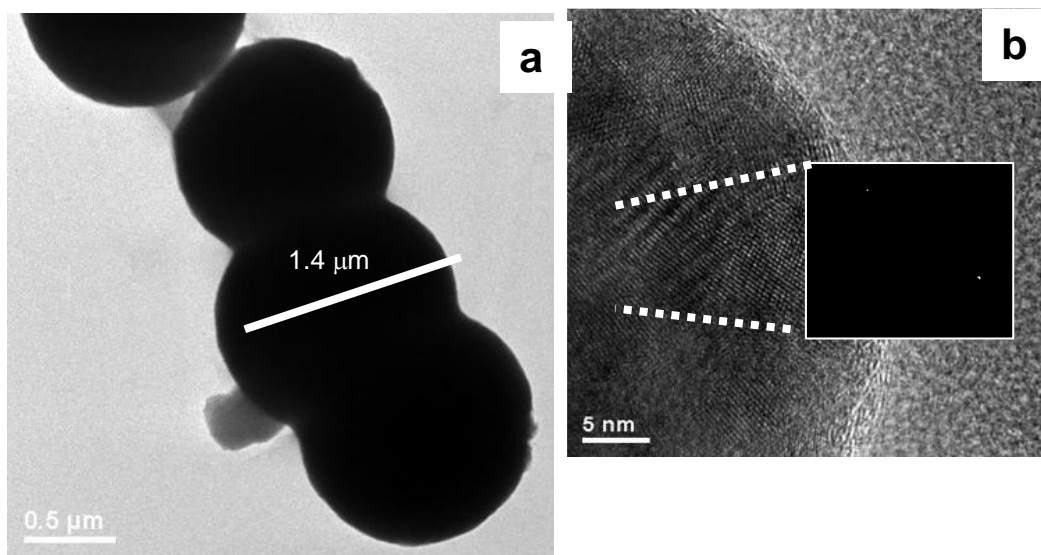


Figura 4.4 a) Imagen de TEM por campo claro de *Ti8T6* mostrando las partículas esféricas de las películas formadas, b) Imagen HRTEM de *Ti8T6* mostrando maclas por transformación y su correspondiente serie de defectos.

De las micrografías MET se encontraron partículas con tamaños que van de 5 a 14 nm, calculado a partir de la medición de partículas. La imagen de alta resolución mostrada en la Figura 4.5 fue indexada como fase tetragonal correspondiente a la anatasa con eje de zona [1-11] cuyos parámetros de red, según la tarjeta JCPDS 21-1272, son: $a = 3.7852$ y $c = 9.5139$ Å. Las distancias interplanares $d(101) = 3.52$ Å, $d(112) = 2.332$ Å.

Los agregados esféricos densos se observaron por MEB y MET y se formaron debido a que el alcóxido está distribuido homogéneamente en la solución surfactante-alcohol y a la baja relación molar de hidrólisis empleada en esta síntesis, por lo que inicialmente solamente reacciona la superficie en contacto con el aire e inmediatamente se forma una red de oligómeros.

Esta red de oligómeros presenta dos fenómenos; uno es la poca afinidad de las moléculas hidrolizadas del titanio con la solución surfactante-alcohol, y otro la gran afinidad que existe entre el metal y la solución surfactante-alcohol. Lo anterior ocasiona que los monómeros tiendan a minimizar su superficie de contacto con la solución de butóxido de titanio, formando agregados esféricos, aunque en su interior queda atrapado el precursor de titanio en solución sin haberse hidrolizado.

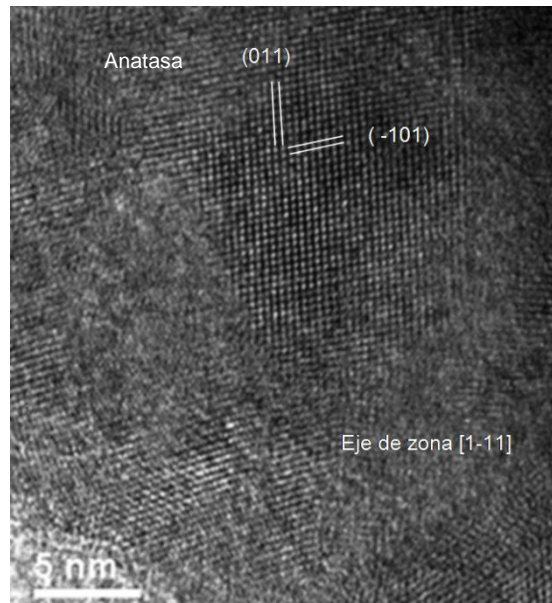


Figura 4.5 Imagen HRTEM de *Ti8T6* mostrando una nanopartícula indexada que corresponde a la fase anatasa del TiO_2 .

Se obtuvieron los espectros de rayos-X de energía dispersiva (EDS) por MET para la muestra *Ti8T6* la Figura 4.6 los muestra, en ellos se puede ver que los elementos detectados corresponden al Ti y O, el cobre corresponde a la señal de la rejilla del porta muestras y el pico de nitrógeno se atribuye a la adsorción del nitrógeno del ambiente en la superficie del catalizador, la Figura 4.6 b muestra la señal correspondiente al carbono. Este carbono es del CO_2 que está atrapado en las partículas esféricas de TiO_2 , el cual resultó de la combustión de la parte orgánica del butóxido y de la cadena de carbono del surfactante que no ha sido eliminado o quedó atrapado en las esferas de TiO_2 .

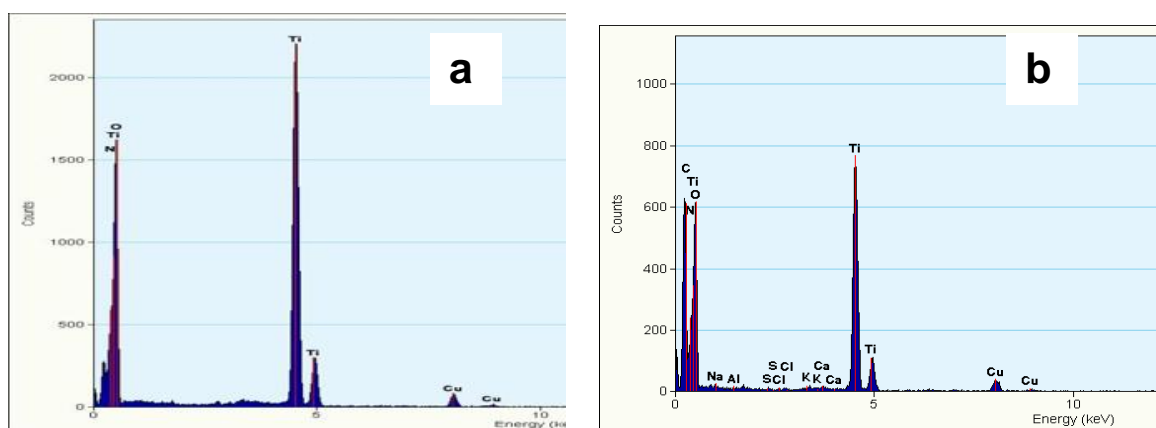


Figura 4.6 EDS's de *Ti8T6*. a) Menor concentración de impurezas y nitrógeno adsorbido del medio ambiente. b) Mayor concentración de impurezas se puede constatar que el carbono de la cadena del surfactante

El reporte de carbón residual total (CRT) total por colorimetría incluye el carbon orgánico e inorgánico presente en la muestra después de haberlo calcinado a 400°C. Para todas la muestras, el CRT se encuentra en el rango de 2.6 a 3 %, similar con el reportado por Park y col. [41], quien en una síntesis con $TiCl_4$ 0.1 mol/lit. en propanol. Este carbón residual colorea los polvos obtenidos, a baja relación molar de hidrólisis, de un café claro. El carbono en un catalizador es indeseable y se debe eliminar, ya que está puede ser un inhibidor de la reacción, ya sea por interferir con la superficie, o sitios activos, o por taponar las cavidades (poros) por donde fluyen los reactivos y productos. El contenido de carbón residual se determinó después de haber calcinado la mesoestructura de la titania a 400 °C por 5 h. En el interior de estos agregados se tiene una gran concentración de monómeros dispersos en el medio que contiene la solución surfactante-alcohol. Al momento de la calcinación del surfactante primero se calcina el exterior lo que contrae las paredes y el surfactante del centro se desplaza con mucha dificultad, dejando el residuo de carbón que se determina después de la calcinación.

Los resultados de área superficial de las muestras obtenidos por adsorción de nitrógeno en un solo punto y calculado por el método BET (S_{BET}), se presentan en la tabla 4.1. Estos valores son bajos con respecto a los reportados para el catalizador comercial P25 de Degussa cuya área es de 50 m²/g. Estos bajos valores de área se explican por la baja relación molar de hidrólisis empleada en esta síntesis, lo cual significa que con poca agua se obtienen partículas densas.

Tabla 4.1 Área superficial específica BET.

Muestra	S_{BET} (m ² /gr)	Fase obtenida
<i>Ti2T3</i>	21	Anatasa
<i>Ti2T6</i>	28	Anatasa
<i>Ti2T9</i>	26	Anatasa
<i>Ti4T3</i>	19	Anatasa
<i>Ti4T6</i>	25	Anatasa
<i>Ti4T9</i>	29	Amorfa
<i>Ti8T3</i>	29	Anatasa
<i>Ti8T6</i>	32	Anatasa

El área superficial específica obtenida por ésta ruta es baja, dentro del rango de los 20 a 30 m²/g. Esto se atribuye a dos factores: 1) La reacción de hidrólisis ocurre rápidamente en la superficie de la película. 2) La cantidad de grupos hidroxilo disponibles en el interior del líquido es mínima, y hasta que

ocurre la evaporación de la solución tiene lugar la contra-difusión de moléculas de agua del medio ambiente hacia la solución.

Los factores antes señalados hacen que se generen grandes acumulaciones de clusters o agregados debido a que se encuentran sobrepuestos antes de ser condensados.

4.2 Resultados del TiO₂ sintetizado a alta relación molar de hidrólisis

Los difractogramas de rayos-X de las muestras sintetizadas a alta relación molar de hidrólisis se presentan en la Figura 4.7, todos ellos son muy similares ya que presentan picos amplios y de baja intensidad, lo cual nos indica que se trata de una muestra con una cristalización incipiente y un tamaño de cristal nanométrico.

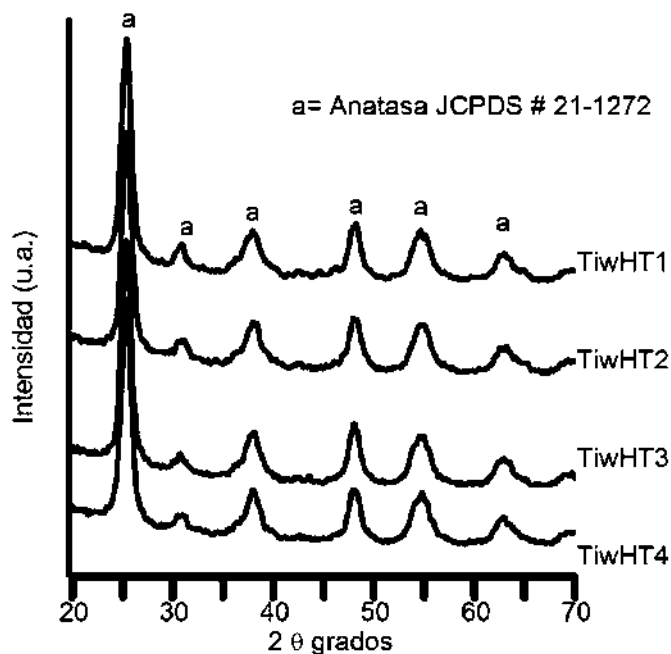


Figura 4.7 Difractogramas de RX de las muestras sintetizadas por el método hidrotérmico, calcinadas a 400°C.

Microscopía electrónica de barrido nos permite tener una idea más clara de la formación de las macro-mesoestructuras. En la Figura 4.8 se presentan las diferentes morfologías encontradas en las muestras sintetizadas por el método hidrotérmico. De las micrografías podemos observar como para la muestra de *TiwHT1*, se obtienen morfologías densas en la superficie (Fig. 4.8 b), al hacer un acercamiento podemos ver que estos agregados tienden a formar anillos, sin embargo no llegan a condensar totalmente y se rompen (Fig. 4.8 b), el mismo comportamiento se puede ver para la muestra *TiwHT2*. Sin embargo, la muestra c) *TiwHT3* presenta una estructura macroporosa ordenada en sus bordes. Esta muestra se analizará en forma detallada posteriormente.

Las morfologías obtenidas de las muestras *TiwHT1*, *TiwHT2* y *TiwHT4*, donde la variación de los solventes como el agua y/o el alcohol es mínima, difiere tanto de la muestra *TiwHT3* lo cual se debe a que la estructura se forma en base a un fenómeno de micro-emulsión. Las micro-emulsiones solo se encuentran bajo ciertas condiciones definidas, donde pequeños cambios pueden ó no generar la formación de las micro-emulsiones que por lo general coexisten con otras fases debido a un exceso de agua o alcohol y, frecuentemente, se encuentran muy cerca de las fases liotrópicas [109].

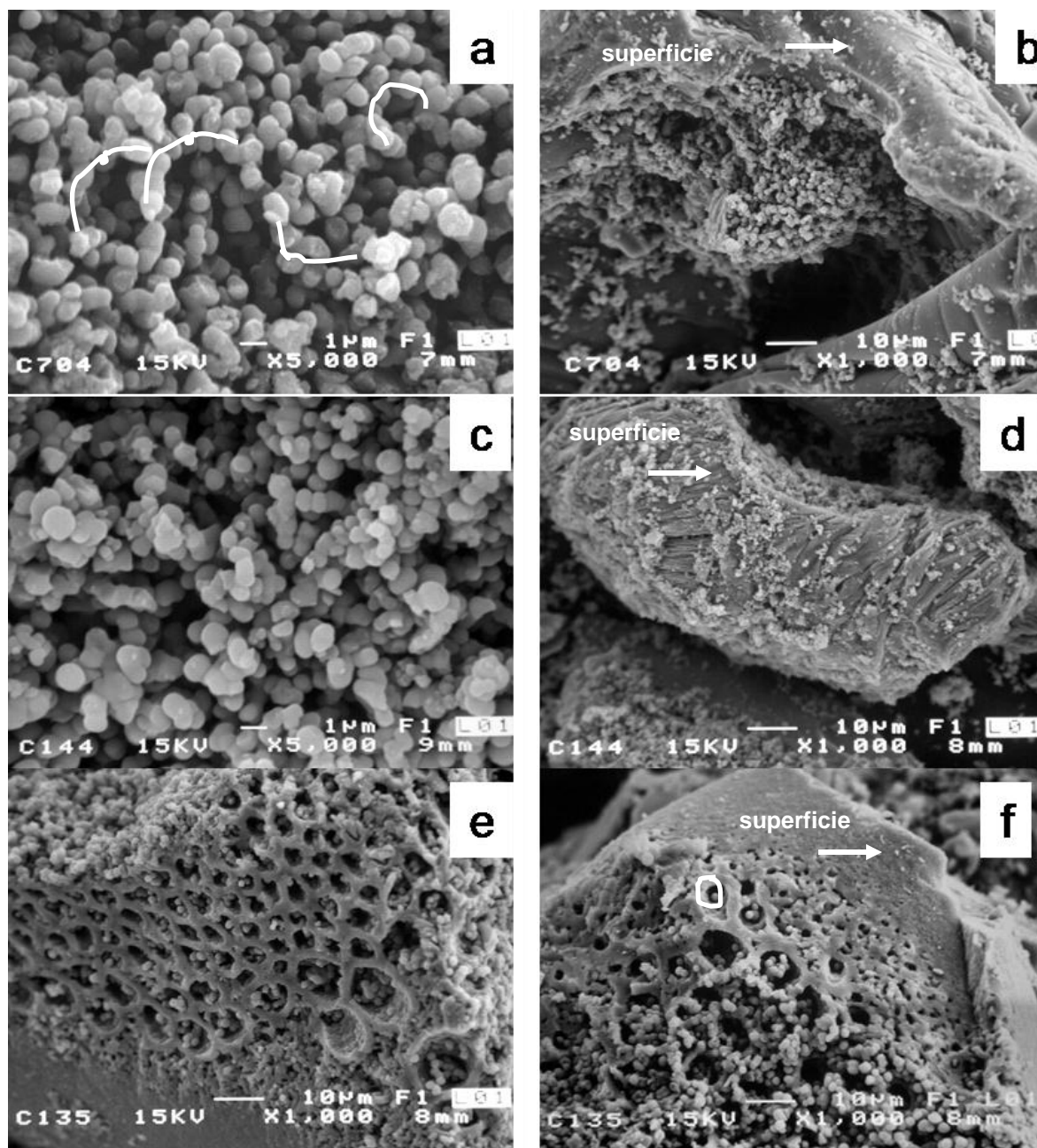


Figura 4.8 Micrografías de las muestras a) y b) *TiwHT1*, c) y d) *TiwHT2*, e) y f) *TiwHT3*.

El porcentaje de CRT para las muestras a alta relación molar de hidrólisis fue de 1.6 a 1.8 %. Este porcentaje de carbono se debe a la concentración de butóxido residual que permanecen aún después de haber sido calcinado a 400°C, recordando que el porcentaje de carbón residual de los polvos sintetizados a baja relación molar de hidrólisis, fue del doble que el determinado en los polvos obtenidos a alta relación molar de hidrólisis.

El área superficial obtenida en las muestras sintetizadas a alta relación molar de hidrólisis superó de cinco a seis veces al área superficial obtenida con la síntesis a baja relación molar de hidrólisis. Los resultados se presentan en la tabla 4.2. Estos valores altos de área superficial se deben al desarrollo de estructuras de mayor entrecruzamiento tipo fractal, obtenidas a mayor relación molar de hidrólisis y enriquecidas con el método hidrotérmico. Una vez definido el método de síntesis a seguir, se analizaron con mayor detalle, tanto la estructura cristalina con respecto a la temperatura de calcinación como la morfología de los polvos fotocatalíticos.

Tabla 4.2 Area Superficial específica obtenida para las muestras sintetizadas por el método hidrotérmico.

Muestra	<i>TiwHT1</i>	<i>TiwHT2</i>	<i>TiwHT3</i>	<i>TiwHT4</i>
S.S.A. BET (m ² /gr)	100	110	145	113

4.2.1 Análisis del comportamiento estructural en función de la temperatura de calcinación.

Los resultados obtenidos por MET son de microscopía de alta resolución (HRTEM), en las Figura 4.9 y 4.10 se muestran las imágenes de alta resolución obtenidas mediante MET para la muestra TT400. En la Figura 4.9 (a) se muestran diferentes partículas, las cuales fueron medidas por medio del *software Digital Micrograph* Gatan versión 1.0. Cuando las partículas son difíciles de observar entonces empleamos una herramienta para encontrar las partículas, este procedimiento se ilustra en la Figura 4.9 (b), una vez encontradas se toman medidas y se encuentra el tamaño promedio, que en este caso fue de 10 nm.

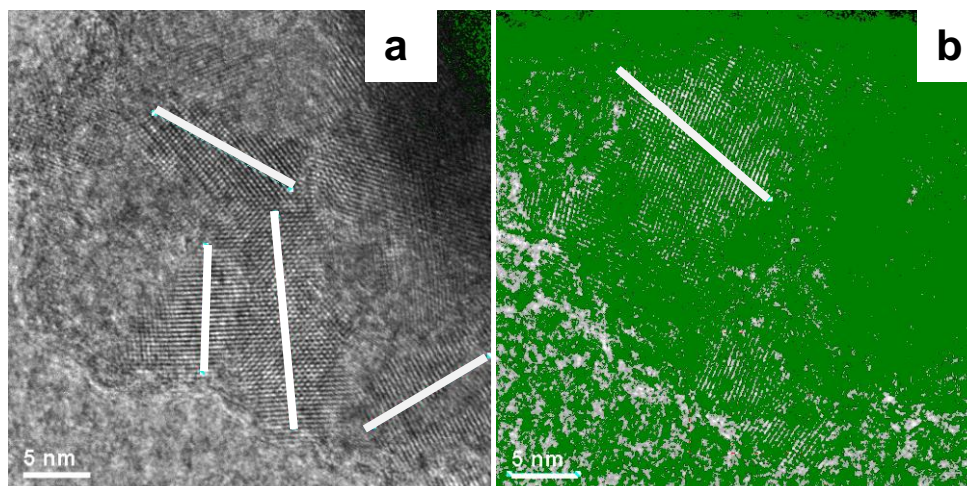


Figura 4.9. Imágenes de la muestra *TT400* a) muestra los cristales de titania y b) empleando el *software digital micrograph* para encontrar el cristal y hacer la medición correspondiente.

La Figura 4.10 muestra la imagen de alta resolución obtenida por MET. La Figura 4.10 (a), es la imagen original, por medio del *software digital micrograph* se seleccionó una partícula (área marcada en 4.10 (a)) que se muestra en la Figura 4.10 (b) y se obtuvo la imagen de difracción 4.10 (c). Así mismo se realizó la indexación de la partícula, corroborando que se trata de una nanopartícula de anatasa, presentando planos con distancias interplanares = 3.52 \AA , correspondiente al plano (101) del TiO_2 en fase anatasa JCPDS (21-1272).

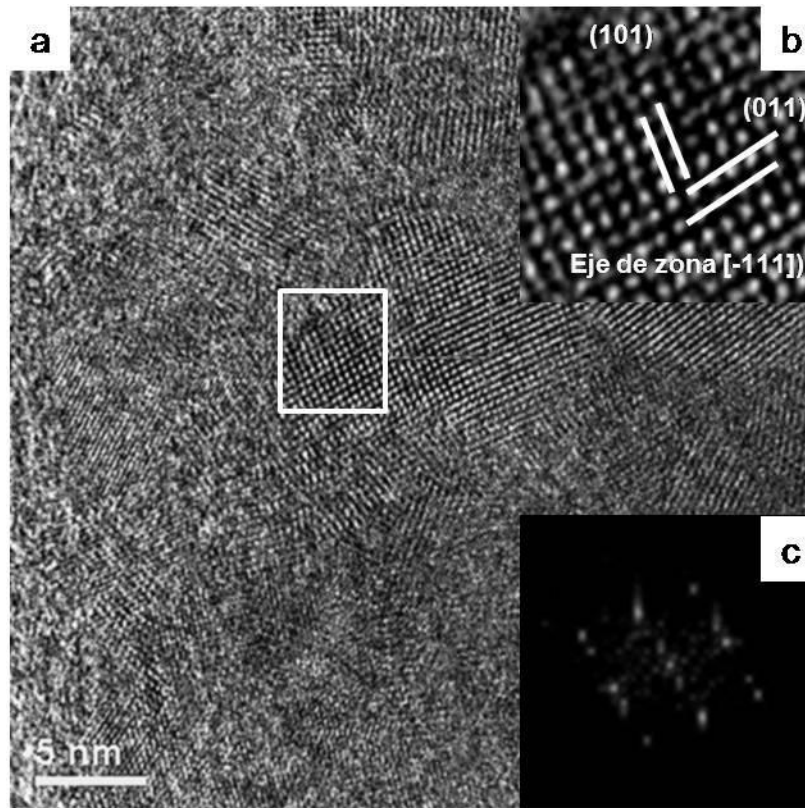


Figura 4.10 Imágenes de la muestra *TT400*, a) Imagen de alta resolución obtenida en el MET, b) ampliación del recuadro de la Figura a. c) difractograma obtenido de la imagen b, por medio del *software digital micrograph*, que muestra maclas por transformación de los cristales de anatasa.

Para el TiO_2 se realizó un estudio de DRX del fotocatalizador sintetizado y calcinado a diferentes temperaturas, los difractogramas, de la muestra (*TT*) que a partir de este momento será la muestra tal como fue sintetizada y después del secado a 100°C (*TT100*) y antes de la calcinación se muestran en la Figura 4.11, la muestra *TT100* presenta picos amplios de muy baja intensidad, que corresponden a la fase anatasa. Este resultado es importante ya que la fase anatasa la podemos obtener aun antes de la calcinación, lo cual concuerda con estudios realizados por Park y col. [41], quienes afirman que después del tratamiento hidrotérmico se tiene la fase anatasa. Por lo que el tratamiento hidrotérmico es el factor que favorece la obtención de la fase anatasa a baja temperatura, lo cuál puede ser a que éste tratamiento hace que se disminuya el tamaño de partícula aunado al tiempo que éste se realiza puede hacer que se logre la fase anatasa. el tamaño de la partícula se esto tiene grandes beneficios económicos, ya que no será necesario utilizar energía para obtener dicha fase. En las muestras calcinadas a 400 y 500°C se presenta un pico amplio correspondiente al plano (101) de la anatasa. Estos picos amplios se deben a que el tamaño del cristal es pequeño, debido a una cristalización incipiente, la cual comienza a ser de mayor intensidad y más definida al incrementar la temperatura a 600°C , indicando la formación de cristales de mayor tamaño. Hasta 700°C solamente se pudo constatar la presencia de la fase anatasa. La fase rutilo, se presentó en la muestra calcinada a 800°C , que se determinó por la presencia de picos pequeños correspondientes a dicha

fase. Este estudio de calcinación a diferentes temperaturas nos permitió definir las temperaturas de calcinación desde los 400 hasta los 700°C, libres de rutilo, ya que el TiO_2 , presenta solamente la fase anatasa.

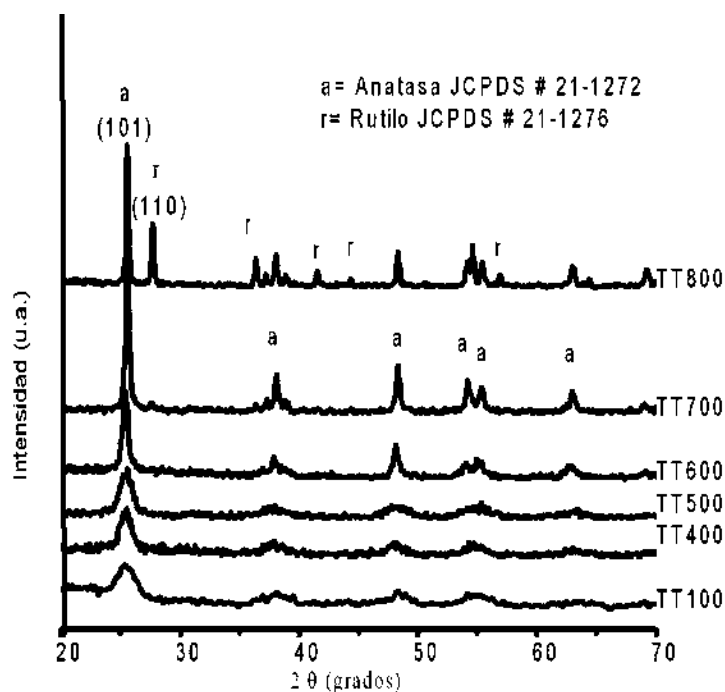


Figura 4.11 Difractogramas de los agregados de TiO_2 , calcinados a diferentes temperaturas, (a) representa los picos de difracción de la anatasa y (r) los de rutilo.

4.2.2 Morfología macro-mesoporosa

La microestructura de titania fue determinada directamente por microscopía electrónica de barrido (MEB), la cual, aún en su nivel de resolución, nos proporcionó información sobre las propiedades mesoscópicas de las muestras calcinadas. Primeramente se presenta la morfología para el TiO_2 , en la Figura 4.12, para la muestra *TT400*, en la Figura (a) se muestra la morfología a bajas ampliaciones, ésta es porosa y con una superficie irregular formada por agregados esféricos aglomerados. La Figura 4.12 b) es de otra zona, la cual presenta poros de tamaño submicrómico, alrededor de 4 a 8 μm , y nuevamente se pueden ver agregados esféricos con tamaños que van de los 1 a 3 μm . Al hacer un acercamiento a la superficie, en apariencia lisa, de la Figura 4.8 (f) se encuentra una superficie porosa, que pudo ser observada a mayores ampliaciones (40000X) (Figura 4.12 (d)), donde se observa que las paredes de los poros están constituidas por un ordenamiento de los agregados esféricos a nivel nanométrico, estos agregados esféricos se pueden distinguir debido a la curvatura que se observa en sus bordes.

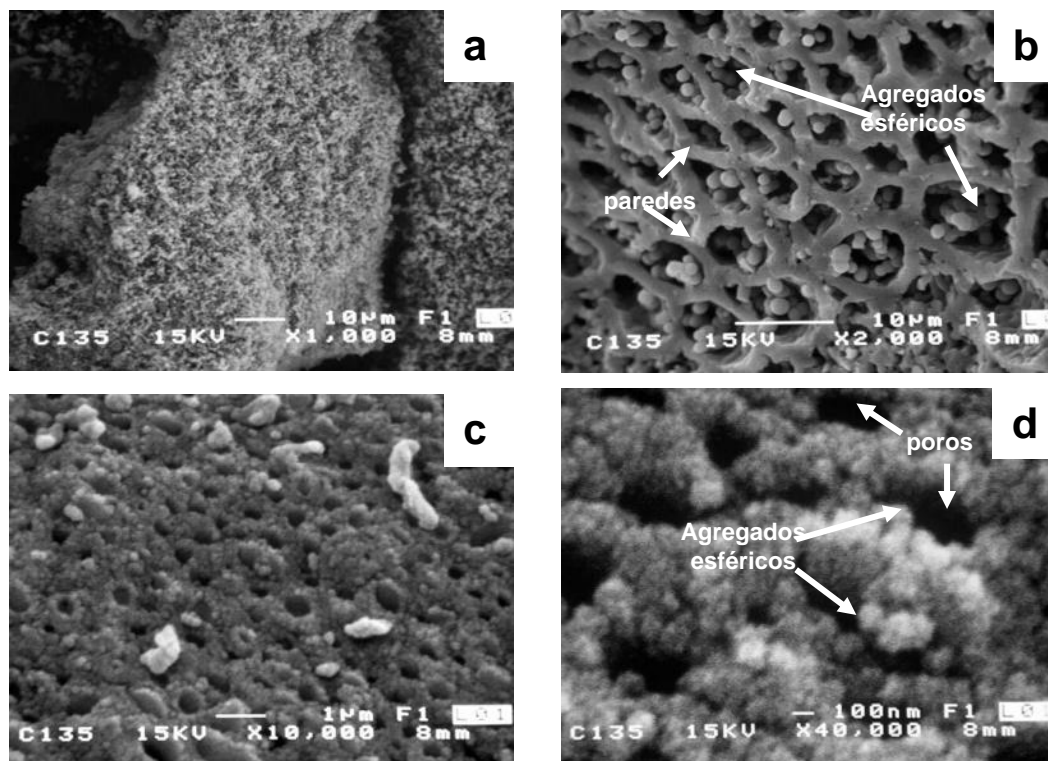


Figura 4.12 Micrografías de MEB para la muestra *TT400*.

4.3 Resultados del sistema mixto $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizado por el método hidrotérmico

Se muestran los resultados para las muestras denominadas *TA10400*, *TA20400*, *TA30400* y *AT400*, para determinar la estructura cristalina, propiedades texturales y determinar si se lleva a cabo la eliminación del surfactante y de los precursores orgánicos.

4.3.1 Estructura cristalina

La Figura 4.13 muestra los difractogramas del sistema $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, para las muestras calcinadas a 400°C . Para la muestra *TT400* se identifica la fase anatasa, y un pico amplio y de baja intensidad para la fase brukita (ICDD 29-1370). Las muestras *TA20400* y *TA30400* presentan una disminución en la intensidad de los picos difractados, esta disminución está directamente relacionada con el porcentaje de Al_2O_3 y nos indica una menor cristalización. También se observa un ensanchamiento de los picos, que se debe al tamaño tan pequeño de cristal, de acuerdo a la relación de Debye-Scherrer, que indica que el tamaño del cristal es inversamente proporcional al ancho en la parte media del pico de difracción. El patrón de difracción de la muestra *AT400*, que contiene sólo Al_2O_3 , presenta dos picos amplios ubicados en 46° y 66° de 2θ , que corresponden a los planos (331) y (620) de la fase γ -alúmina según la tarjeta JCPDS (79-1558). Según J. Cejka y col. [110], obtuvieron la fase δ -alúmina,

sintetizando Al_2O_3 mesoporosa con sec-butóxido de aluminio. Por otro lado, N. Cruise [111] y N. Yao [23] obtuvieron γ -alúmina al calcinar a 500°C y 450°C , y que fue sintetizada con un precursor de nitrato de aluminio.

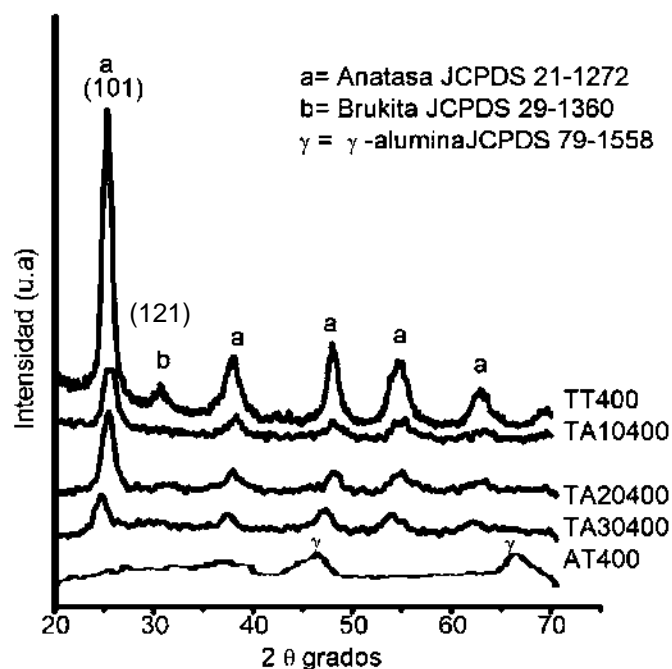


Figura 4.13 Patrones de DRX de las muestras *AT400*, *TT400*, *TA10400*, *TA20400* y *TA30400* calcinadas a 400°C por 5 h. Difracciones de la anatasa marcados con la letra (a) y el de la brukita (b).

Las diferentes fases obtenidas de Al_2O_3 dependen fuertemente del método de síntesis y del tamaño de partícula, lo cual ha sido reportado por diferentes investigadores en estudios para varios sistemas; en el caso de la Al_2O_3 , las fases η , δ y γ son reportadas como fases de transición o metaestables por lo que, las condiciones de su obtención varían de acuerdo a las condiciones de síntesis como se expresó anteriormente. La fase γ -alúmina generalmente aparece en el rango de 400 a 700°C y la aparición de la fase δ -alúmina comúnmente aparece reportada a temperaturas de calcinación por arriba de los 800°C , cuando se maneja procesamiento tradicional por polvos.

Las micrografías obtenidas por MET para la muestra *TA20400* se presentan en la Figura 4.14. Con el procesamiento digital de imágenes por medio del software *digital micrograph "Gatan"*. La figura 4.14 (a) muestra una partícula, delimitada en un recuadro, la cual se presenta indexada en la Figura 4.14 (b), presentando fase anatasa cuyos parámetros de red, según la tarjeta JCPDS 21-1272, son: $a=3.7852$ y $c=9.5139$ Å. Las distancias interplanares $d(101)=3.52$ Å, $d(112)=2.332$ Å, que corresponde a la fase anatasa de la titania.

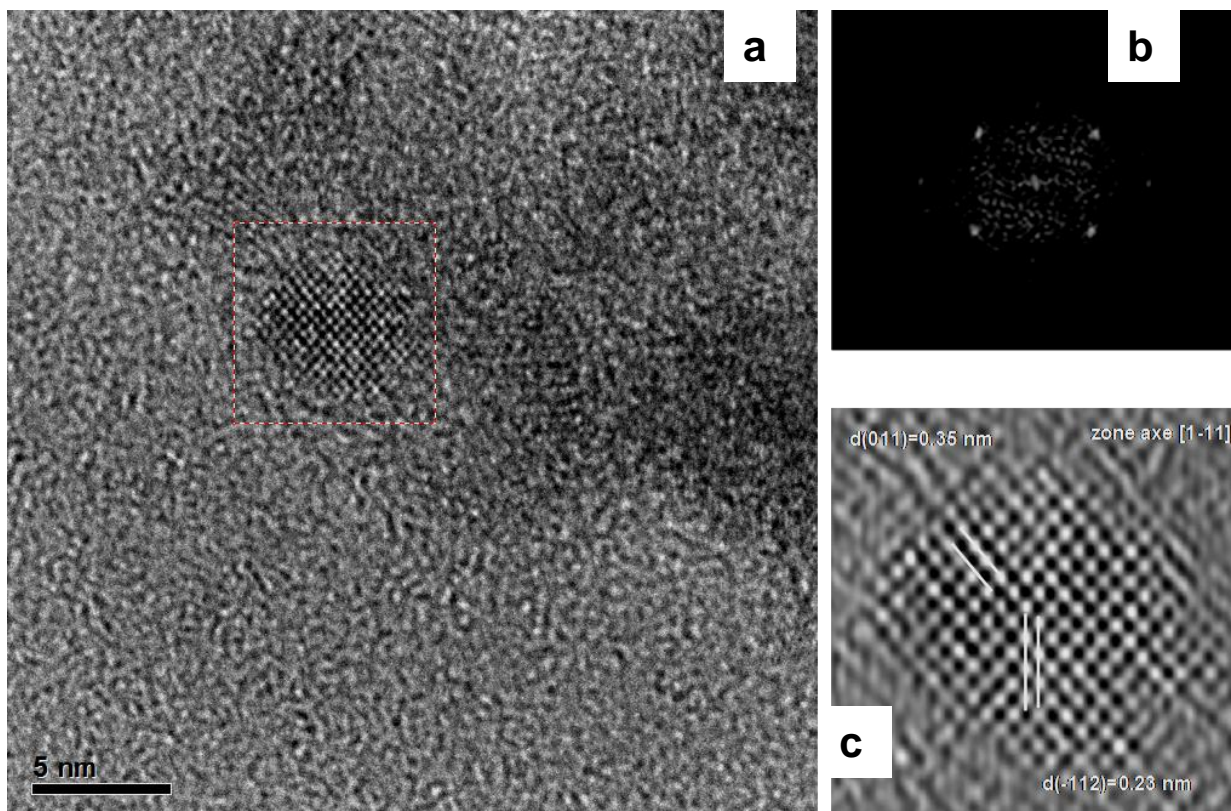


Figura 4.14 Micrografía de una nanopartícula de TiO_2 , a) imagen obtenida, b) difractograma obtenido de la nanopartícula, c) nanopartícula en fase anatasa.

Para estimar el tamaño promedio de los cristales de anatasa se midieron, como ya se detalló utilizando el *software Digital micrograph*, de las imágenes obtenidas por MET, los resultados de estas mediciones se muestran en la Figura 4.15, en el histograma se muestra que hay un mayor número de cristales con tamaño en el rango de lo 4 a 5 nm.

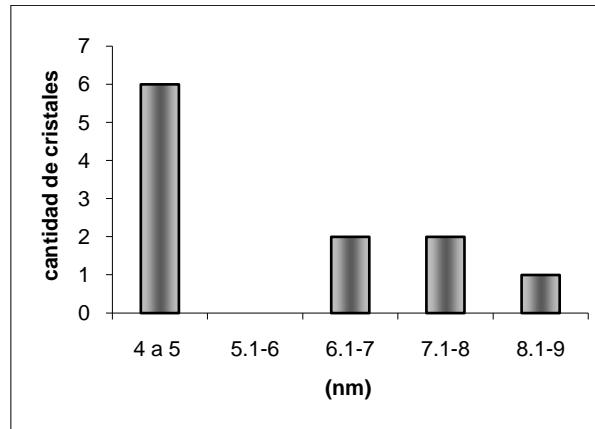


Figura 4.15 Tamaño promedio de los cristales de anatasa en la muestra *TA20400*.

El tamaño de cristal tan pequeño se debe a la cristalinidad incipiente de la muestra, ya que está constituida por nanocristales inmersos en una fase amorfa, ver Figura 4.16, este resultado también lo sustentan los difractogramas de difracción de rayos-X, que muestran una baja cristalización.

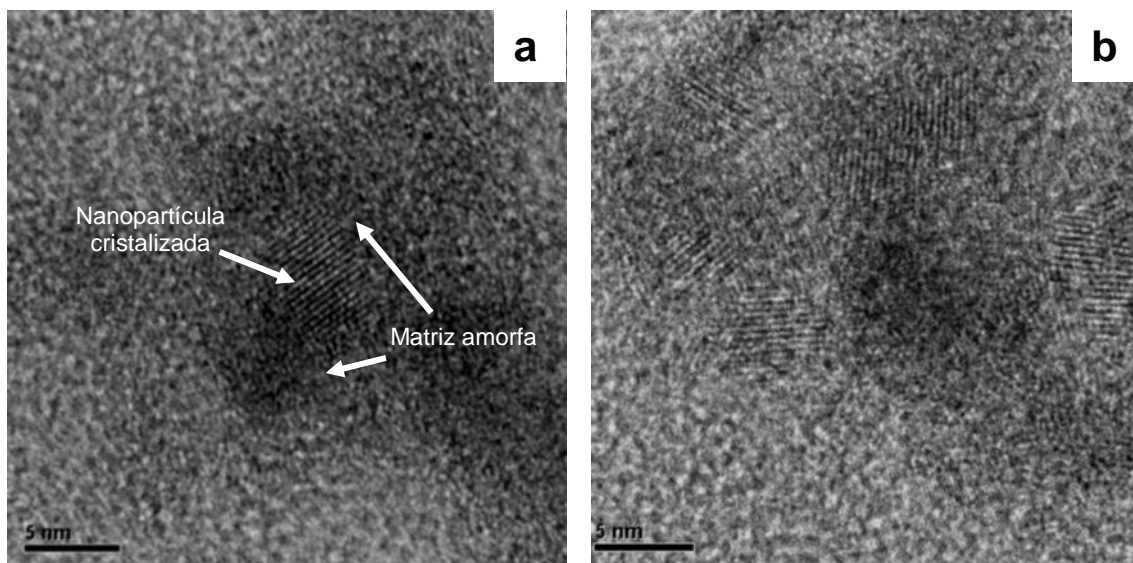


Figura 4.16 Nanopartículas de TiO_2 de la muestra *TA20400*, que está rodeada por una fase amorfa del óxido de titanio.

4.3.2 Propiedades texturales

Las Figuras 4.17 y 4.18 (a), (b), (c) y (d) corresponden a las imágenes obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido de las muestras *TA10400*, *TA20400*, *TA30400* y *AT400*, respectivamente. Estas micrografías (Fig. 4.17) muestran los poros vistos desde la superficie, además de que todas las composiciones presentan éste tipo de morfología. Es interesante mencionar que los canales microscópicos ultralargos que se observan en la figura 4.17 (b) están ordenados paralelamente unos a otros y perpendiculares a la tangente de la superficie de la partícula. Este resultado es consistente con lo obtenido por X. Wang y colaboradores [8], la extensión de los arreglos macroporosos ordenados paralelamente se pueden observar colocando la muestra de lado.

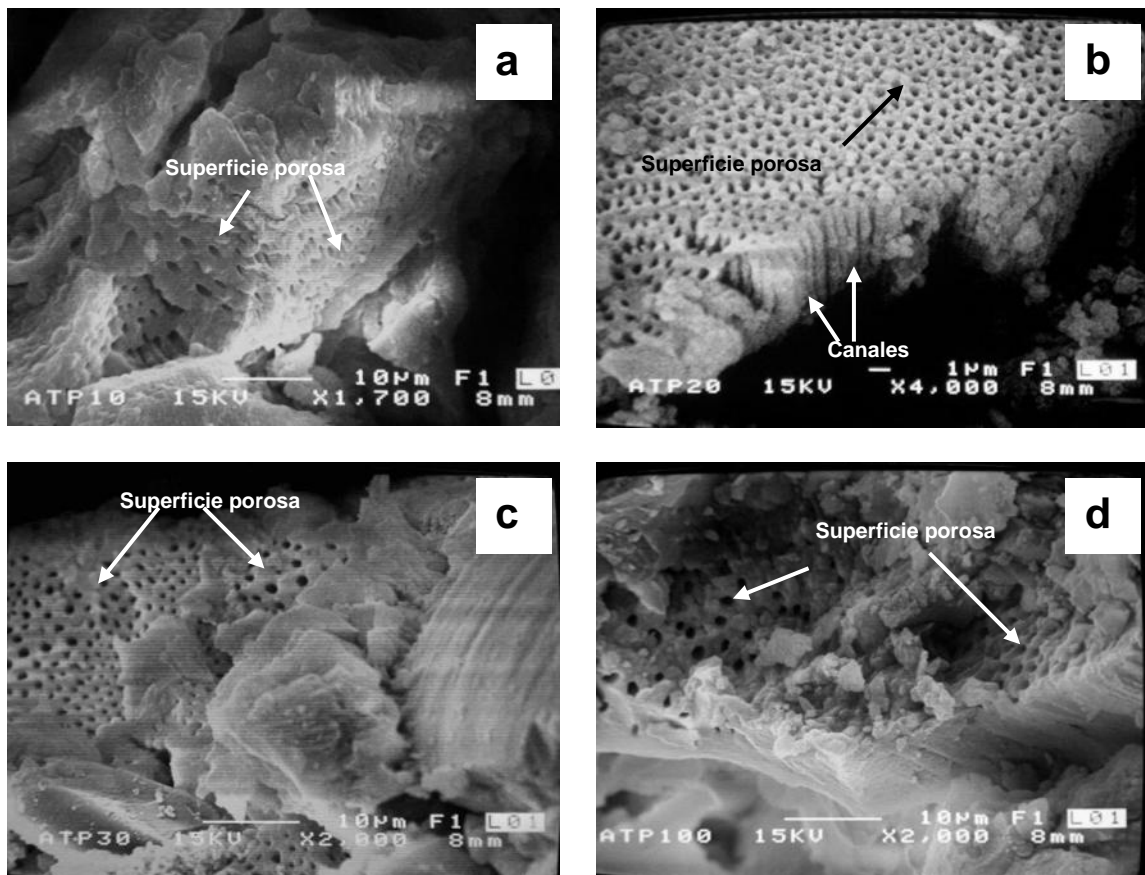


Figura 4.17 Micrografías de las muestras (a) *TA10400*, (b) *TA20400*, (c) *TA30400* y (d) *AT400*.

En la serie de imágenes de la figura 4.18 se puede observar la muestra de lado de tal manera que se pueden ver los canales porosos. Nuevamente, todas las composiciones del sistema mixto presentaron el mismo tipo de morfología. Este resultado es especialmente útil si deseamos sintetizar $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en composición diferente a las aquí presentadas para aplicaciones específicas.

Sí recordamos que los macroporos de *TT400* median entre 4 y 8 μm y de las figuras 4.17 y 4.18 (d), se encontraron macroporos con tamaños que oscilan entre los 70 y 140 nm, éstos tamaños tan diferentes entre la titania y la Al_2O_3 probablemente se debe a la diferencia en el carácter hidrofóbico de estos óxidos y las subsecuentes diferencias en el grado de hidrólisis entre los productos de hidrólisis del titanio y del aluminio durante la formación de las micelas en cada sistema.

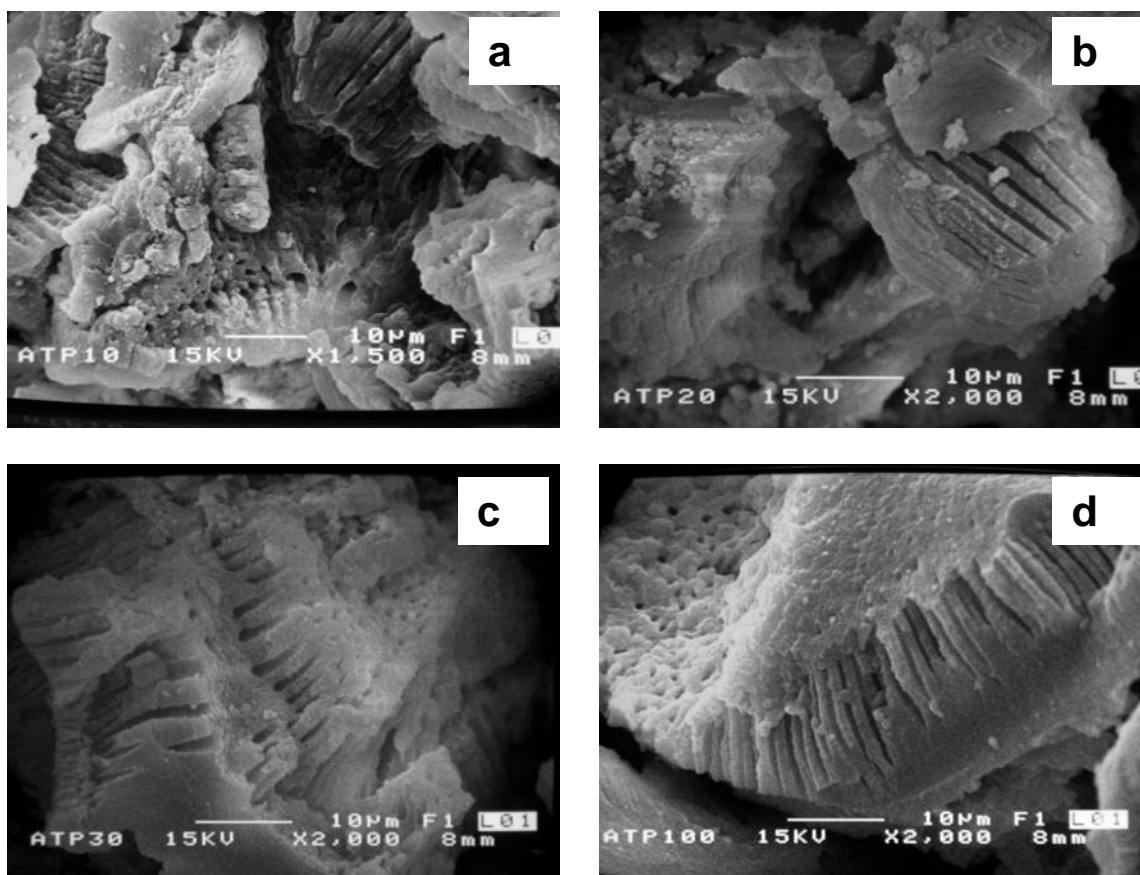


Figura 4.18 Micrografías de las muestras (a) *TA10400*, (b) *TA20400*, (c) *TA30400* y (d) *AT400*.

En la Figura 4.19, se muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra *TA20400* a mayores ampliaciones (20 000X) con el objeto de mostrar las paredes de los mesoporos que están compuestas de nanopartículas agregadas e interconectadas. La morfología de partículas finas indica que las altas áreas obtenidas se deben a la porosidad abierta interconectada y también a la porosidad nanométrica entre partículas.

La estructura mesoporosa interconectada y abierta esta constituida por tamaños de poros que van de los 30 a 50 nm

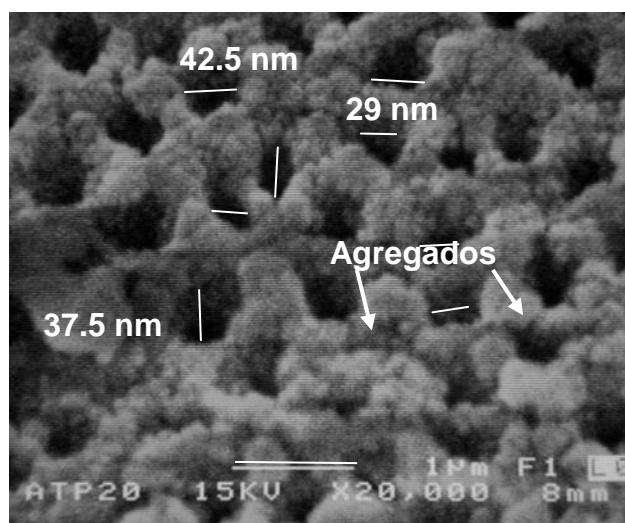


Figura 4.19 Micrografía SEM de la muestra TA20400.

Por medio de la técnica Contraste-Z (*HAADF*) realizada en el MET se pueden obtener imágenes de composición, donde los puntos brillantes corresponden al elemento con mayor número atómico, y las partes oscuras son del menor número atómico. De acuerdo con esto las áreas negras serán los lugares donde existe ausencia de materia, es decir, es en ese lugar donde se pueden distinguir los poros. La Figuras 4.20 (a) nos muestran la imagen obtenida en el microscopio Philips Tecnahi 2010, que corresponden a la muestra TA20400, en la que se pueden ver los poros con tamaños que van de 10 a 20 nm. La Figura 4.20 (b) es un dibujo que nos ayuda a visualizar de mejor manera la porosidad, en el que las partes oscuras representan poros y la parte blanca a los óxidos mixtos.

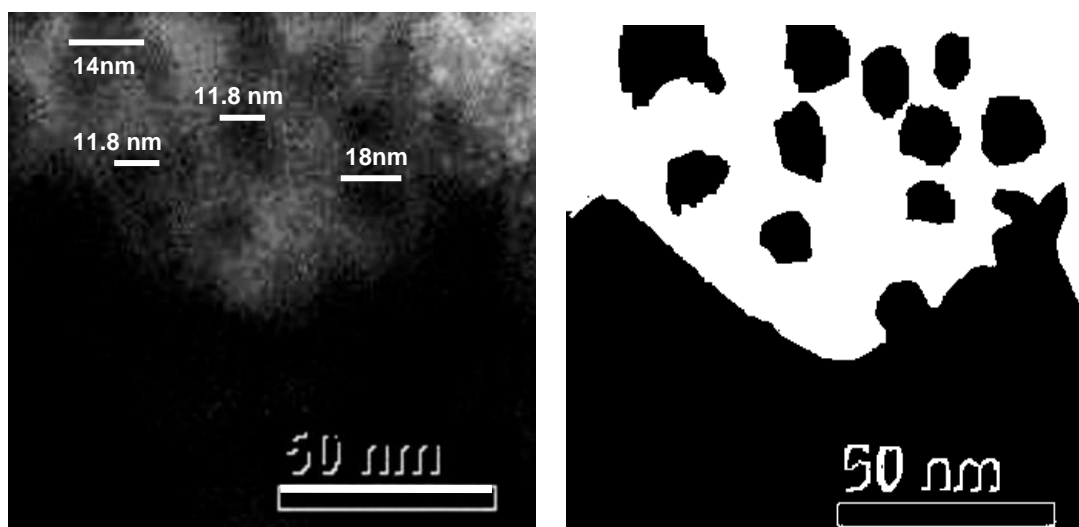


Figura 4.20 a) Imagen del MET de la muestra TA20400, b) dibujo de la imagen obtenida por TEM.

La Figura 4.21 muestra las imágenes de las cristalitas (Figura (a)) de tamaños que van desde los 2 a los 6 nm., así como de las nanopartículas (Figura (b)) que tienen tamaños de 15 a los 30 nm. Podemos observar que la forma de las cristalitas es esférica, semejando a la morfología observada por MEB, lo cual está en concordancia. Por medio de esta técnica podemos observar la mesoporosidad, que como mencionamos antes, se forma por las cavidades entre partículas esféricas, además de la mesoporosidad generada por la asociación de micelas (observada en la Figura 4.20).

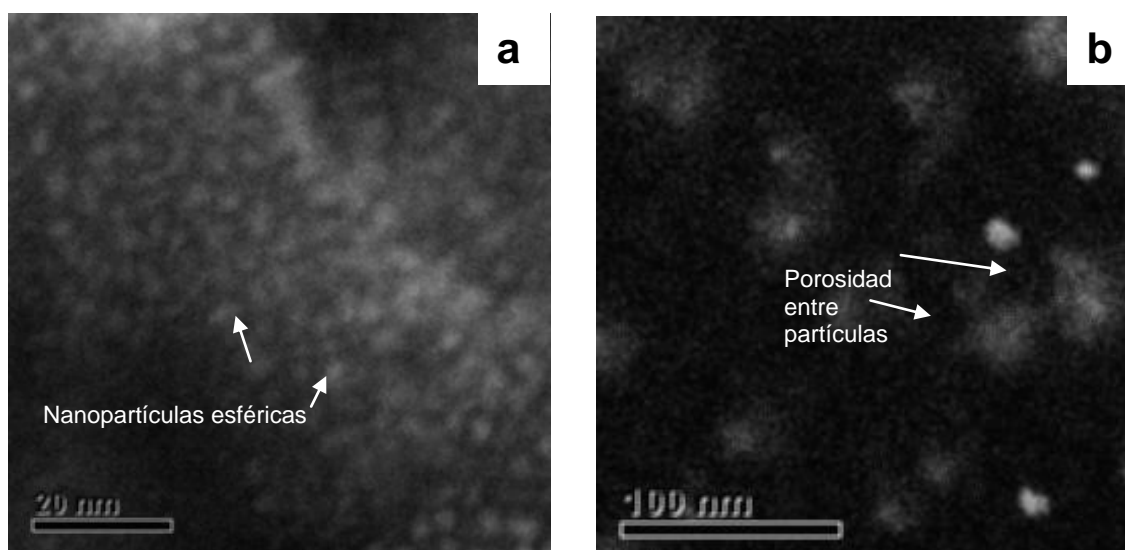


Figura 4.21 Imágenes de MET de la muestra de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestra TA20400, a) nanopartículas esféricas, b) porosidad entre nanopartículas, tomada de una zona densa.

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 para la titania y los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se presentan en la Figura 4.22, estas isothermas son del tipo 4, características de materiales mesoporosos. En esta misma Figura, se observa claramente como aumenta el volumen de adsorción, debido al incremento del área, al incrementarse el porcentaje de Al_2O_3 . Aumentar el área significativamente con la adición de la Al_2O_3 era uno de los objetivos que se buscaba con el fin de mejorar la superficie disponible para la reacción de fotooxidación. Así mismo, la razón lineal del área con el porcentaje de Al_2O_3 nos sirve para diseñar fácilmente materiales con áreas requeridas para aplicaciones específicas, como en catálisis heterogénea donde las áreas requeridas está en el rango de los 100 a 400 m^2/g [112]

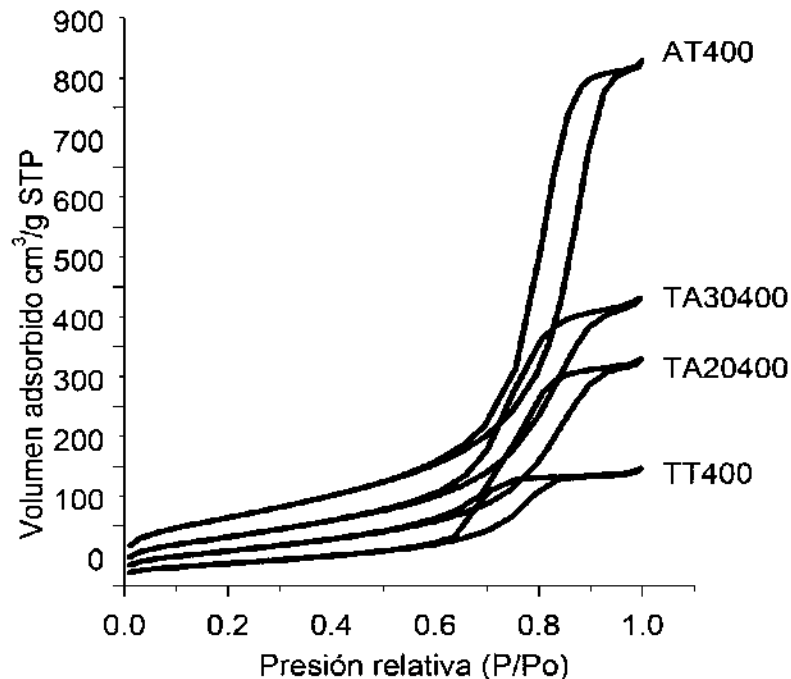


Figura 4.22 Isotermas de adsorción-desorción del sistema $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Los resultados de área superficial específica (S_{BET}), y de diámetro de poro por el método *BJH* (Barrett Joyner-Hallenda) tanto de adsorción como de desorción se reportan en la 4.3, en esta tabla se observa que para todas las muestras, el diámetro promedio de desorción es menor que el de adsorción, esto se debe a que los poros son angostos en la superficie y más amplios en el interior de los polvos. Por otro lado, el diámetro de poro aumenta proporcionalmente conforme se incrementa el porcentaje de Al_2O_3 .

Para la muestra *TT400*, se obtienen áreas similares a las reportadas por Q. Sheng y col. [99] quienes emplearon el butóxido de titanio como precursor del óxido metálico. Sin embargo, esta área concuerda más con X. Wang y col. [8] que obtuvieron áreas de 201 y 85 m^2/g para una temperatura de calcinación de 350° y 500°C, respectivamente, con una síntesis a partir del tetraisopropóxido de titanio y utilizando un surfactante no iónico, el Brij 56. Trong [113], obtuvo un $\text{SSA} = 310 \text{ m}^2/\text{g}$ cuando calcinó a 300°C por 4 hrs. con una velocidad de calentamiento de 1°/min. Por medio de una síntesis con surfactantes catiónicos y usando peroxititanatos como precursor metálico. P. Yang y col. [102], sintetizaron TiO_2 utilizando Block copolímeros como surfactantes y TiCl_4 como precursor metálico, obteniendo $\text{SSA} = 205 \text{ m}^2/\text{g}$. Wan Yu-de y col. [114] sintetizaron titania mesoporosa a partir de alcóxidos de titanio y empleando dodecilamina como surfactante, obteniendo áreas de 124 y 48 m^2/g calcinando a 350 y 450°C, respectivamente. Ellos obtuvieron áreas bajas ya que secaron a condiciones ambientales.

Q. Sheng y col. [99], obtuvieron un área de 101 m²/g al sintetizar titania a un pH de 12 y por dispersión ultrasónica, utilizando butóxido de titanio y dodecilamina como surfactante. De estos reportes podemos afirmar que el área disminuye drásticamente al aumentar la temperatura de calcinación de 300 a 500°C. Además de que los valores del área obtenida dependerán de las condiciones de síntesis, tales como precursores, pH, tipo de surfactante, ciclo de calcinación, y del método de síntesis. Sin embargo, el área de la muestra AT20400 y AT20500 no varía considerablemente ya que pasa de 239 a 211 m²/g.

En los resultados de área superficial se pudo corroborar la mejora en las propiedades texturales que aportó la adición de la Al₂O₃. Lo cual concuerda con diferentes estudios tanto en materiales mesoporos [64,115, 116] como en síntesis de sistemas por sol gel y otros [23,117, 118].

Tabla 4.3 Área superficial y diámetro de poro promedio, para el sistema TiO₂-Al₂O₃ de las muestras calcinadas a 400°C.

Muestra	Área superficial específica (S _{BET}) m ² /g	Diámetro de poro promedio (BJH adsorción) nm	Diámetro de poro promedio (BJH desorción) nm
TT400	136	8.5	6.6
AT20400	239	9.1	8.1
AT20500	211	9.9	8.2
AT30400	297	9.2	7.9
AT400	413	12.1	9.9

Con el fin de visualizar de mejor manera la macroporosidad y porosidad entre partículas se realizó el siguiente diagrama Figura 4.23. Teniendo en cuenta que la extinción de la luz en semiconductores, sigue la ley exponencial $I=I_0 \exp(-\alpha l)$, donde l es la distancia a la que penetra la luz y α es la longitud de penetración recíproca. En la TiO₂ α tiene un valor de 2.6 x10⁴ cm⁻¹ a 320 nm lo que implica que la longitud de onda de 320 nm se extingue un 90 % después de haber atravesado una distancia de 3900 Å ó 390 nm. En ésta figura las líneas continuas representan los caminos entre macroporos, los cuáles sirven para difundir, luz y materia (reactivos o productos). El recuadro a la derecha es una ampliación que nos permite visualizar la porosidad entre partículas nanométricas.

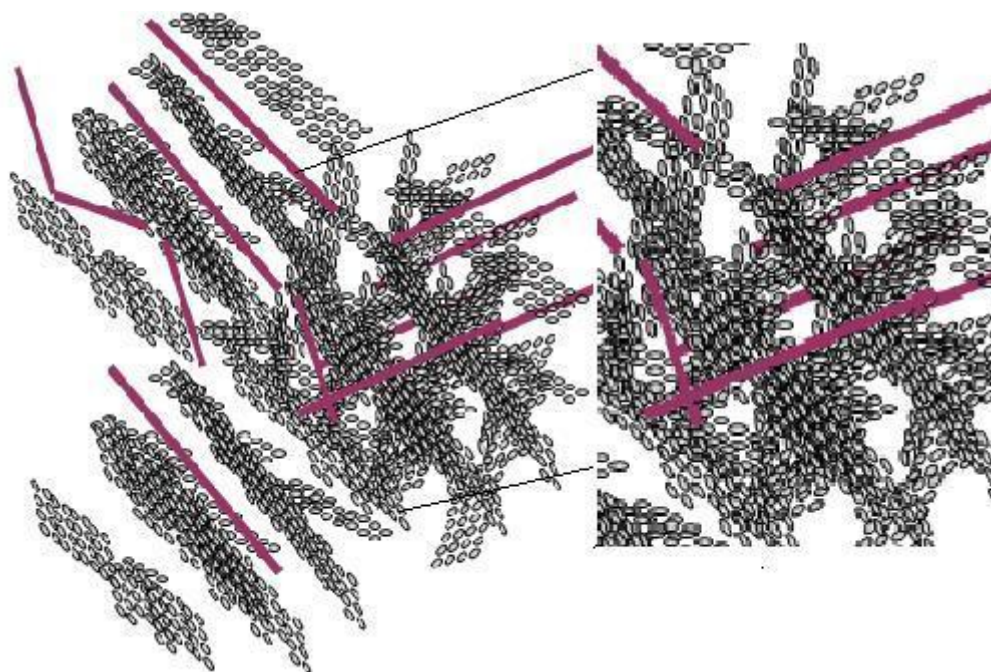


Figura 4.23 Diagrama de los macroporos y de la porosidad entre partículas nanométricas.

4.3.3 Eliminación del surfactante y de los alcóxidos precursores

Los análisis de EDS realizados en el MEB, se muestran en la Figura 4.24, en la que la composición de la muestra sintetizada fue de 80 % mol de TiO_2 y 20 %mol de Al_2O_3 , y el análisis cuantitativo por medio de esta técnica nos da una relación molar del 92 y 8% respectivamente. Este resultado se debe a la diferencia en la velocidad de hidrólisis y consecuentemente la segregación del aluminio. Para complementar este estudio se realizó un mapeo de la muestra que se presenta en la Figura 4.25. En la Figura 4.25 (a) se muestra la imagen y la distribución de los átomos metálicos que la componen, la (b) y (c) muestra la distribución de los átomos de titanio y aluminio respectivamente. Como se puede observar en la Figura 4.25 (b) y (c) la distribución es homogénea en todo el catalizador, lo cual no concuerda con los resultados de EDS.

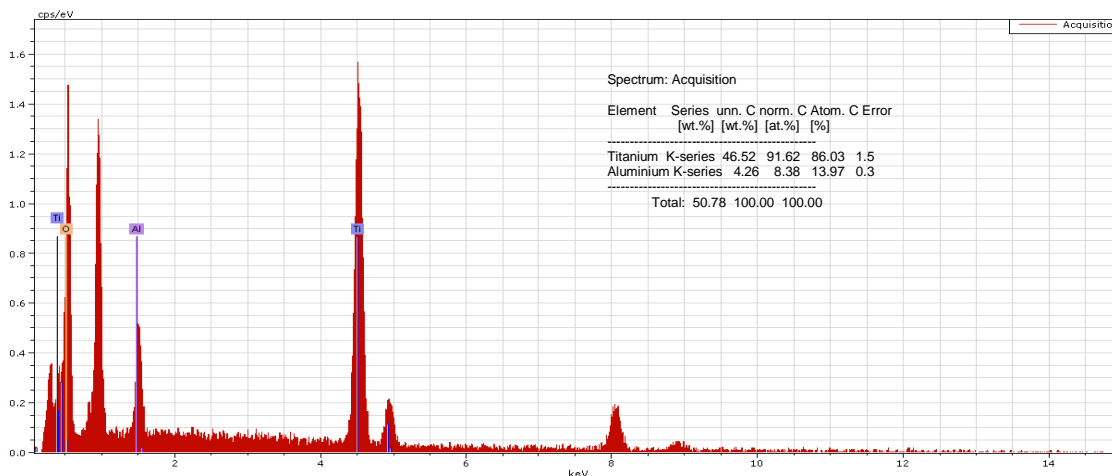


Figura 4.24 EDS para la muestra *TA20400*.

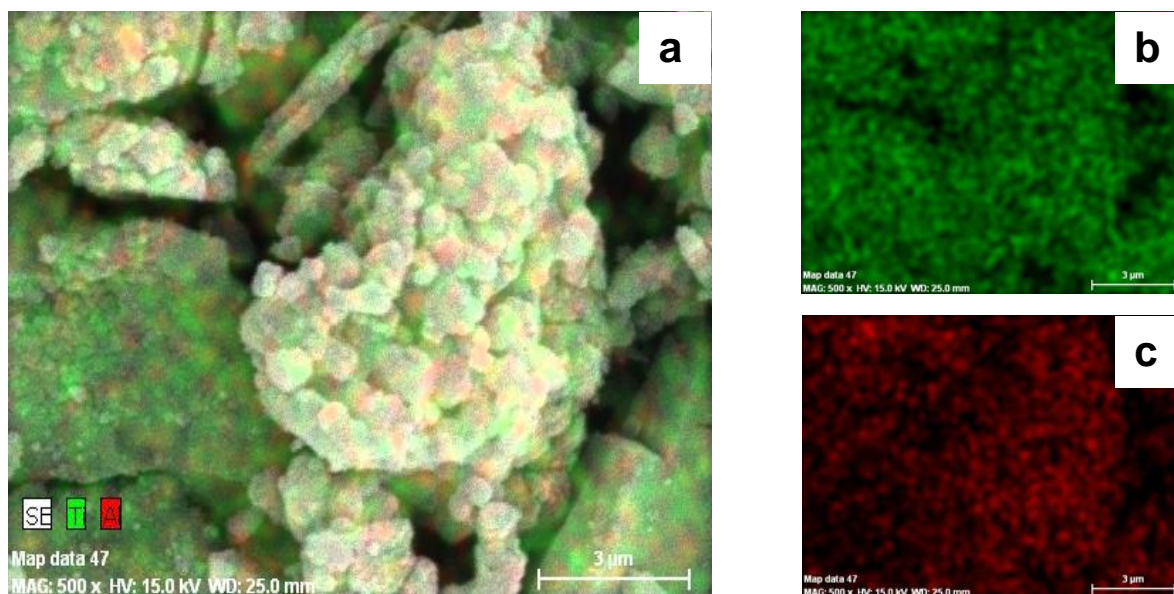


Figura 4.25 Distribución de los iones metálicos en la muestra *TA20400*. a) Imagen SEM y la distribución de los metales Ti y Al. b) Distribución del Titanio en color verde, c) Distribución del aluminio en color rojo.

Se analizaron los polvos de los óxidos puros de TiO_2 y Al_2O_3 así como los óxidos mixtos de TiO_2 - Al_2O_3 y TiO_2 - ZrO_2 tanto de las muestras frescas como de las muestras calcinadas a 400°C , por espectroscopía de Infrarrojo en el rango de 4000 - 400 cm^{-1} con pastillas de KBr grado espectrofotométrico. En la Figura 4.26 se presentan los espectros FT-IR de *TT100*, *TA20100*, *AT100*, y del surfactante tween-20 con el fin de obtener las vibraciones que presentan las muestras y poder asociarlas con las de los óxidos mixtos sintetizados. En los espectros las bandas a 3420 y 1638 cm^{-1} indican la vibración del enlace OH, el enlace C-H del alcano se presenta en las bandas localizadas a 2920 y cm^{-1} , la vibración del grupo C=O se presenta a 1638 . A 1736 y 1468cm^{-1} , se presenta la vibración del enlace C-H del grupo alcano y 2870 y 1348 cm^{-1} los correspondientes al enlace C-H del

grupo alqueno, los grupos característicos de los ésteres debido al tween-20 se presentan a 1109 y 1306 cm^{-1} . Las vibraciones de alcanos y alquenos se deben a los precursores orgánicos del titanio y de aluminio, y para el surfactante a la cadena polimérica que lo conforma.

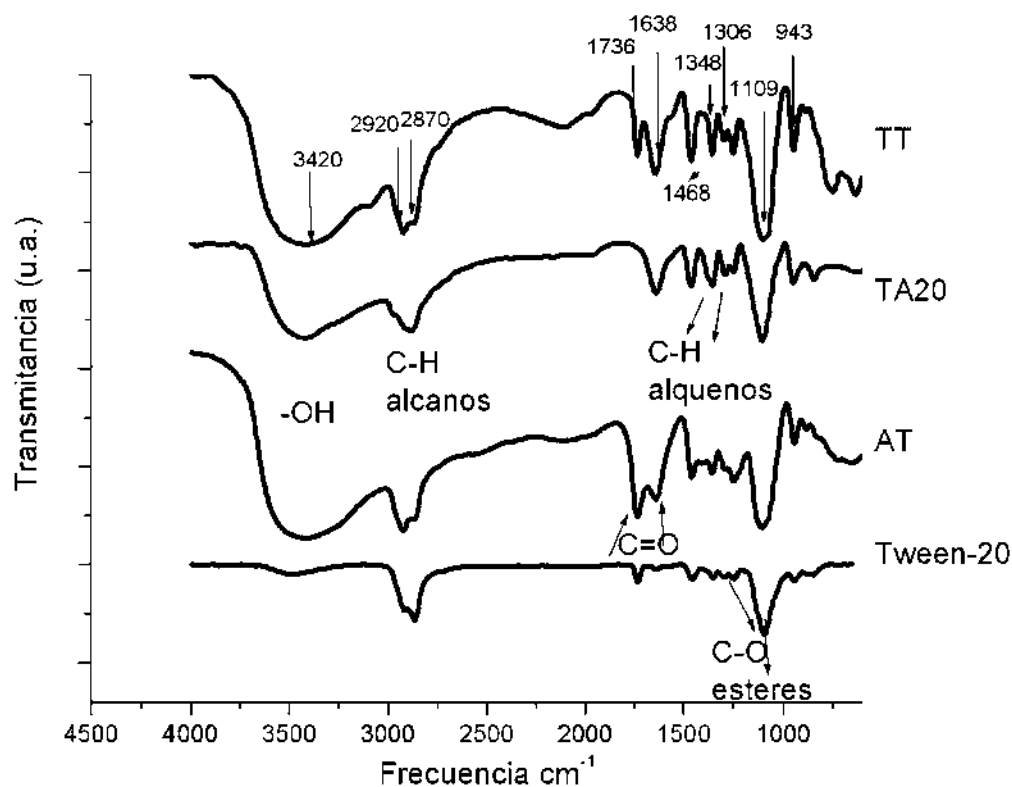


Figura 4.26 Espectros de IR para *TT100*, *TA20100*, *AT100* y surfactante Tween-20.

En la Figura 4.27, se presentan los espectros de IR para la titania y el sistema de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinados a 400°C ; todos los espectros presentan bandas ubicadas a 3425 y 1637 cm^{-1} , las cuales son asignadas a la vibración del enlace O-H del agua fisisorbida y de los grupos OH residuales que se atribuye a los enlaces Ti-OH que se forman durante la gelación [104]. Las vibraciones de baja energía localizada entre 2927, 1450 y 2847, 1390 cm^{-1} se deben a los enlaces CH_3 y CH_2 [119] de la cadena de carbonos del surfactante y de los precursores orgánicos empleados en la síntesis, indicando que aún no se eliminan completamente, por lo que se infiere que éstos son difíciles de eliminar o se tiene que calcinar a mayor temperatura. Sin embargo, todas las señales han disminuido considerablemente en intensidad, misma que se relaciona con la concentración.

Las vibraciones de los enlaces de O-Ti-O se localizan a 615 cm^{-1} como una banda amplia, las bandas características de la Al_2O_3 se ubican en 1034 y 563 cm^{-1} . En los espectros de las muestras del sistema de óxidos mixtos se observa una tendencia; conforme la concentración de la Al_2O_3 incrementa, la banda amplia localizada en 615 cm^{-1} comienza a formar un hombro y dos bandas entre 798-856 y la otra en 558-563 cm^{-1} , esta última es la vibración asociada al óxido de aluminio.

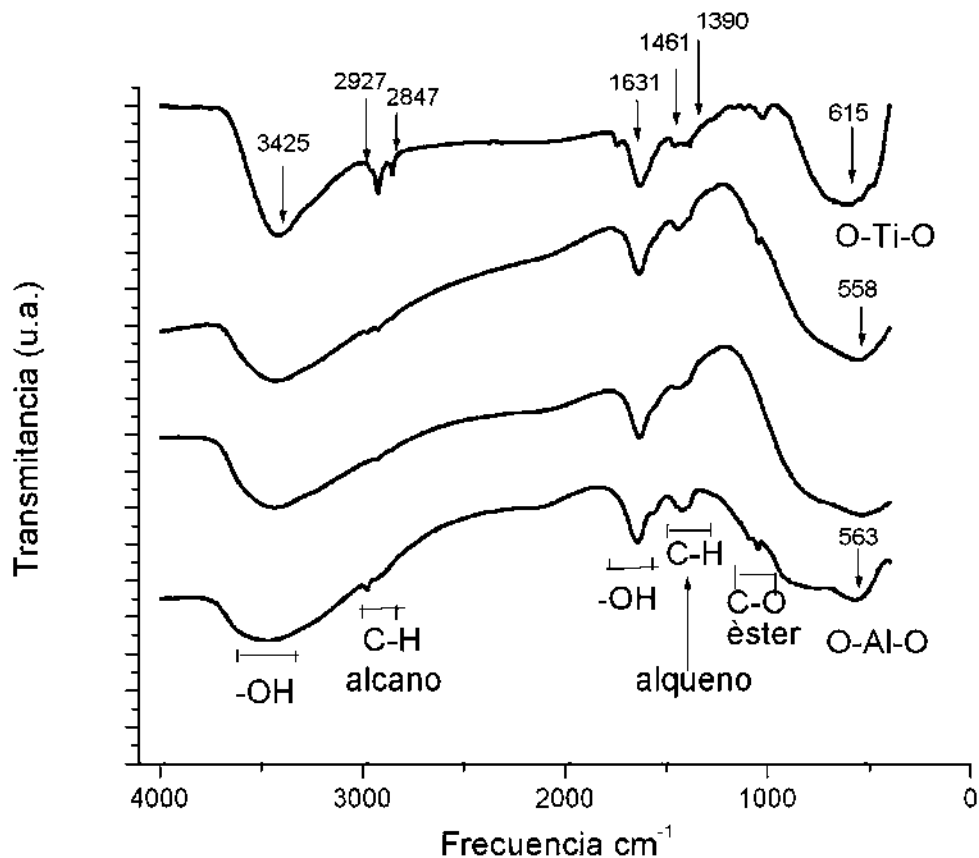


Figura 4.27 Espectros de Infrarrojo del sistema mixto $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Los termogramas de las muestras *TT*, *AT*, *TA10*, *TA20* y *TA30* se presentan en la Figura 4.28. La pérdida de peso por debajo de los 200°C se asocia con el agua removida, y con los alcoholes de alto punto de ebullición que son removidos de las muestras [66,104,120]. Entre 250°C y 300°C , la pérdida de peso se atribuye a la remoción de grupos adsorbidos y a la hidrólisis y descomposición por pirolisis de los alcóxidos precursores y del surfactante [104, 121]. Después de los 300°C no se observó otra pérdida de peso en las muestras *TT*, *TA20* y *TA30*. Sin embargo, la muestra *AT* presenta una pérdida de peso continua desde 200 hasta 400°C y se asocia con las reacciones de deshidroxilación y de la pirolisis del surfactante. Con el fin de visualizar de mejor manera las temperaturas a las cuáles cambia la velocidad de la pérdida de peso se grafica la derivada del % peso en función del tiempo.

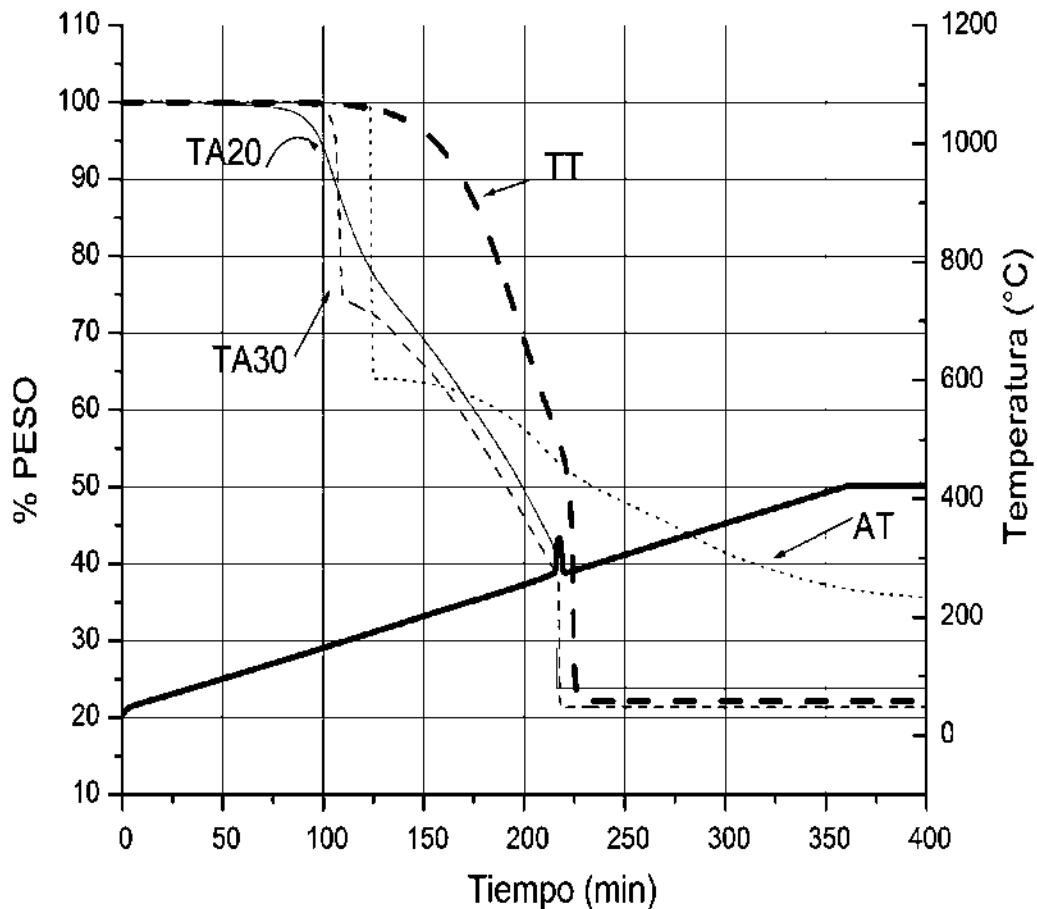


Figura 4.28 Gráfica del porcentaje en peso con respecto al tiempo.

En la Figura 4.29 se muestran las gráficas de la derivada de la curva del porcentaje en peso para todo el rango de composiciones, los picos hacia abajo nos indican el punto donde ocurrió un cambio brusco en la velocidad de pérdida de peso. En la que se puede observar que la Al_2O_3 (muestra AT) es la que pierde peso más rápidamente, esta pérdida de peso se da en un tiempo de 120 min que corresponde a una temperatura de 182°C , lo que se asocia con la drástica deshidroxilación, la cual indica que las interacciones entre los cationes, los grupos hidroxilos y los alcoholes es débil, por lo que fácilmente se rompen. En el TiO_2 el comportamiento es diferente ya que el cambio en la velocidad de pérdida de peso se da hasta 225 min que corresponde a 290°C .

De acuerdo con el modelo de carga parcial de Livage y col. [122], que cuando dos átomos se combinan ocurre la transferencia de carga causando que cada átomo adquiera una carga parcial positiva o negativa (basados en el potencial químico en condiciones de equilibrio). La explicación a este fenómeno es que la hidrólisis se incrementa conforme la densidad de carga del catión se

incrementa, y esta densidad de carga (δ) está en función del número atómico (Z) es así que la muestra de TiO_2 atrae los OH's con mayor fuerza que la muestra de Al_2O_3 , por lo que es más fácil eliminarlos [106].

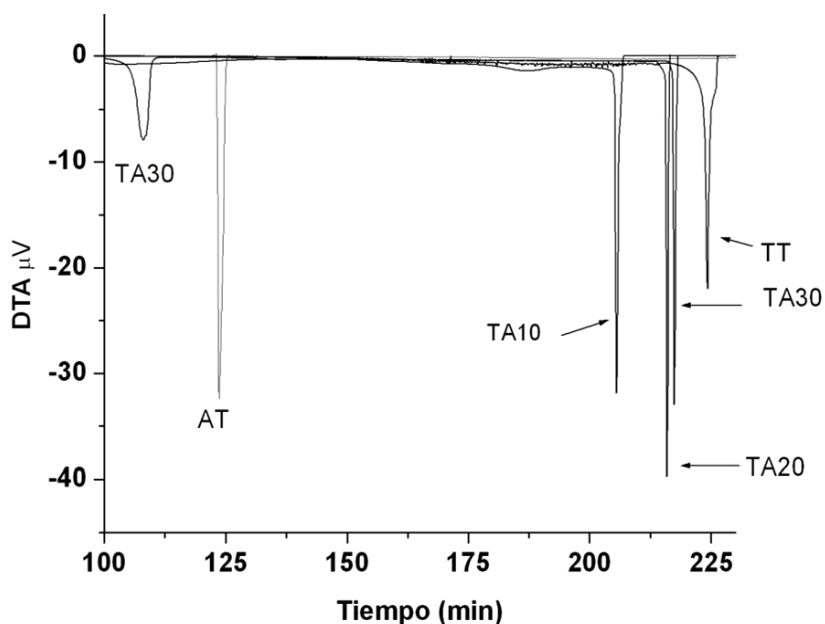


Figura 4.29 Derivadas de la curva de pérdida de peso, para los óxidos puros de TiO_2 y Al_2O_3 y del sistema mixto.

4.3.4 Prueba fotocatalítica

La prueba para la actividad fotocatalítica se realizó tal como se describe en el capítulo 3, la Figura 4.30 muestra la concentración del azul de metileno después de la exposición a la luz ultra violeta y el comportamiento para las distintas concentraciones de catalizador utilizado para la reacción. Las curvas de las muestras *TT400* y *TA10400* muestran un comportamiento parabólico y también alcanzan un porcentaje de degradación similar de 48 y 47 %, respectivamente, después de las 4 horas de reacción. La muestra *TA20400* presenta un comportamiento lineal y alcanza una degradación del 45 % mejor que la muestra *TA30400* la cual alcanza un 40 % de degradación después de 5 horas. El porcentaje de degradación es mayor para las muestras con bajo contenido de Al_2O_3 . Después de 4 h de reacción las muestras *TT400*, *TA10400* y *TA20500* presentan porcentajes de degradación similares, sin embargo después de 5 h de reacción la mejor degradación es del 63 % para la muestra *TA20500* (muestra con 20 % Al_2O_3 y calcinada a 500°C). De lo cual se infiere que para la muestra calcinada a mayor temperatura *TA20500*, la actividad fotocatalítica se incrementa, debido al incremento en el tamaño del cristal. Otro aspecto importante a resaltar es el cambio aparente en la cinética de la reacción de degradación del azul de metileno, entre *TT400* y *TA10400*, que presenta un comportamiento parabólico a un comportamiento lineal en las muestras con mayor contenido de Al_2O_3 (*TA20400* y *TA30400*).

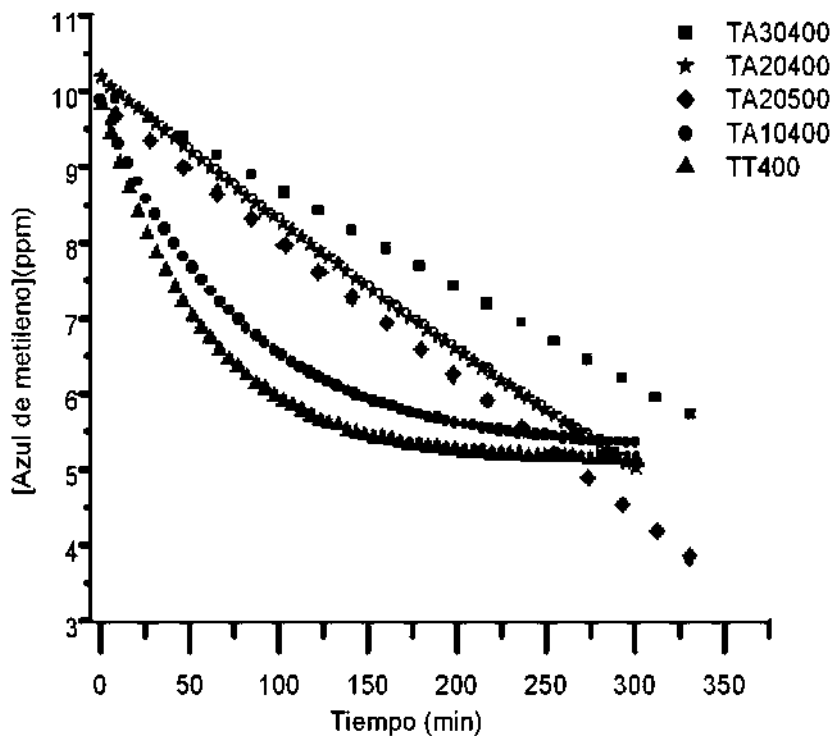


Figura 4.30 Disminución de la concentración del azul de metileno con respecto al tiempo de reacción.

Por otro lado, el efecto de la adición del Al_2O_3 fue evidente en las propiedades textuales y la morfología de las muestras. De cualquier manera el efecto sobre la actividad fotocatalítica es poco clara. Tal como fue determinado por DRX, el Al_2O_3 retarda la cristalización de la titania, además de que el comportamiento fotocatalítico de la titania se ha atribuido al grado de cristalización así como al tamaño del cristal según se ha explicado por varios autores [13,17]. De los resultados obtenidos aquí, parece que a bajas concentraciones, la Al_2O_3 ayuda para la funcionalidad del fotocatalizador adicionándole condiciones textuales que favorecen la transmisión de la luz y el transporte de líquido reactante a través de los canales macroporosos y las paredes mesoporosas. Pero a concentraciones mayores al 20 % de Al_2O_3 representa un obstáculo en el proceso de interacción titania y la luz ultra violeta durante el proceso fotocatalítico.

4.4 Resultados del sistema mixto $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ sintetizado por el método hidrotérmico

Se muestran los resultados para las muestras denominadas *TZ10400*, *TZ20400*, *TZ30400* y *ZT400*, para determinar la estructura cristalina, propiedades texturales y determinar si se lleva a cabo la eliminación del surfactante y de los precursores orgánicos.

4.4.1 Estructura cristalina

Las fases obtenidas para el sistema de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ se presentan en los resultados obtenidos por Difracción de rayos-X, en la Figura 4.31. La muestra *ZT400* presenta la fase tetragonal de la zirconia ($t\text{-ZrO}_2$). Las muestras *TZ10400*, *TZ20400* y *TZ30400* presentan una mezcla de fases de anatasa y ZrO_2 tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$), así mismo, se puede ver claramente el efecto de la composición en la intensidad de los picos principales de las fases simples. Se detecta la presencia de la ZrO_2 tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$) aún en la muestra con 10 % mol de ZrO_2 , lo que indica que la presencia de la TiO_2 no retardó la cristalización de la ZrO_2 . En este sistema J. Kim y col. [123] afirman que la adición de ZrO_2 retarda la transformación, del TiO_2 , de la fase anatasa a brukita.

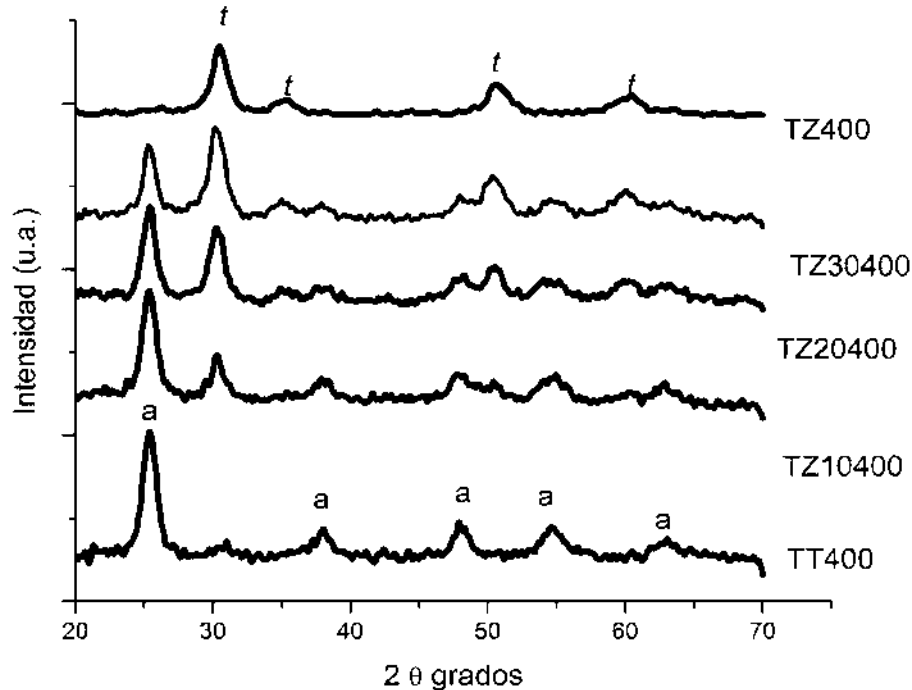


Figura 4.31 Patrones de DRX de las muestras *TT400*, *TZ10400*, *TZ20400*, *TZ30400* y *ZT400* calcinadas a 400°C por 5 horas. Picos de difracción de TiO_2 en fase anatasa están marcados con una (a), y los correspondientes a la $t\text{-ZrO}_2$ con una (t).

En la Figura 4.32 se presentan las imágenes de HRTEM de la muestra *TZ20400* en las que, se distinguen nanopartículas de 7-11 nm. Se presenta una partícula indexada como ZrO_2 tetragonal (79-1769).

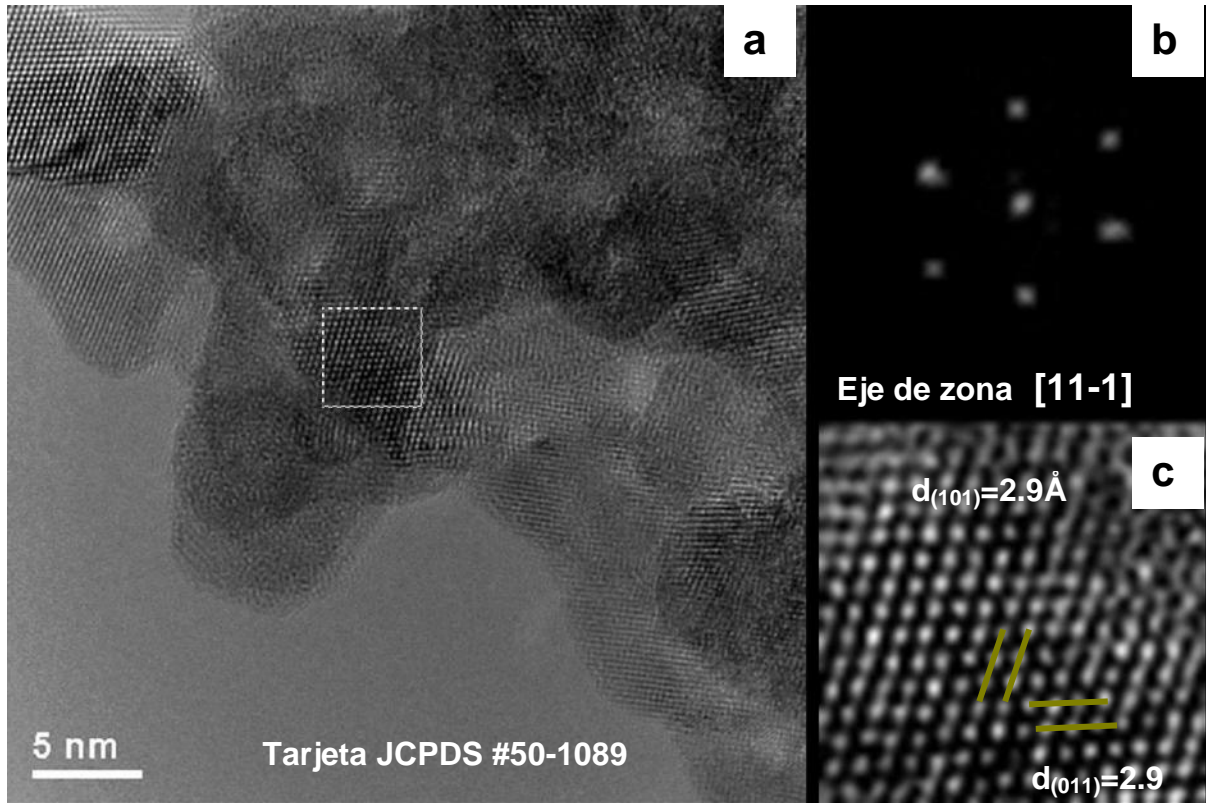


Figura 4.32 Imágenes obtenidas por HRTEM de la muestra *TZ20400* mostrando una partícula indexada como zirconia tetragonal $t-ZrO_2$.

En la Figura 4.33 se presenta una partícula indexada como anatasa, correspondiente a la muestra *TZ20400*. De las mediciones de los tamaños de partícula se encontraron partículas con tamaños en el rango de los 4 a los 12 nm.

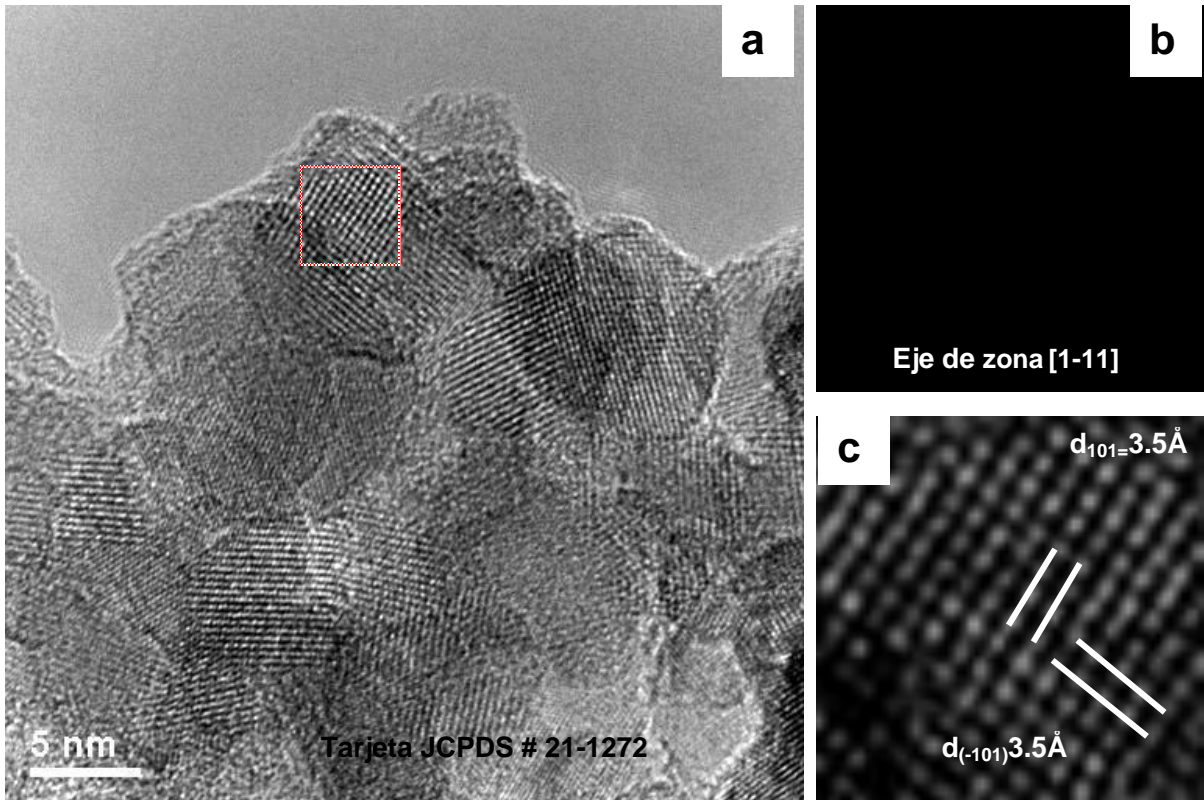


Figura 4.33 Imágenes de HRTEM de la muestra *TZ20400* mostrando una partícula indexada como anatasa (TiO₂ tetragonal).

4.4.2 Propiedades texturales

La macroestructura porosa de las muestras de TiO₂-ZrO₂ también fue observada directamente por Microscopía electrónica de barrido (MEB), la cual aún en su nivel de resolución nos puede dar información sobre las propiedades mesoscópicas.

En la micrografía que muestra la Figura 4.34 (a) se muestra una imagen a pocos aumentos (2000X) que nos permite ver la complicada microestructura de la muestra *TZ10400*, la cual presenta una superficie lisa formada en canales, este tipo de apariencia superficial llamado “skin-film” es similar al que presentan las pinturas en su superficie al secarse, la superficie de fractura de la partícula mostrada en la micrografía nos permite observar que en el interior de la misma existe una morfología compuesta por agregados esféricos que conforman la estructura porosa que puede visualizarse mejor en la micrografía 4.34 (b) a 20000X.

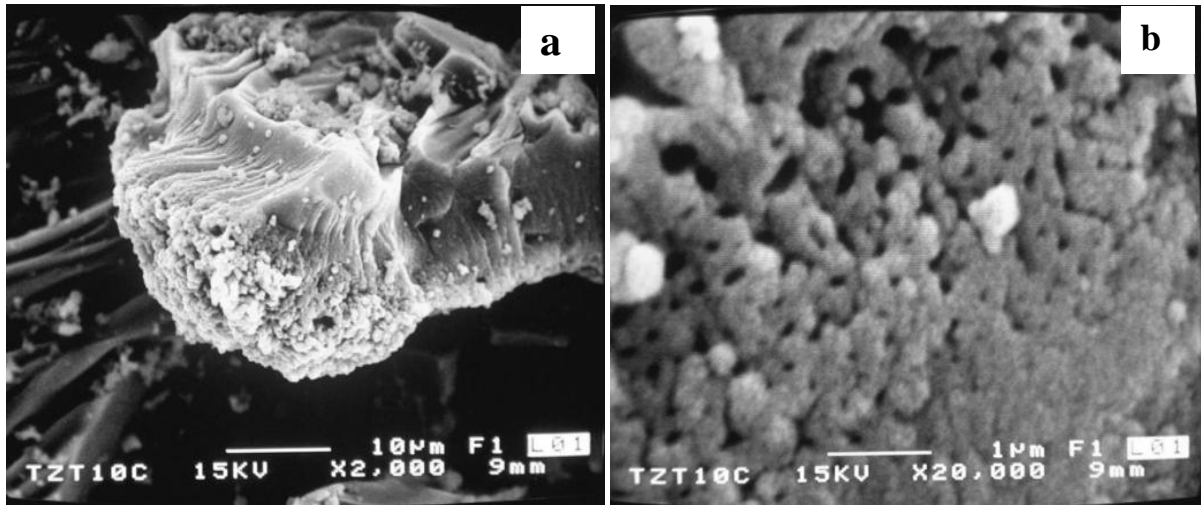


Figura 4.34 Micrografías de MEB para la muestra *TZ10400*, calcinada a 400 °C. a) Morfología del polvo fotocatalítico, b) Un acercamiento para ver la porosidad.

La muestra *TZ20400*, presenta una morfología macroporosa, donde las paredes de los macroporos están formadas por agregados esféricos (Fig. 4.35 (b)), y los macroporos están interconectados, dichos poros son esféricos en el centro de las partículas y en las paredes, parecen tener un crecimiento columnar (Fig. 4.35 (a)) que sirven como canales de comunicación hacia los poros internos. Debido a que en el interior de la partícula se encuentran los macroporos, con crecimiento columnar, todas las muestras del sistema mixto presentan zonas con diferente grado de contracción al secarse y eliminarse el surfactante.

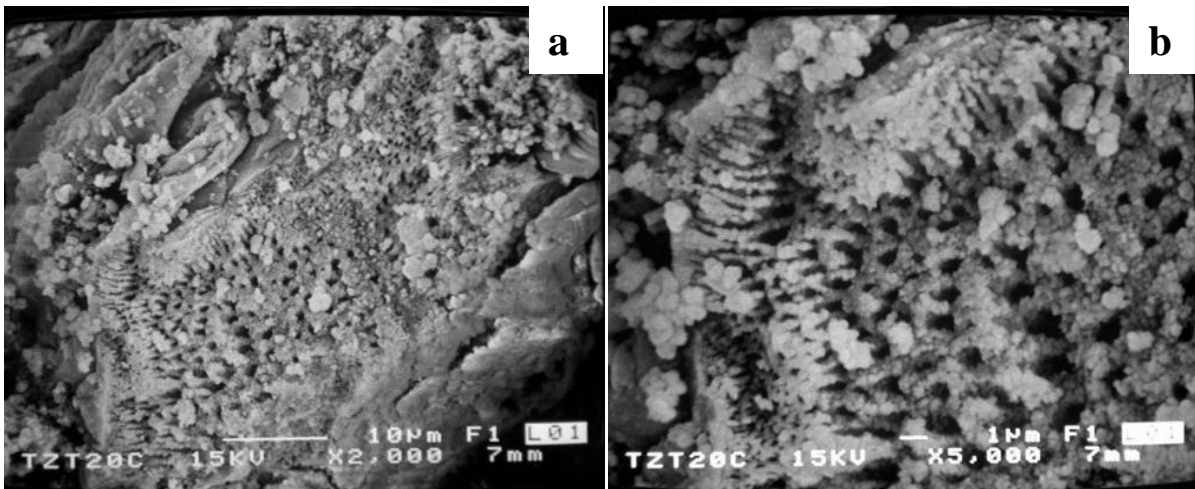


Figura 4.35 Micrografías de MEB para la muestra *TZ20400*.

La muestra sintetizada con mayor porcentaje de ZrO_2 *TZ30400*, presenta morfologías similares, observándose zonas con macroporosidad desde 1-2 μm y poros más pequeños del orden de 1-0.1 μm . Presentando morfología similar al resto de las muestras del sistema mixto, por ejemplo, el

crecimiento columnar formado por las partículas esféricas aglomeradas conformando las paredes de los ductos (Fig. 4.36).

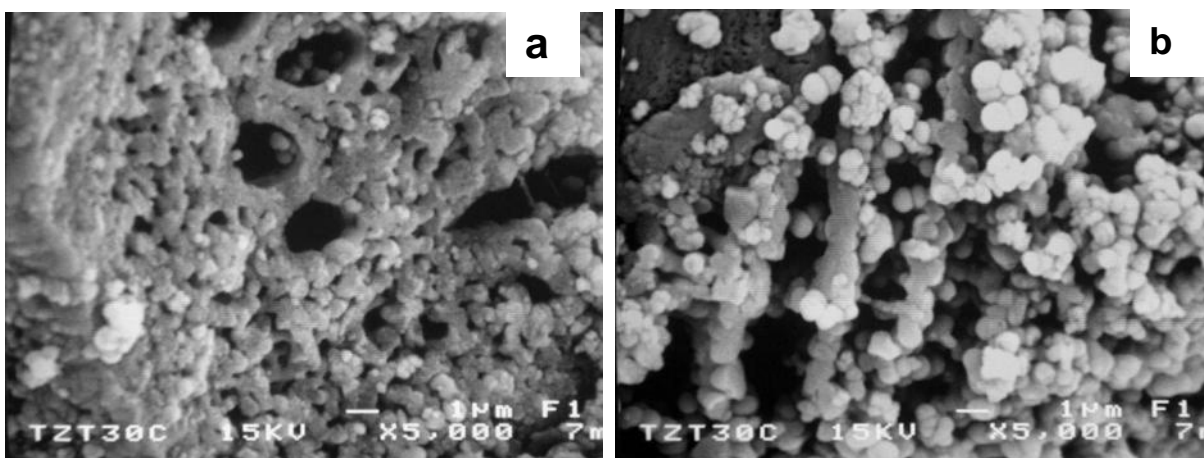


Figura 4.36 Micrografías de MEB para la muestra *TZ30400*.

En la Figura 4.37 se muestran las micrografías de la muestra *ZT400*, la Figura (a) muestra como las partículas en la superficie son de apariencia lisa a (2000X), sin embargo, al observar en la partícula fracturada se encontró la formación de macroporos rodeados de agregados esféricos. Los macroporos formados son del orden de 1-3 micras (Figura 4.37 (b)).

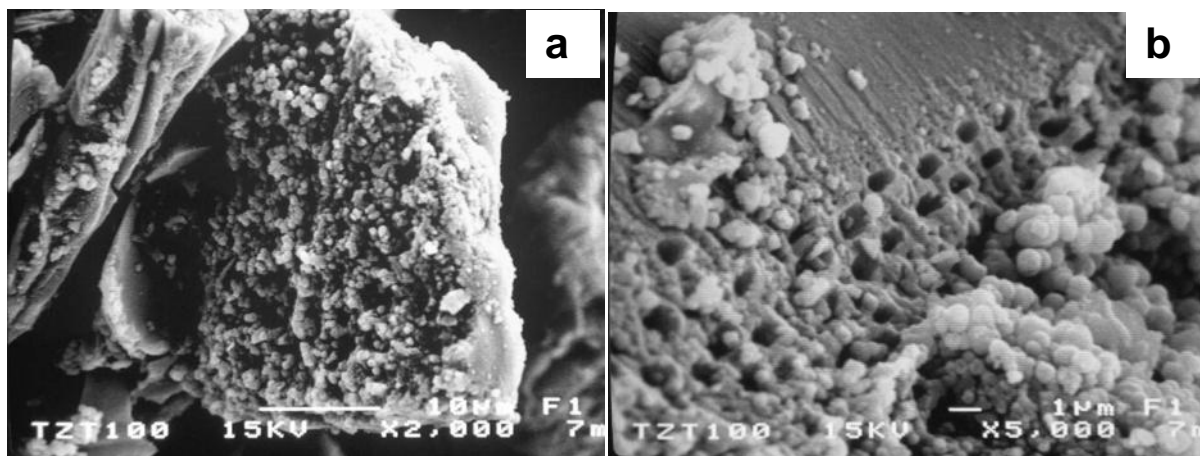


Figura 4.37 Micrografías de MEB para la muestra *ZT400*.

Las macroestructuras obtenidas para el sistema $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, por el método de síntesis propuesto, resultó en la obtención de partículas macroporosas con agregados esféricos formando las paredes del sistema, que sin embargo, mostraron un menor ordenamiento si las comparamos con el sistema $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esto debido a las propiedades óxido-reducción y a la velocidad alta de hidrólisis y condensación

de los dos metales en transición, mismo que no permite llegar al equilibrio entre las macroestructuras formadas por los templantes y la red inorgánica.

Las Figuras 4.38 y 4.39 muestran las imágenes obtenidas del MET por medio de la técnica de contraste-Z, para la muestra *TZ10400*. La imagen de la Figura 4.38 muestra un área porosa alrededor de una partícula gruesa. Dicha área porosa tiene poros con tamaño promedio de 60 nm sin embargo al analizar todas las imágenes de TEM se pudo observar que estos poros son irregulares y se observaron poros de mayor tamaño, los cuales corresponden a la macroporosidad. La distribución de tamaño de poro (mesoporos) se presentará más adelante por medio de la técnica de adsorción de nitrógeno. La Figura 4.39, presenta nuevamente una zona delgada y otra gruesa, en la zona delgada se pueden apreciar los poros, además da idea de la morfología de la muestra, donde se presentan agregados de diferentes tamaños, los agregados de menor tamaño son los que tienen mayor composición de ZrO_2 , y los de mayor tamaño presentan una mayor concentración de TiO_2 .

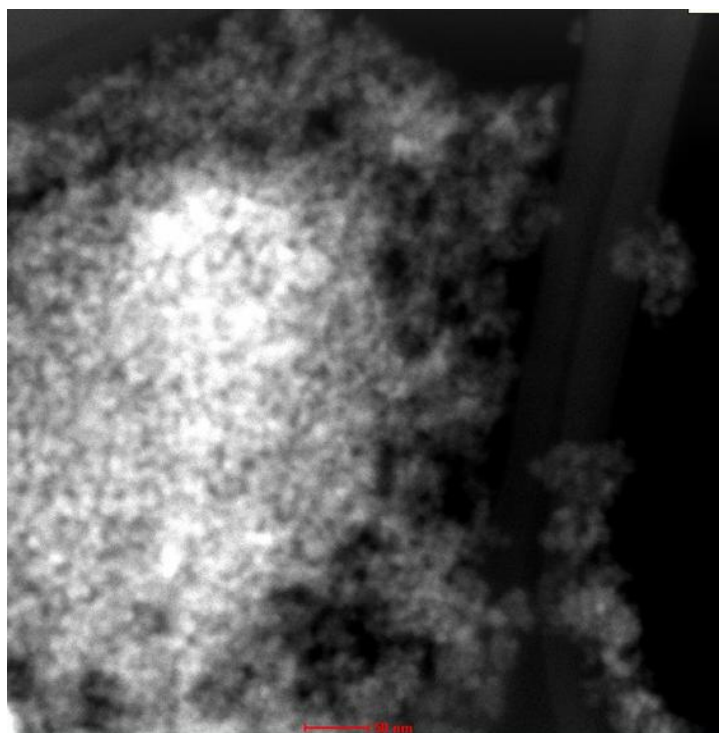


Figura 4.38 Imagen obtenida del MET por medio de la técnica de contraste-Z, para la muestra *TZ10400*.

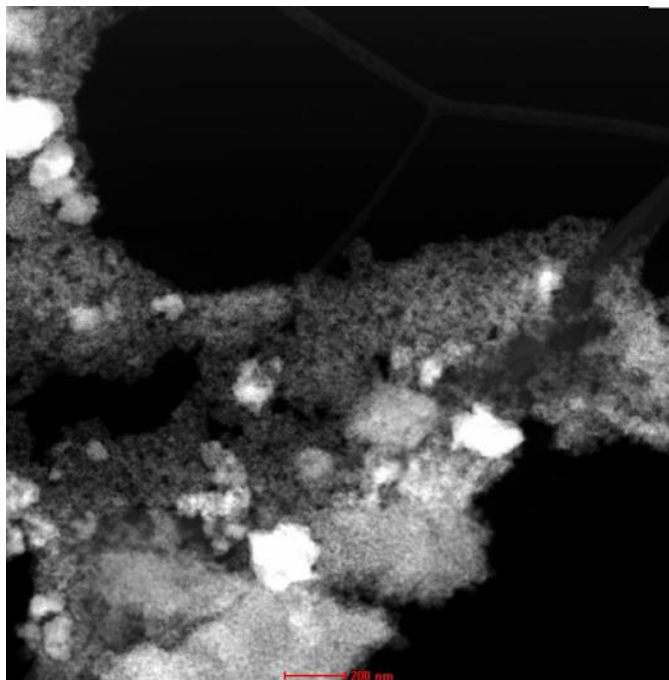


Figura 4.39 Imagen obtenida del MET por medio de la técnica de contraste-Z, para la muestra *TZ10400* vista general.

La estructura mesoporosa del material puede observarse por microscopía electrónica de alta resolución empleando la técnica del desenfoque de la imagen, provocando que con el sub-enfoque y sobre-enfoque de la imagen se cree el contraste adecuado para que con la iluminación del haz de electrones, puedan visualizarse los canales. La estructura porosa que tiene la muestra *TZ20400* se presenta en la Figura 4.40, donde podemos apreciar la estructura tipo lombriz de tierra o “worm like”; las partes claras y brillantes son los canales porosos dejados por el surfactante tween-20 y las paredes compuestas por el cerámico son las zonas oscuras. La Figura 4.40 muestra imágenes (a) subenfocada y (b) sobreenfocada.

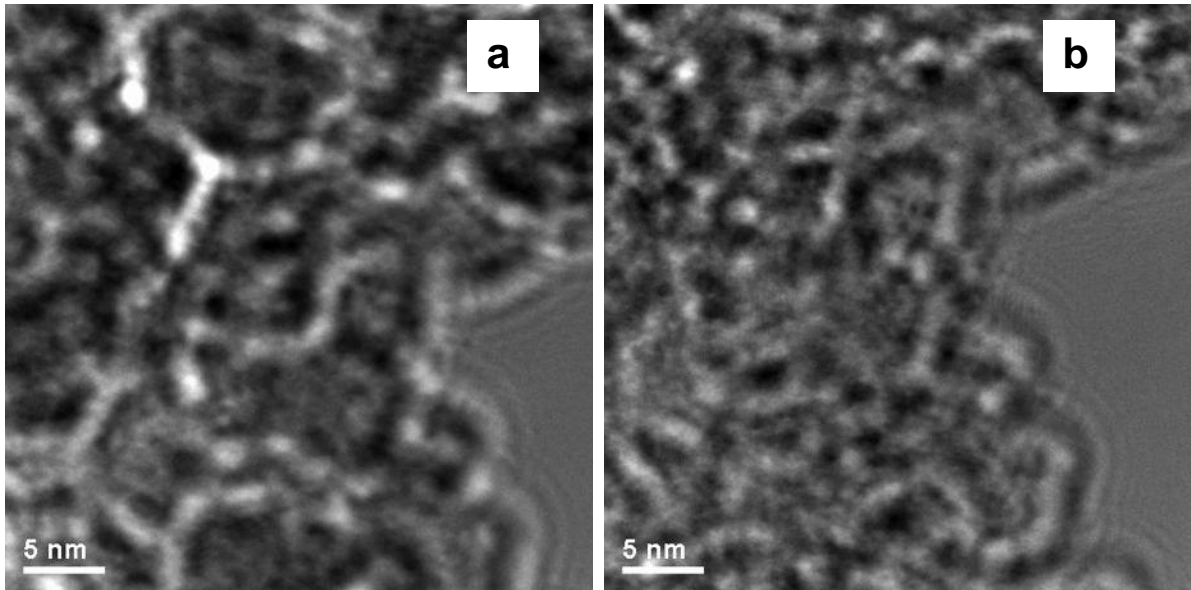


Figura 4.40. Imágenes de alta resolución con desenfoque a) subenfocada y b) sobreenfocada mostrando la estructura mesoporosa alrededor de las nanopartículas que conforman los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (muestra *TZ20400*).

En estas imágenes se observan claramente los canales porosos interconectados a lo largo del material, estos canales porosos presentan una estructura desordenada que ha sido reportada como estructura porosa tipo “worm-like” por varios autores. Esta estructura se presenta típicamente en materiales mesoestructurados formados por elementos en transición, lo que corresponde al material de estudio. Como puede observarse en estas micrografías, los diámetros de los canales mesoporosos están en el orden de 2 a 4 nm.

En la Figura 4.41 se presenta un modelo para explicar esta estructura, donde los canales porosos se forman por el surfactante que tiene un arreglo tubular el cual crece y se entrecruza en medio del sol precursor de TiO_2 .

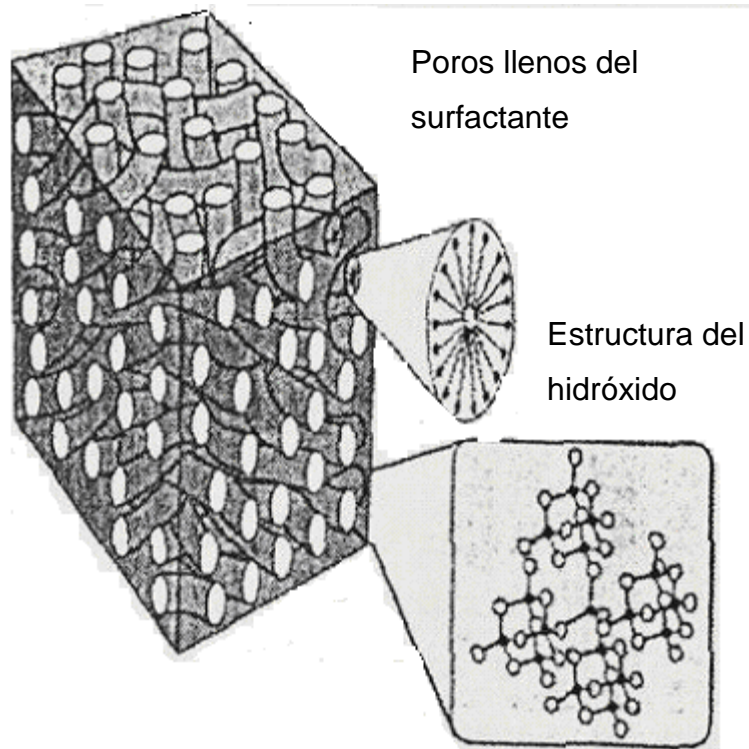


Figura 4.41 Porción de un sólido mesoestructurado, se muestra que el surfactante llena lo que por calcinación serán poros y las paredes formarán el óxido metálico [124].

La Figura 4.42 presenta las isothermas de adsorción de nitrógeno tipo 4, para el sistema $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, sintetizado con composiciones de 30 y 20 % mol de ZrO_2 , características de materiales mesoporosos. Y la muestra *ZT400* es del tipo III característica de materiales con poca afinidad al adsorbato o debido al área superficial específica tan pequeña. La isoterma *TZ10500*, es del tipo 4 característica de materiales mesoporosos, la cual presenta adsorción a una presión relativa más baja que las demás, lo cual indica que tiene poros más pequeños que las demás, consecuentemente mayor área superficial. Todas las isothermas del sistema mixto y de la ZrO_2 pura presentan adsorción a presiones relativas altas, lo cual indica que no hay afinidad con el nitrógeno (adsorbato), o que los poros son más grandes y requieren mayor cantidad de adsorbato para llenarse [125], y esta característica es debido a la adición de la ZrO_2 , ya que la isoterma de la muestra *TT400* no presenta este comportamiento. En la tabla 4.4 se presentan los valores de área superficial específica así como el diámetro de poro promedio.

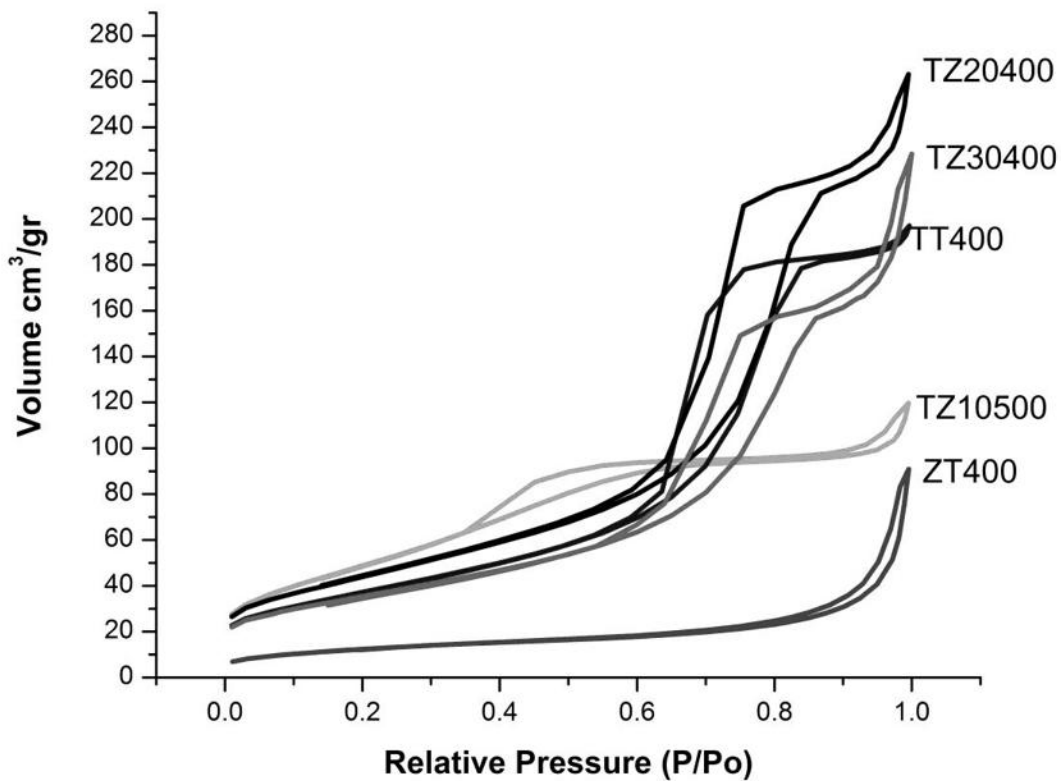


Figura 4.42 Isothermas de adsorción-desorción del sistema $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

Tabla 4.4 Área superficial y diámetro de poro promedio, para el sistema $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ de las muestras calcinadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Muestra	Área superficial específica (S_{BET}) m^2/g	Diámetro de poro promedio (BJH adsorción) nm	Diámetro de poro promedio (BJH desorción) nm
ZT400	45	16.2	15.7
TZ10400	150	11	9
TZ10500	182	4	3.8
TZ20400	160	9.2	8
TZ30400	128	10.4	9.1

Comparando valores de área superficial específica (S_{BET}).

De acuerdo con las áreas reportadas para la ZrO_2 : El área que reporta J. Zhao y col. [116] para un sistema de Al/Zr = 0.1 sintetizado con lauril sulfato de sodio y calcinado a 500 °C el área es de 116 m^2/g . Por el método sol-gel [125], empleando isopropóxido de Zr, y usando Hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH), se obtuvo un $S_{BET}=107 m^2/g$. Recientemente, I. R. Galindo y col. [69] reportaron áreas de 61 m^2/g a 500 °C, para ZrO_2 sintetizada empleando propóxido de zirconio (IV) (ZrO_2 en fase tetragonal). Shu y Park [126], a partir de n-propóxido de zirconio en presencia de ácido nítrico, obtiene área de 100 m^2/g de una muestra calcinada a 500 °C por 2 h Huang y col. [127] reportaron áreas superficiales que aumentan conforme aumenta el contenido de ZrO_2 cuando $x = 0$, $x=0.18$ el área BET va de 39.3 a 96.4 m^2/g , la fase cristalina encontrada por DRX fue anatasa. Cari y col. [128] agregaron cobre al sistema de óxidos mixtos de TiO_2-ZrO_2 con una relación 1:1 en % peso y calcinada a 500°C. Por DRX se confirmó que el sistema mixto está pobremente cristalizado o amorfo con un área superficial específica BET = 170 m^2/g .

Existen otros autores [129,130] que reportan áreas entre 360-500 m^2/g , sin embargo, en investigaciones previas realizadas por el grupo de materiales cerámicos en este Instituto [131], empleando precursores inorgánicos y templantes no-iónicos se encontraron áreas que van desde los 47 a los 70 m^2/g . Por otro lado, las síntesis a partir del n-Butóxido de circonio donde no se empleó surfactante pero sí un catalizador de hidrólisis, generaron áreas alrededor de 105-167 m^2/g [132].

De lo anterior se concluye que los valores de área superficial específica son mejores cuando se emplean precursores orgánicos y tratamientos térmicos. Además, los valores de área superficial específica obtenidos en este estudio son buenos y comparables con otros autores [116,125, 126].

4.4.3 Eliminación del surfactante y de los alcóxidos precursores

En la Figura 4.43 se muestran los espectros por EDS realizados en el MEB para la muestra *TZ10400*, en la que la composición de la muestra sintetizada fue de 90 % mol de Ti y 10 % mol de Zr, y el análisis cuantitativo por medio de esta técnica nos da una relación molar del 89 y 11 %, respectivamente. Este resultado concuerda sorprendentemente bien con la composición propuesta en la síntesis esto se debe a que la diferencia en las velocidades de hidrólisis entre el Ti y Zr no es significativa, ya que ambos precursores orgánicos poseen velocidades de hidrólisis y condensación altas por lo que la segregación deberá ser menor. Para complementar este estudio se realizó un mapeo de la muestra que se presenta en la Figura 4.44. La Figura 4.44 (a) contiene la imagen de análisis y sobre ella los mapeos correspondientes al oxígeno, titanio y zirconio, y se puede observar una homogeneidad en la muestra. La Figura 4.44 (c) muestra la distribución de los átomos de titanio

(color rojo) y zirconio (color azul), claramente se ve que tanto el TiO_2 como el ZrO_2 se encuentran distribuidos en toda la muestra.

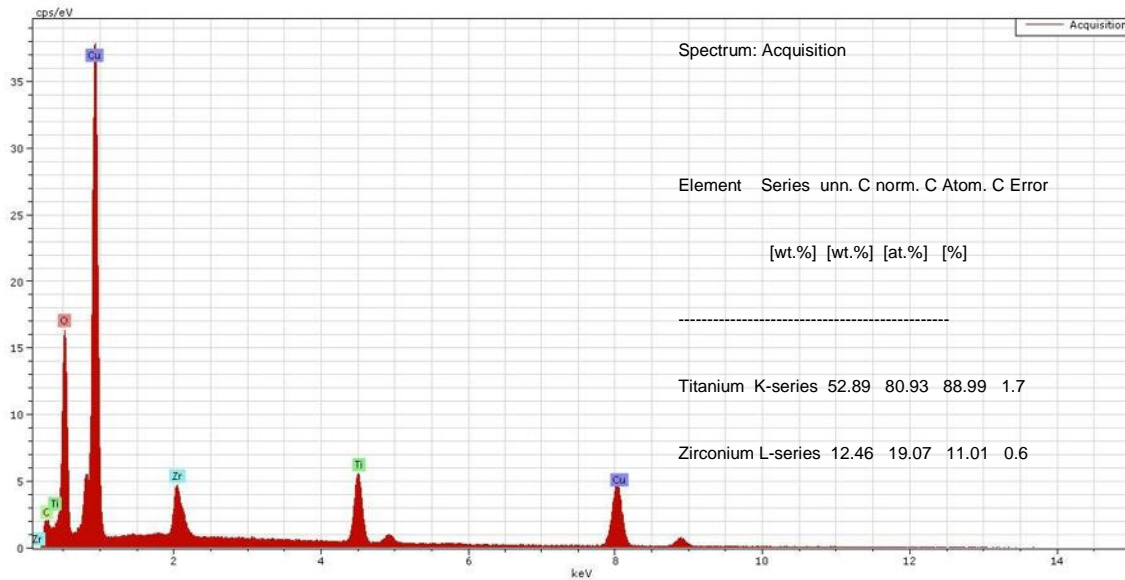


Figura 4.43 Espectro de energía dispersiva de la muestra TZ10400.

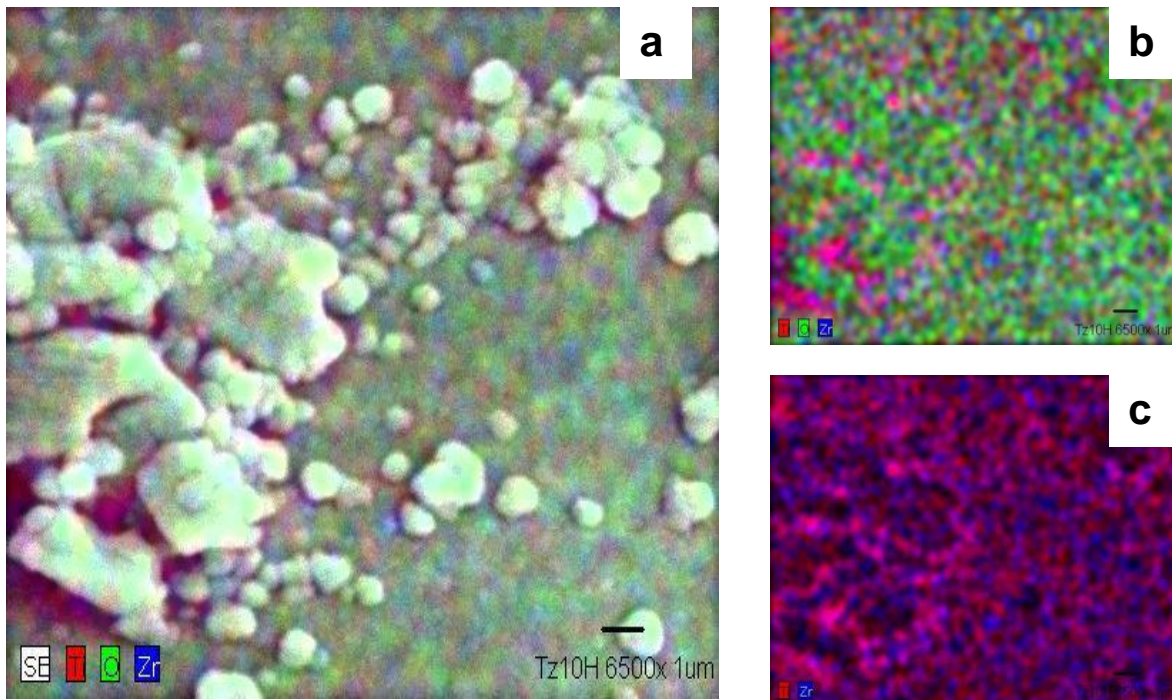


Figura 4.44 Distribución de los iones metálicos en la muestra TZ10400. a) Imagen MEB y la distribución de los metales Ti y Zr. b) Distribución del titanio en color verde, c) Distribución del zirconio en color rojo.

La Figura 4.45 contiene los espectros FT-IR de las muestras del sistema de óxidos mixto de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ calcinadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$, y la tabla 4.5 presenta la frecuencia donde existen vibraciones y al tipo de enlace que corresponden. La vibración de los enlaces de O-Ti-O se localiza a 615 cm^{-1} como una banda amplia, asimismo la banda ubicada a 1034 cm^{-1} se atribuye al surfactante Tween-20, misma que no se detecta en la ZrO_2 o en el sistema mixto. La banda ubicada a 456 , y 434 cm^{-1} en la muestra *ZT400* son características de las vibraciones Zr-O de las fases (t) y de la ZrO_2 [133]. En los espectros del sistema mixto las bandas características del ZrO_2 se ubican en $456\text{-}466\text{ cm}^{-1}$, observándose la siguiente tendencia; conforme la concentración del ZrO_2 se incrementa, se define la banda característica localizada en 456 cm^{-1} , pero como la vibración de la TiO_2 se localiza en 615 cm^{-1} como una banda amplia, el sistema mixto, tiene baja definición en las bandas características de cada sistema.

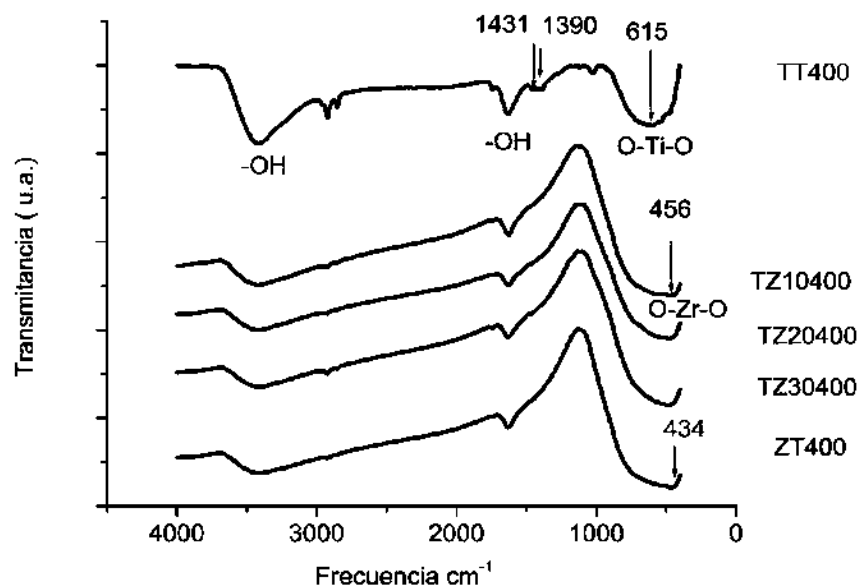


Figura 4.45 Espectros de Infrarrojo para el sistema $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

Tabla 4.5 Vibraciones localizadas en las frecuencias de IR y el compuesto al que corresponde.

Frecuencia cm^{-1}	Enlace	Corresponde a
3411	O-H	Agua adsorbida
1630	OH	Ti-OH, Zr- OH
2927, 1450 y 2847, 1390 [134]	CH_3 y CH_2	Tween-20® y precursores orgánicos
615	O-Ti-O	TiO_2
456, 434	O-Zr-O	ZrO_2

En la Figura 4.46 se presentan los termogramas obtenidos mediante análisis termogravimétrico del sistema mixto de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, en atmósfera oxidante. En éstos termogramas, todas las muestras presentan una pérdida de peso continua desde los 90 °C, misma que se atribuye a la desorción de agua en exceso y desorción del butanol. Posteriormente hay un cambio en la velocidad de pérdida de peso que ocurre entre los 180 a 210°C, misma que se atribuye a los alcóxidos fuertemente unidos y al agua quimisorbida. Posteriormente ocurre un cambio brusco 270 a 300 °C, está pérdida indica la pirólisis del surfactante y de los precursores orgánicos, a partir de esta temperatura no se detecta otra pérdida de peso. Los resultados obtenidos mediante esta técnica revelan que a las temperaturas de calcinación propuestas de 400 y 500 °C, el surfactante ya ha sido removido completamente.

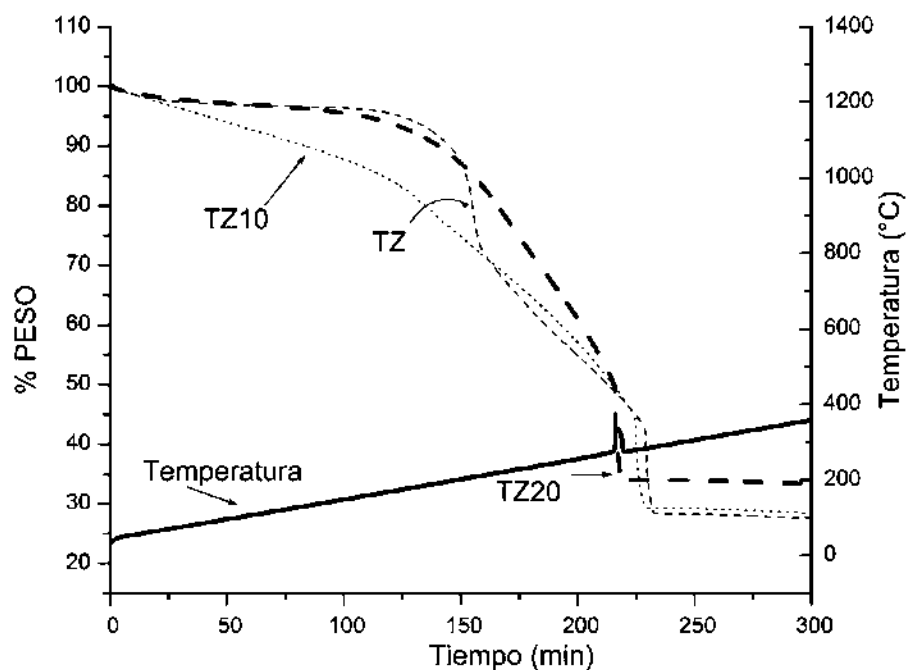


Figura 4.46 Análisis termogravimétrico de las muestras del sistema de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

4.4.4 Prueba fotocatalítica

Para la prueba fotocatalítica, los polvos obtenidos fueron utilizados en la degradación del azul de metileno (MB) y ésta se realizó bajo las condiciones establecidas previamente en el capítulo III.

En esta prueba la solución de azul de metileno después de reacción fue centrifugada a 2000 rpm, durante 5 minutos con el fin de eliminar la señal de catalizador, en la medición de la absorbancia en el equipo UV-Vis. La Figura 4.47 muestra el comportamiento lineal a partir de los datos obtenidos después de catalizar la reacción. De la gráfica se puede ver como la mayor degradación de las muestras

calcinadas a 400°C la presenta la muestra *TZ10400*, ya que está degradada un 57 % mientras que *TZ20400* y *TZ30400* degradaron 18 y 20 %, respectivamente (para un tiempo de 4.5 h). Como la mayor degradación la presentó la muestra *TZ10400*, se caracterizó la actividad fotocatalítica de la muestra *TZ10500*, y ésta presentó la degradación del 90% después de 4 h. misma que degrada el 100% después de 5 h de reacción.

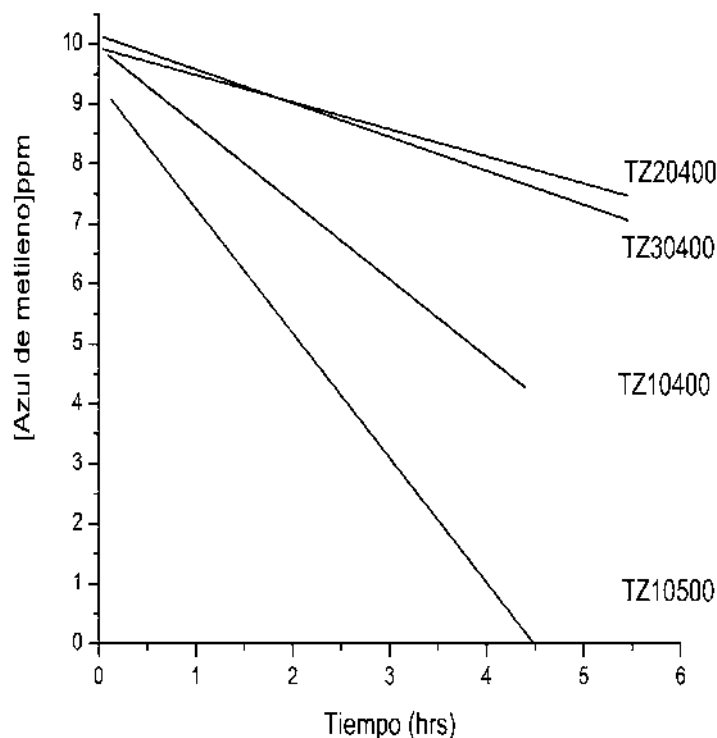


Figura 4.47 Concentración del colorante azul de metileno después de reacción.

La formación de la fase anatasa se ve fuertemente afectada por la adición de la ZrO_2 , y se ha encontrado que es amorfa cuando la relación es 1:1 [19]. Esto nos explica por qué la muestra presentada aquí con un 10 % de ZrO_2 muestra mejor actividad a mayor temperatura de calcinación, ya que el valor de la brecha de energía depende fuertemente de la cristalinidad y de la fase del óxido semiconductor.

La obtención de $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ por spray pirolisis con ultrasonido es una técnica novedosa reportada por Yu Huang y col. [116] reportando áreas superficiales que aumentan conforme aumenta el contenido de ZrO_2 , la fase cristalina encontrada por DRX fue anatasa, sin embargo, al probar la actividad fotocatalítica ésta disminuye considerablemente al incrementar el contenido de ZrO_2 de $x=0.135$ a $x=0.18$

argumentando que esta no se integra a la solución sólida. Concordando con la muestra *TZ20400*, en la que el área superficial específica es de $160 \text{ m}^2/\text{g}$, y que sin embargo la actividad fotocatalítica disminuye.

4.5 Mecanismo de formación propuesto para los sistemas de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ macro-mesoporosos.

El mecanismo de formación de la estructura macro-mesoporosa se ilustra en la Figura 4.48. La molécula del surfactante empleado, Tween-20 está formada por una cabeza hidrofílica y una cola hidrofóbica que es el laurato. En la solución acuosa de tween-20, inicialmente se forman 2 agregados; unos micellares y otros de mayor tamaño, éstos últimos, son estructuras esféricas con dos superficies que contienen agua en su interior, perfectamente retenida por la estructura del surfactante, y éstos se van agregando hasta formar estructuras cilíndricas [135]. Así mismo cuando el precursor de la red inorgánica es agregado a la solución con el surfactante con agua en exceso; los complejos oxo-hidroxo de Ti(IV) y Al(III) forman oligómeros que se van uniendo para condensarse alrededor de las micelas y de las estructuras cilíndricas [86, 87], esto debido al carácter hidrofóbico que presentan los oligómeros de titanio [136]. Así pues los oligómeros de menor tamaño se van a agregar a los arreglos supramoleculares de menor tamaño, que posteriormente se agregarán en la superficie de los arreglos cilíndricos junto con los oligómeros de mayor tamaño.

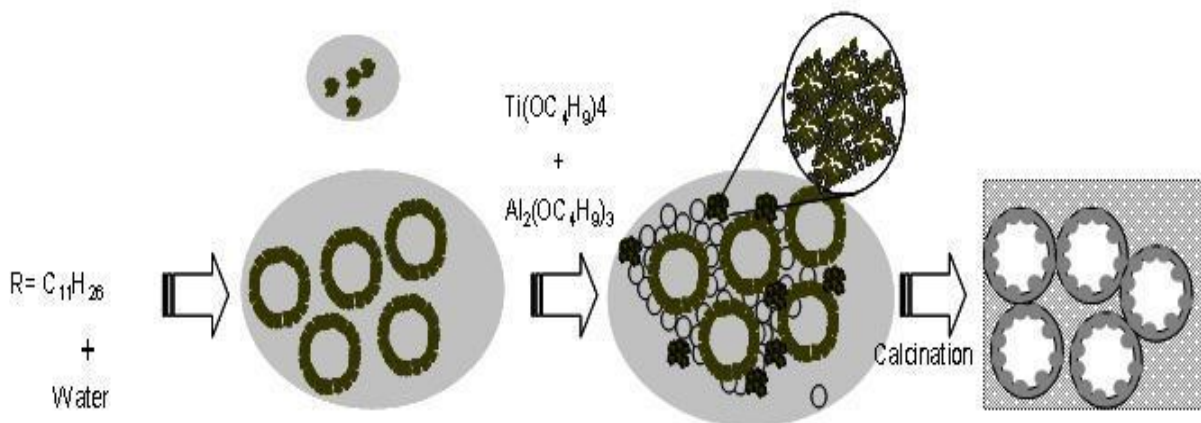


Figura 4.48 Mecanismo de formación propuesto para los sistemas de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ macro-mesoporosos.

Conclusiones

En este capítulo se presentan las conclusiones del trabajo de investigación relacionado con la Síntesis y Caracterización de Fotocatalizadores Mesoporosos de Óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

Se aborda primero la síntesis del TiO_2 seguido por la síntesis de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ y finalmente sobre la eficiencia catalítica de los sistemas propuestos al degradar el azul de metileno.

Los óxidos mixtos que fueron exitosamente preparados por una síntesis hidrotérmica estándar con el surfactante tween 20 (como agente direccionante) generaron estructuras ordenadas jerárquicamente de los óxidos simples TiO_2 , Al_2O_3 y de ZrO_2 , así como también de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

La ruta de síntesis a alta relación molar de hidrólisis además de someter la mesoestructura a un tratamiento hidrotérmico, fue determinante en la obtención de materiales con mejor cristalización y buena área superficial ($100\text{-}135\text{ m}^2/\text{g}$) para fines catalíticos, además la morfología consiste en materiales macro-meso estructurados. Los resultados de CRT muestran una cantidad de carbono residual 50 % menor al carbono registrado a baja relación molar de hidrólisis, por lo que la síntesis con alta relación molar de hidrólisis favorece la obtención de fotocatalizadores más activos al no presentar contenidos altos de carbón residual que puede actuar como inhibidor de la reacción bloqueando sitios activos del mismo.

Derivado del estudio de cristalización se encontró que la fase anatasa se encuentra presente aún antes de ser calcinada; es decir, el tratamiento hidrotérmico permitió obtener anatasa a baja temperatura, lo que se atribuye a la energía suministrada por este proceso que primeramente genera agregados de menor tamaño al romper enlaces de posibles clusters de dimensiones mayores. Dicha energía es suficiente para lograr la cristalización de pequeñas nanopartículas de anatasa.

La morfología macro-mesoporosa se obtuvo tanto para los óxidos simples, como para las composiciones intermedias, lo cual indica que ambos hidróxidos metálicos se comportan de manera similar al estar inmersos en el medio formado por la solución de agua-surfactante y que siguen el mismo mecanismo de formación de las macro-mesofases.

La mesoporosidad se desarrolló por el autoensamblaje del surfactante y los hidróxidos de titanio. Con las reacciones de condensación, las partículas esféricas se forman y crecen alrededor de las estructuras orgánicas, de forma que, después de la calcinación del surfactante se obtiene la estructura

macro-mesoporosa. La mesoporosidad también se generó entre las partículas nanométricas que conforman las paredes de los sistemas de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

El surfactante tween-20 tiene la función de disgregar las moléculas de los alcóxidos precursores, distribuyéndose homogéneamente en el seno de la solución agua-surfactante, generando una estructura entrecruzada que limita la condensación, esta condición favorece el autoensamblaje entre el surfactante y los monómeros del óxido metálico.

Para el caso del sistema de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, al ser ambos metales de transición, las condiciones de hidrólisis y condensación se ven favorecidas con el método hidrotérmico, ya que éste permite una homogenización y acoplamiento de las redes inorgánicas (hidróxidos de titanio) alrededor del surfactante y de las estructuras tipo anillo.

Los sistemas $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ a 0, 10, 20, 30 y 100 % mol de Al_2O_3 y ZrO_2 , respectivamente, fueron exitosamente sintetizadas presentando morfologías similares aún en el amplio rango de composiciones estudiadas. Las estructuras obtenidas "tipo esponja" con una red de macroporos, tiene una gran capacidad para absorber la luz, lo cual hace de estos óxidos mesoporosos buenos candidatos para aplicaciones ópticas.

El sistema $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, presentó áreas superficiales catalíticas del orden de los 211 a los 297 m^2/g y una distribución de diámetro de poro unimodal, con un máximo ubicado entre los 7 y 8 nm. El sistema $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 128 y 150 m^2/g con un máximo ubicado entre 16 y 8 nm en la curva de distribución de diámetro de poro.

La adición de Al_2O_3 incrementó el área superficial específica de la TiO_2 , sin embargo el efecto en la actividad fotocatalítica no fue significativo. Pero el comportamiento fotocatalítico del sistema $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se mejora en 50 % cuando se calcina a 500°C , al incrementarse el tiempo de reacción una hora.

Por su parte la actividad fotocatalítica del sistema $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ es mejor que para el sistema $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ debido a que la adición de zirconia ayudo a obtener el mejor desempeño fotocatalítico gracias a las propiedades semiconductoras del ZrO_2 , lográndose una degradación del azul de metileno del 100% al elevar la temperatura de calcinación a 500°C .

Por lo que el área superficial específica no es el parámetro determinante para obtener un mejor comportamiento fotocatalítico, y este se puede mejorar al incrementar la temperatura de calcinación y empleando el ZrO_2 a concentraciones menores o iguales al 10 % mol.

Aportes y originalidad del proyecto

Con este trabajo se contribuye a la obtención de estructuras macro-mesoporosas mediante el proceso convencional de sol-gel que a la fecha ha sido utilizado para obtener materiales mesoporosos. Lo anterior, de acuerdo a la literatura mejora la capacidad catalítica del material al eficientar la difusión de reactivos y productos durante el proceso catalítico.

En el caso del sistema $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ se obtuvieron excelentes propiedades fotocatalíticas cuya aplicación en forma de películas convierte a las superficies en autolimpiables (losetas, vidrios, etc.)

Las anteriores contribuciones establecen las bases tecnológicas para la fabricación a escala industrial de catalizadores y fotocatalizadores de avanzada tecnología.

Referencias

1. L. Wu, J. C. Yu, X. Wang, L. Zhang, J. Yu, "Characterization of Mesoporus Nanocrystalline TiO₂ Photocatalysts Synthesized via a Solvothermal Process at a Low Temperature", *J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 321-328.
2. N. S. Allen, M. Edge, G. Sandoval, J. Verran, J. Stratton and J. Maltby, "Photocatalytic Coatings for Environmental Applications", *Photochem. Photobio.*, 81 (2005) 279-290.
3. J. M. Wu, B. Huang, "Enhanced Ability of Nanostructured Titania Film to Assist Photodegradation of Rhodamine B in Water Trough Natural Aging", *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 (2007) 283-286
4. A. Mills, G. Hill, M. Crow, S. Hodgen, "Thick Titania Films for Semiconductor Photocatalysis", *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 641-653.
5. M. A. Aramedia, A. Marinas, J. M. Marinas, J.M. Moreno, F., J. Urbano, "Photocatalytic degradation of herbicide Fluoroxypyr in aqueous suspension", *Catal. Today*, 101: 187-193 (2005).
6. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, *New Solid Acids and Bases*, Elsevier, Tokyo (1989) p. 1-3.
7. S.K. Samantaray, K. M. Parida, "Effect of Anions on the Textural and Catalytic Activity of titania", *J. Mater. Sci.*38 (2003) 1835-1848.
8. X. Wang, J. C. Yu, C. Ho, Y. Hou, and X. Fu., "Photocatalytic Activity of a Hierarchically Macro/Mesoporous Titania", *Langmuir*, 21 (2005) 2552-2559.
9. A.P. Kozlova, H.Y. Law, M.C. Kung, and H.H. Kung "Nitrogen Production Efficient for Acetaldehyde and Propionaldehyde in Lean NOx Reduction over Anatase Titania", *Catal. Lett.*, 95 (2004) 211-217.
10. D. F. Ollis, "Integrating Photocatalysis and Membrane Technologies for Water Treatment", *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 984 (2003) 65-84.
11. M. Kaneko, I. Okura, *Photocatalysis Science and Technology*, eds. Kodansha Springer, Japan, (2002) p.110.
12. H. K. Park, D. K. Kim, C. H. Kim. "Effect of Solvent on Titania Particle Formation and Morphology In thermal Hydrolysis of TiCl₄", 80 [3] 743-49 (1997). *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997)743.
13. J. M. Wu, B. Huang, M. Wang, A. Osaka. "Titania Nanoflowers With High Photocatalytic Activity", *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 2660-2663.

-
14. D. G. Shchukin, R. A. Caruso, "Template Synthesis and Photocatalytic Properties of Porous Metal Oxide Spheres Formed by Nonparticle Infiltration", *Chem. Mater.* 16 (2004) 2287-2297.
 15. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides", *Science* 293 (2001) 269-271.
 16. S. Kohtani, A. Kudo, T. Sakata, "Spectral Sensitization of a TiO₂ Semiconductor Electrode by CdS Microcrystals and its Photoelectrochemical Properties", *Chem. Phys. Lett.*, 206 (1993) 166-170.
 17. V. Subramanian, Z. Ni, E.G. Seebauer, and R. I. Masel, "Synthesis of High-Temperature Titania-Alumina Supports", *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 3815-3820.
 18. G. Tian, K. Pan, H. Fu, L. Jing, W. Zhou, "Enhance Photocatalytic Activity of S-doped TiO₂-ZrO₂ Nanoparticles Under visible-light Irradiation", *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 939-944.
 19. J. Y. Zheng, K.Y. Qiu, Y. Wei "Investigation of Zr-Incorporated Mesoporous Titania Materials via Nonsurfactant Templated Sol-gel Route: Synthesis, Characterization and Stability", *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 437-444.
 20. F. Fresno, M. D. Hernández-Alonso, D. Tudela, J. M. Coronado, J. Soria, "Photocatalytic Degradation of Toluene Over Doped and Coupled (Ti, M)O₂ (M=Sn or Zr) Nanocrystalline Oxides: Influence of the Heteroatom Distribution on Deactivation", *Appl. Catal., B*, 84 (2008) 598-606.
 21. C. Wang, A. Geng, Y. Guo, S. Jiang, X. Qu and L. Li. "A Novel Preparation of Three- Dimensionally Ordered Macroporous M/Ti (M= Zr or Ta) Mixed Oxide Nanoparticles with Enhanced Photocatalytic Activity", *J. Colloid. Interface Sci.*, 301 (2006) 236-247.
 22. J. M. Hermann, "Heterogeneous Photocatalysis: State of the Art and Present Applications", *Top. Catal.*, 34 (2005) 49-65.
 23. N. Yao, G. Xiong, Y. Zhang, M. He, W. Yang, "Preparation of Novel Uniform Mesoporous Alumina Catalyst by the Sol-gel method", *Catal. Today*, 68 (2001) 97-109.
 24. K.M. Parida, M. Acharya, S.K. Samantaray and T. Mishra, *J. Colloid. Interface Sci.* 217 (1999) 388-394.
 25. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S Beck, "Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism" *Nature*, 359 (1992) 710-712.
 26. G. Kickelbick, "Hybrid Inorganic-Organic Mesoporous Materials", *Angew. Chem., Int. Ed.* 43 (2004) 3102-3104.
 27. S. Saxena, A.S. Warner, "Ciencia y Diseño de Materiales para Ingeniería", *CECSA* (1999). Cap. 10 P.411

-
28. R. J. Candal, S. A. Bilmes y M. A. Blesa, "Semiconductores Con Actividad Fotocatalítica" in *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, M. A. Blesa, Editor, ISBN: 987-43-3809-1, La plata, Argentina, (2001) p. 80-100.
 29. A. B. Ellis, M.J. Geselbracht, B.J. Johnson, G. C. Lisensky y W.R. Robinson, "General Chemistry, A Materials Science Companion", American Chemical Society, Washington DC, (1993) p. 366.
 30. A. L. Linsebigler, G. Lu, J. Yates Jr. "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results", *Chem. Rev.*, 95, (1995) 735-758.
 31. M. Kaneko, I. Okura, *Photocatalysis Science and Technology*, eds. Kodansha Springer, Japan, (2002) p. 124.
 32. T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, "Photocatalytic Evolution of Hydrogen Over Mesoporous TiO₂ Supported NiO Photocatalyst Prepared by Single-step Sol-gel Process with Surfactant Template", *Int. J. Hydrogen Energy*, 30 (2005) 1053-1062.
 33. J. R. Bartlett, D. Gazeau, T. Zemb and J.L. Woolfrey, "Structure of Multicomponent (Titania/Zirconia) Colloids" *Langmuir*, 14 (1998) 3538-3544.
 34. J. Blanco Gálvez, S. Malato Rodríguez, C. A. Estrada Gasca, E. R. Balada, S. Gelover, T. Leal, "Fotocatálisis heterogénea, Estado del Arte" <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/08cap03.pdf>.
 35. T. Ishikawa, "Photocatalytic Fiber with Gradient Surface Structure Produced from a Polycarbosilane and Its Applications", *Int. J. Appl Ceram. Technol.* 1 (2004) 49-55.
 36. S. H. Szczepankiewicz, J. A. Moss, M. R. Hoffmann, "Electron Traps and the Steren Effect on Hydroxylated Titania Photocatalysts", *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 7654-7658.
 37. M. Kaneko, I. Okura, *Photocatalysis Science and Technology*, eds. Kodansha Springer, Japan, (2002) p. 24.
 38. M.R. Prairie y M.S. Berta, "Proceedings of Chemical Oxidation: Technology for the Nineties", Second International Symposium, Technomic Publishing Company (1994). 428-441.
 39. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, *New Solid Acids and Bases*, Elsevier, Tokyo (1989) p. 47-51.
 40. K. Takahashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, "Characterization and Electrophoretic Deposition of Poly (Phenylsilsesquioxane)-Titania Hibrid Particles Prepared by the Sol-Gel Method", *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (2006) 3107.
 41. H. K. Park, D. Kyung Kim, C. Hee Kim, "Effect of Solvent on Titania Particle Formation and Morphology in Thermal Hydrolysis of TiCl₄", *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [3] (1997) 743-49.

-
42. J. Kim, O. Wilhelm and S. E. Pratsinis, "Packing of Sol-Gel-Made Porous Nanostructured Titania Particles by Spray Drying", *J. Am. Ceram. Soc.* 84[12] (2001) 2802-2808.
 43. L. F. Hakim, J. A. McCormic, G.D. Zhan, A. Weimer., "Surface Modification of Titania Nanoparticles Using Ultrathin Ceramic Films", *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (2006) 3070.
 44. K. Vorkapic, T. Matsoukas, "Effect of Temperature and Alcohols in the Preparation of Titania Nanoparticles from Alkoxides", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [11] (1998) 2815-2820.
 45. S. Baldassari S. Komarneni, E. Mariani and C. Villa. "Rapid Microwave-Hydrothermal Synthesis of Anatasa to Form of Titanium Dioxide", *J. Am. Ceram. Soc.* 88 [1] (2005)168-171.
 46. M.I. Cabrera, O.M. Alfano, A.E. Cassano, "Absorption and Scattering Coefficients of Titanium Dioxide Particulate Suspensions in Water", *J. Phys. Chem.*, 100(51), (1996) 20043-20050.
 47. Relva, C. Buchanan, "Ceramic Materials for Electronics", Marcel Dekker, inc. Third Ed, Cap 1, EUA, p. 44.
 48. J. M. Smith, "Ingeniería de la Cinética Química", CECSA, Novena Reimpresión 1995. p. 393.
 49. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, *New Solid Acids and Bases*, Elsevier, Tokyo (1989) p. 79-89.
 50. M. Sternik, K. Parlinski, "Lattice Vibrations in Cubic, Tetragonal, and Monoclinic Phases of ZrO₂", *J. Chem. Phys.*, 122, (2005) 064707-6.
 51. Y.M. Chiang, D. P. Birnir, W.D. Kingery, "Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering", John Wiley & Sons, Inc., EUA, 1997 p. 29.
 52. G. Stefanic, S. Music., "Factors Influencing the Stability of Low Temperature Tetragonal ZrO₂". *CCACAA* 75 (3) (2002), 727-767.
 53. Q. Xu, and M. A. Anderson, "Sol-gel Route to Synthesis of Microporous Ceramic Membranes: Thermal Stability of TiO₂-ZrO₂ Mixed Oxides", *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 2093-2097
 54. G. K Chuah, S. Jaenicke, B. K. Pong, "Morphology and Microstructure of Hydrrous Zirconia", *J. Catal.*, 175 (1998) 80-92.
 55. G. L. Clark, D. H. Reynolds, "Chemistry of Zirconium Dioxide X-Ray Diffraction Studies", *Ind. Eng. Chem.*, 29(6) 1937 711-715.
 56. P. D. L. Mercera., J.G. van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf, J.R.H. Ross, *Appl. Catal.*, 78, (1991) 79.

-
57. D. R. Milburn, R. A. Keogh, R. Srinivasan, B. H. Davis "Pt-SO₄²⁻-ZrO₂ Catalysts. Correlation of Catalytic Activity With SO₄²⁻ XPS Data" *Appl. Catal., A*, 147, (1996), 109-125.
 58. B.M. Reddy, P. M. Srekanth, Y. Yamada, T. Kobayashi, "Surface Characterization and Catalytic Activity of Sulfate-Molibdate-and Tungstate.Promoted Al₂O₃-ZrO₂ Solid Acid Catalyst", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 227 (2005) 81-89.
 59. D. Chaumont, A. Craievich, J. Zarzycki., "Effect of Ultrason on the Formation of ZrO₂ Sols and Wet Gels", *J. Non-Cryst. Solids*, 147 (1992) 41-46.
 60. O. Vasylskiv, Y. Sakka, "Synthesis and Colloidal Processing of Zirconia Nanopowder", *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2001) 2489-2494.
 61. M. S. Wong, J. Y. Ying, "Amphiphilic Templating of Mesostructured Zirconium Oxide", *Chem. Mater.*, 10 (1998) 2067-2077.
 62. M. Mamark, N. Combs, G. A. Ozing, "Mesoporous Nickel-Ytria-Zirconia Fuel Cell Materials", *Chem. Mater.*, 13 (2001), 3564-3570.
 63. K. Cassiers, T. Linssen, K. Aerts, P. Cool, O. Lebedev, G. V. Tendeloo, R. V. Griekien, E. F. Vasant, "Controlled Formation of Amine-templated Mesostructured Zirconia with Remarkably High thermal Stability", *J. Mater. Chem.*, 13 (2003) 3033-3039.
 64. A. A. Cecílio, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, Y. Maniette, V. T. Da Silva, "Improvement of the Mo/ TiO₂- Al₂O₃ Catalyst by the Control of the Sol-Gel Synthesis", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 31 (2004) 87-93.
 65. G. Busca, "Acid Catalysts in Industrial Hydrocarbon Chemistry", *Chem. Rev.* 107 (2007) 5366-5410.
 66. J. Escobar, J. A. De Los Reyes, T. Vivéros, "Influence of the Synthesis Additive on the Textural and Structural Characteristics of Sol-gel Al₂O₃-TiO₂", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39 (2000) 666-672.
 67. J. Mani, S. Ananthakumar, P. Mukundan, K. G. Warriar, "Low-Temperature Fine-Grained Alumina–Aluminum Titanate Composites Produced from a Titania-Coated Alumina Precursor", *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 (2007) 091–3094.
 68. M. Ikegami, K. Matsumura, Y. Kagawa, M. Kamei, "Temperature Dependence of Thermal Reflection Behavior of Al₂O₃–TiO₂ Multilayer Thermal Energy Window Coating", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 3 (2006) 245–251.
 69. I. R. Galindo, T. Viveros, D. Chadwick, "Synthesis and Characterization of Titania Based Ternary and Binary Mixed-Oxides Prepared by Sol-gel and Their Activity in the 2-Propanol Dehydration", *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 1138-1147.
 70. Y. M. Chiang, D. P. Birnie, W. D. Kingery, *Physical Ceramics*, J. Wiley Eds. (1997) p.15-17.

-
71. X. Fu, L.A. Clark, Q. Yang, M.A. Anderson, "Enhance Photocatalytic Performance of Titania-Based Binary Metal Oxides: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ ", *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 647-653.
 72. C. Lahousse, A. Aboulayt, F. Maugé, J. Bachelier, J. C. Lavalley, "Acidic and Basic Properties of Zirconia-Alumina and Zirconia-Titania Mixed Oxides", *J. Mol. Catal.*, 84 (1993) 283-297.
 73. L. Pauling, D. Pressman, D.H. Cambell, *J. Am. Chem. Soc.*, 66 (1944) 330
 74. F. H. Dickey, "The Preparation of Specific adsorbents" in *Proceedings of the National Academy of Science*, Vol. 35 May15, (1949) num. 5.
 75. J.Ortíz. Landeros, "Síntesis y Caracterización de óxidos Mixtos $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Macroporosos vía Procesamiento Coloidal y el Uso de Agentes Templantes", Tesis, IIM, UMSNH, (2007) p. 12.
 76. S. M. Klein, V. N. Manoharan, D. J. Pine, F.F. Lange, "Preparation of Monodisperse Pmma Microspheres in Nonpolar Solvents by Dispersion Polymerization With a Macromonomeric Stabilizer", *Colloid Polym. Sci.*, 282 (2003) 7-13.
 77. C. T, Kresge, M. E, Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck., "Ordered Mesoporous Molecular Sieves Sensitized by a Liquid-Crystal Template Mechanism", *Nature*, 359 (1992) 710-712.
 78. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M.E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C.T. Chu, W. D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, "A New Family of Mesoporous Molecularsieves Prepared With Liquid Cristal Templates", *J. Am. Chem. Soc.* 114, (1992) 10834-10843.
 79. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J Roth, J. C. Vartulli (Mobil Oil Corp.) US Patent 5098684, (1992).
 80. M. Tsapatsi, "Molecular Sieves in the Nanotechnology Era", *AIChE J.*, 48 (2002) 654-660.
 81. S. M. Klein, V. N. Manoharan, D. J. Pine, F. F. Lange, "Preparation of Monodisperse Pmma Microspheres in Nonpolar Solvents by Dispersion Polymerization with a Macromonomeric Stabilizer.", *Colloid. Polym. Sci.*, 282 (2003) 7-13.
 82. V. V. Guliants, M. A. Carreon and Y.S. Lin., "Ordered Mesoporous and Macroporous Inorganic Films and Membranes", *J. Membr. Sci.*, 235 (2004) 53-72.
 83. O. D. Velev and A. M. Lenhoff., "Colloidal Crystals as Templates for Porous Materials", *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 5 (2000) 56-63.
 84. J. Zhang, Z. Chen, Z. Wang, W. Zhang and N. Ming., "Preparation of Monodisperse Polystyrene Spheres in Aqueous Alcohol System", *Mater. Lett.*, 57, (2003) 4466-4470.

-
85. A. R. Gooldall, M.C. Wilkinson, J. Eran, "Mechanism of Emulsion Polymerization of Styrene in Soap-Free Systems", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 15 (1977) 2193-2218.
 86. S. M. Bhairi, *Detergents*, Calbiochem-Novabiochem Corporation, (2001) p. 6
 87. G. W. Castellan. *Fisicoquímica*. Ed. Addison Wesley Iberoamericana, (1987) p. 716.
 88. K. Holmberg, D. O. Shah, M. J. Schwuger, "Applied Surface and Colloid Chemistry", Ed. John Wiley & Sons Ltd, England, Vol. 2 (2001) p. 241
 89. J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, "Theory of Self-assembly of Hydrocarbon Amphiphilics into Micells and Bilayers", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 72 (1976) 1525-1568.
 90. C. Tanford, "The Hydrophobic effect", Wiley-Interscience, New York, (1973)
 91. R. Nagarajan, "Molecular Packing Parameter and Surfactant self-Assembly: The Neglected Role of the Surfactant Tail", *Langmuir* 18 (2002) 31-38.
 92. G. J. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, "Interactions Between Poly(ethylene oxide)-based Surfactants and Transition Metal Alkoxides: Their Role in the Templated Construction of Mesostructured Hybrid Organic-Inorganic Composites", *New J. Chem.*, 24 (2000) 493-499.
 93. G. J. A. A. Soler-Illia, S. Clément, B. Lebeau, J. Patarin, "Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures", *Chem. Rev.* 102 (2002) 4093-4138.
 94. L. Zhang, J. C. Yu, "A Sonochemical Approach to Hierarchical Porous Titania Spheres With Enhanced Photocatalytic Activity", *Chem. Commun.* (2003) 2078-2079.
 95. S. Hitz and R. Prins, "Influence of Template Extraction on Structure, Activity, and Stability of MCM-41 Catalysts", *J. Catal.*, 168 (1997) 194-206.
 96. C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-gel Science", Academic Press, Inc., San Diego (1990) p. 42.
 97. P. Kluson, H. Luskova, L. Cervený, J. Klisakova, T. Cajthaml., "Partial Photocatalytic Oxidation of Cyclopentene over Titanium (IV Oxide)", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 242 (2005) 62-67.
 98. U. Ciesla, F. Schüth "Ordered Mesoporous Materials", *Microporous Mesoporous Mater.*, 27 (1999)131-149
 99. Q. Sheng, S. Yuan, J. Zhang, F. Chen, "Synthesis of Mesoporous Titania With High Photocatalytic Activity by Nanocrystalline Particle Assembly", *Microporous Mesoporous Mater.*, 87 (2006) 177-184.

-
100. J. Rathousky, M. Slabova, K. Macounová and A. Zukal, "Organized Mesoporous Titanium Dioxide- A Powerful Photocatalyst for the Removal of Water Plants", *Microporous Mesoporous Mater.*, 51 (2002) 599-603.
 101. J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlín, D. C. Joy, A.D. Roming, Jr. Ch. E. Lyman, Ch. Fiori, E. Lifshin. "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", Second Edition, Plenum Press, New Cork (1992) p. 671.
 102. P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, " Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides With Large Ordering Lengths and Semicrystalline Frameworks", *Chem. Mater.*, 11 (1999) 2813-2826.
 103. J. Chen., L. Gao, J. Huang and D. Yang, "Preparation of Nanosized Titania Powder via the Controlled Hydrolysis of the Titanium Butoxide", *J. Mater. Sci.* 31, (1996) 3497.
 104. E. Muñoz, J. L. Boldú, E. Andrade, O. Novaro, Xi. Bokhimi T. López, R. Gómez "Intrinsically Formed Titanium Ions in Sol-Gel Titania", *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2002) 392-98.
 105. P.I. Gouma, M. J. Mills, "Anatase-to-Rutile Transformation in Titania Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2001) 619-622.
 106. C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-gel Science", Academic Press, Inc., San Diego (1990) p. 279.
 107. R. A. Petterson, E. T. Webster, M.A. Anderson, and C. G. Hill, "Ceramic membranes for Novel separations", *Sep. Sci. Technol.*, 30 [7-9] (1995) 1689-709.
 108. M. De. Graef, "Introduction to Conventional Transmission Electron Microscopy", Cambridge University Press, First Published 2003, p. 523.
 109. K. Holmberg, D. O. Shah, M. J. Schwuger, "Applied Surface and Colloid Chemistry", Ed. John Wiley & Sons Ltd, England, Vol. 2 (2001) p.55.
 110. J. Cejka, P. J. Kooyman, L. Veselá, J. Rathousky and A. Zukal, "High-Temperature Transformations of Organized Mesoporous Alumina", *Chem. Phys.* 4, (2002) 4823-4829.
 111. N. Cruise, K. Jansson, K. Holmberg, "Mesoporous Alumina Made from a Bicontinuous Liquid Crystalline Phase", *J. Colloid Interface Sci.*, 241 (2001) 527-529.
 112. G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, John Wiley and Sons, Inc, (1998) p. 450.
 113. D. Trong, "A simple Route for the Synthesis of Mesostructured Lamellar and Hexagonal Phosphorous Free Titania (TiO₂)", *Langmuir*, 15, (1999) 8561-8564.

-
114. W. Yu-de, M. Chun-lai, S. Xiao-dan, L. Heng-de, "Synthesis and Characterization of Mesoporous TiO₂ with Wormhole-like Framework Structure", *Appl. Catal.*, 246 (2003)161-170.
115. T. Kimova, M. L. Rojas, P. Castillo, R. Cuevas, J. Ramírez, "Characterization of Al₂O₃-ZrO₂ Mixed Oxide Catalytic Supports Prepared by The Sol-Gel Method", *Microporous Mesoporous Mater.*, 20 (1998) 293-306.
116. J. Zhao, Y. Yue, W. Hua, Z. Gia, "Catalytic Activities and Properties of Mesoporous Sulfated Al₂O₃-ZrO₂", *Catal. Lett.*, 116 (2007), Doi 10.1007/s10562-007-9085-x
117. J. Ah Paik, N. Kitazawa, S. K. Fan, C. J. Kim, M. C. Wu and Bruce Dunn, "Preparation of Mesoporous Oxides For Mems Structures". <http://www.solgel.com/Resources/biblio/onlinepapers.htm#top>
118. S. F. Tikhov, A. N. Salanov, Yu. V. Paleskaya, V. A. Sadykov, G. N. Kustova, G. S. Litvak, N. A. Rudina, V. A. Zaoikovskii, S. V. Tsybulya, "Mechanism of Formation of Porous Al₂O₃/Al Composites in Hidrothermal Conditions", *React. Kinet. Catal. Lett.* 64, 2 (1998) 301-308.
119. M. L. Peña V, Dellarocca, F. Rey, A. Corma, S. Coluccia, L. Marchese, "Elucidating the Local Environment of Ti(IV) Active Sites in Ti-MCM-48: a Comparison Between Silylated and Calcined Catalysts", *Microporous Mesoporous Mater.*, 345 (2001) 44-45.
120. G. Q. Liu, Z. G. Jin, X. X. Liu, T. Wang, Z. F. Liu, "Anatase TiO₂ Porous Thin Films Prepared by Sol-Gel Method Using CTAB Surfactant", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 41 (2007) 49-55.
121. S. G. Liu, H. Wang, J. P. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. H. Sun, "A Facile Route to synthesized mesoporous zirconia with ultra high thermal stability", *Mater. Res. Bull.*, 42 (2007) 171-176
122. J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, "Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides", *Prog. Solid State Chem.* 18 (1988) 259-342.
123. J. Kim, O. Wilhelm and S. E. Pratsinis., "Packing of Sol-Gel-Made Porous Nanostructured Titania Particles by Spray Drying", *J. Am. Ceram. Soc.*, 84[12] (2001) 2802-08
124. X. Hu, D. Antonielli, "Recent Advances in Synthesis and Applications of Transition Metal Containing Mesoporous Molecular Sieves", *Angew. Chem., Int. Ed.* 42 (2002) 214-229.
125. C. Flego, L. Carluccio, C. Rizzo, C. Perego, "Synthesis of Mesoporous SiO₂- ZrO₂ Mixed Oxides by Sol-Gel Method", *Catal. Commun.*, 2 (2001), 43-48.
126. D. J. Suh, T. Park, "Sol-Gel Strategies for Pore Size Control of High-Surface-Area Transition-Metal Oxide Aerogels", *Chem. Mater.*, 8 (1996), 509-513.
127. Y. Huang, Z. Zheng, Z. Ai, L. Zhang, X. Fan, Z. Zou, "Core Shell Microspherical Ti_{1-x}Zr_xO₂ Solid Solution Photocatalyst Directly from Ultrasonic Spray Pyrolysis", *J. Phys. Chem. B.*, 110 (2006) 19323-19328.

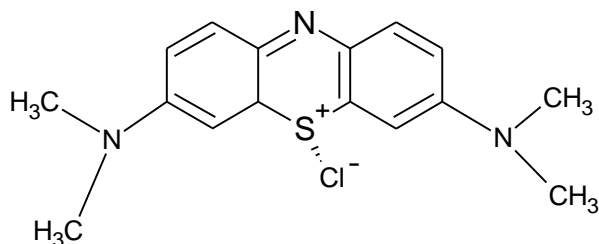
-
128. K. V. R. Cari, G. V. Sagar, D. Narres, K. Seela, B. Sridhar, "Characterization and Reactivity of Copper Catalyst supported $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ", *J. Phys. Chem*, 109 (2005) 9437-9444.
129. Y. W. Suh, Y. W. Lee, H. K. Rhee., "Thermal Stable Zirconia with Large Surface Area Prepared by an Atrane Route", *Solid State Sci.*, 5 (2003) 995-1000.
130. F. Schúth, U. Ciesla, S. Schacht, M. Thieme, Q. Huo, "Ordered Mesoporous Silicas and Zirconios: Control on Length Scales Between Nanometers and Micrometer", *Mater. Res. Bull.*, 34(3) (1999) 483-494.
131. M. L. García Benjume, "Síntesis y Caracterización Estructural del sistema $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Mesoporoso", Tesis, IIM, UMSNH,(2005) p. 90.
132. M. A. Carreón Garcidueñas, "Síntesis y Caracterización de Polvos Catalíticos de ZrO_2 a Partir del Método Sol-Gel Via Spray-Dryer", Tesis, IIM, UMSNH, 1999 p. 56.
133. F. del Monte, W. Larsen, J. D. Mackenzie., "Stabilization of Tetragonal ZrO_2 in $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ Binary Oxides", *J. Am. Ceram.Soc.*, 83 (2000) 628-634.
134. Y. Yang, A. Sayari, "Synthesis and Catalytic Properties of Organically Modified Ti-HMS", in *Nanoporous Materials III, Proceedings of the 3rd Internacional Symposium on Nanoporous Materials*, Ontario, Canada, (2002) 189-196.
135. K. Holmberg, D. O. Shah, M. J. Schwuger, "Applied Surface and Colloid Chemistry", Ed. John Wiley & Sons Ltd, England, Vol. 2 (2001) p. 45-50.
136. Z. Yuan, T. Ren, B. Su, "Hierarchically Mesoporous Titania With an Unusual Interior Macroporous Structure", *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* 15 (2003) 1462-1465.

Glosario de términos

Aislantes: Material que requieren una energía grande (>10 eV) para que los electrones pasen a la banda de conducción ya que su brecha de energía es grande.

Anfótero: Es aquella que puede reaccionar ya sea como un ácido o como una base. La palabra deriva del prefijo griego amphi- (αμφι-) que significa "ambos". Muchos metales (tales como zinc, estaño, plomo, aluminio, y berilio) y la mayoría de los metaloides tiene óxidos o hidróxidos anfóteros.

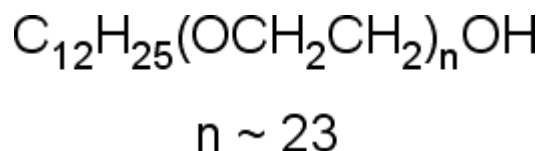
Azul de metileno: Esta sustancia tiene forma de cristales o polvo cristalino y presenta un color verde oscuro, con brillo bronceado. Es inodoro y estable al aire. Sus soluciones en agua o en alcohol son de color azul profundo. Es fácilmente soluble en el agua y en cloroformo; también es moderadamente soluble en alcohol.



Banda de conducción: La banda superior a la banda de valencia separada por una brecha de energía es la banda de conducción, la cual tiene niveles de energía vacíos (no ocupados).

Banda de Valencia: Es la última banda de orbitales electrónicos de un sólido que contenga electrones.

Brij 35: Surfactante no- iónico, Lauril eter polioxietileno, su fórmula química es;



Catálisis: Químicamente, consiste en el efecto modificante de la velocidad de las reacciones químicas por medio de sustancias llamadas catalizadores, lo cual se logra creando rutas de reacciones más complejas pero de menor energía, quedando el catalizador al final de cada ciclo catalítico químicamente inalterado.

Fases liotrópicas: Soluciones o mezclas de dos o más fases en la que una de ellas es un líquido (ejm. agua y jabón). Estas fases aparecen en función de la concentración.

Fotocatálisis: Es un proceso catalítico promovido por energía de determinada longitud de onda, capaz de excitar a un semiconductor (catalizador) al grado de hacer que se comporte como un material conductor, en la superficie; en que se desarrollarán reacciones de oxido-reducción, las cuales generan radicales libres muy reactivos, mismos que reaccionarán con las especies a su alrededor, rompiendo algunos enlaces moleculares y reduciendo u oxidándolas hasta convertirlas en especies menos complejas.

Función del Surfactante: Cuando se pone en solución acuosa un compuesto anfílico (también llamado surfactante), los extremos no polares buscan un ambiente similar; en tal situación, el único ambiente no polar cercano son los extremos no polares del surfactante, por lo que se reúnen en el centro formando una micela.

Halógenos: Halógenos (del griego hals, 'sal'; genes, 'nacido'), en química, cinco elementos químicamente activos, estrechamente relacionados —flúor, cloro, bromo, yodo y astato—, que forman el grupo 17 (o VIIA) del sistema periódico. El nombre halógeno, o formador de sal, se refiere a la propiedad de cada uno de los halógenos de formar, con el sodio, una sal similar a la sal común (cloruro de sodio). Todos los miembros del grupo tienen una valencia de -1 y se combinan con los metales para formar halógenuros (también llamados haluros), así como con metales y no metales para formar iones complejos. Los cuatro primeros elementos del grupo reaccionan con facilidad con los hidrocarburos, obteniéndose los halógenuros de alquilo.

Material mesoporoso: Es aquel sólido inorgánico cuya distribución de diámetro de poro se encuentra dentro del régimen mesoporoso (20-500 Å ó 2-50 nm.), de acuerdo con la definición dada por la IUPAC. Al referirnos a materiales mesoporosos estamos describiendo que existe un ordenamiento de poros de largo alcance, aún cuando las paredes de estos materiales son amorfas.

Material mesoestructurado: Es un compuesto formado por dos fases, una orgánica y otra fase inorgánica. Este material existe hasta que la fase orgánica se elimina. Una vez hecho esto, se puede o no, obtener un material mesoporoso.

Macroporoso: Material poroso cuyo diámetro de poro es mayor a 50 nm.

M41-S: Familia de materiales mesoporosos de SiO₂, desarrollada por los científicos de Mobil Oil. Corp. en 1992.

MCM 41: Cerámico mesoporoso de sílice con simetría hexagonal (grupo espacial p6m).

MCM 48: Cerámico mesoporoso de sílice con simetría cúbica (grupo espacial Ia3d).

MCM 50: Cerámico mesoporoso de sílice con simetría laminar.

Mesomorfismo: Se presenta en un material que tiene fases con un orden intermedio entre un líquido y un cristal, por lo cuál debe ser caracterizado más por simetría que como los cristales ordinarios, existen dos tipos de fases mesomórficas: liotrópicas y termotrópicas.

Mesoporos: Poros cuyo de diámetro de poro se encuentra dentro del régimen mesoporoso 2-50 nm., de acuerdo con la definición dada por la IUPAC.

Microporos: Son los poros más pequeños cuyas dimensiones son menores a 2 nm.

Moléculas anfifílicas: Son aquellas, que tienen un extremo polar ($-na^+$, $-oso^{3-}$), y otro no polar (la cadena larga de carbonos), además la cadena es lo suficientemente grande para que cada extremo tenga su propio comportamiento de solubilidad. El primer grupo es atraído por el agua (hidrófilico). El segundo no lo es, por lo que se denomina hidrófobo o (lipófilo).

Micela: Grupos esféricos formados por moléculas de surfactante.

Relación molar de hidrólisis: Término que se emplea para relacionar los moles de agua respecto a los moles del metal precursor de la fase inorgánica.

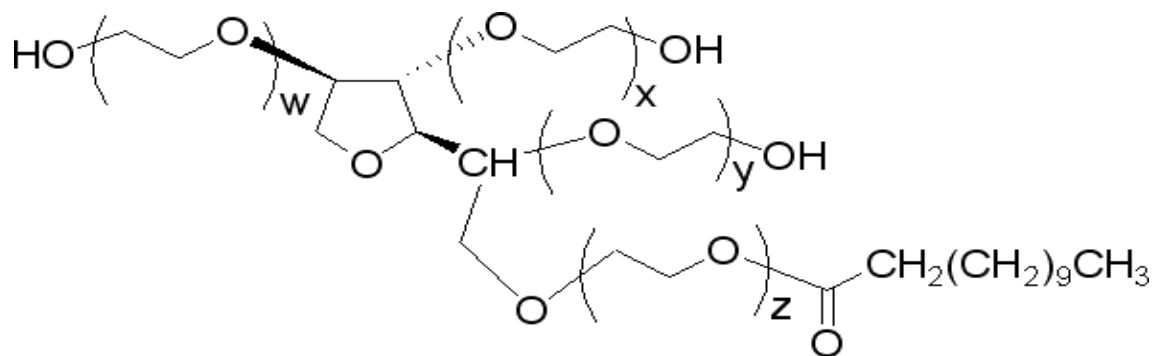
Semiconductor: Sustancia cristalina que tiene una estructura de bandas de energía. En la que una banda de estados electrónicos, completamente llena se separa de otra que está completamente vacía por medio de una región angosta de energías prohibidas.

Surfactante: Producto químico que reduce la tensión superficial de los líquidos, sinónimo de detergente y tensoactivo.

Tensoactivos: Son sustancias que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases (p.ej., dos líquidos insolubles uno en otro), sinónimo de detergente y surfactante.

Templante: Molde, usualmente este término se emplea para describir el material orgánico utilizado en el proceso de formación de los poros de materiales macroporosos, por ejemplo esferas de poliestireno.

Tween 20: Surfactante no- iónico, que es un ester del polioxiethylen sorbitol. 20 unidades de oxido de etileno, 1 de sorbitol, y 1 de ácido laurico. Su formula desarrollada es la siguiente:



$$\text{Sum of } w + x + y + z = 20$$

UV/vis: Los espectrómetros para ultravioleta miden la absorción de luz en la región visible y en el ultravioleta cercano, es decir, en el intervalo de 200-750 nm. Esta luz es de frecuencia más elevada y de mayor energía que la infrarroja y, cuando es absorbida por una molécula, produce cambios en estados electrónicos que requieren de mayor energía.

Worm like: Se nombra así a la estructura porosa entrecruzada y desordenada semejante a los gusanos de tierra.

*Sigue caminando, aunque
no hay ningún lugar al que llegar.
No intentes ver a lo lejos.
Eso no es para los seres humanos.
Muévete hacia dentro, pero no te muevas
impulsado por el miedo.*

RUMI

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>

available at www.sciencedirect.comwww.elsevier.com/locate/matchar

Hierarchical macro-mesoporous structures in the system $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, obtained by hydrothermal synthesis using Tween-20[®] as a directing agent

M.L. García-Benjume^a, M.I. Espitia-Cabrera^b, M.E. Contreras-García^{a,*}

^aInstituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Edificio "U", C.U. C.P. 58060. Morelia, Mich., Mexico

^bFacultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Edificio "U", C.U. C.P. 58060. Morelia, Mich., Mexico

ARTICLE DATA

Article history:

Received 7 August 2008

Received in revised form 18 May 2009

Accepted 12 August 2009

Keywords:

Macro-mesoporous

Titania

Alumina

Ordered microstructures

ABSTRACT

Macro-mesoporous powders of titania, alumina, and mixed titania–20%alumina systems were obtained by hydrothermal synthesis employing surfactant Tween-20[®] as structural directing agent in order to promote the textural properties of titania. The effect of the alumina in the titania phase and on textural properties was analyzed. The obtained powders presented a macroporous channel structure that was characterized by X-ray diffractometry, scanning and transmission electron microscopy, N₂ adsorption–desorption analysis, pore size distribution, Fourier transform infrared spectrometry, and thermogravimetric analysis. It was found that alumina content retarded the anatase phase crystallization and increased the Brunauer–Emmett–Teller surface area from 136 to 210 m²/g. The powders calcined at 400 °C are thermally stable and possess an interconnected macro-mesoporous hierarchical structure; the results indicate that this synthesis can be employed to prepare mixed titania–alumina with good textural properties.

© 2009 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Mesoporous materials typically have large specific surface areas and opto-electronic properties so they have high potential for photocatalytic applications [1]. These materials are usually synthesized with surfactants such as micellar templates. This synthesis is based on inorganic precursor polymerization and condensation with micellar arrangements and a certain structure obtained by self-assembly with the surfactant. The surfactant is then eliminated by thermal treatment, leaving a mesoporous material. To obtain macroporous titanium oxides, different methods have been reported such as the use of latex spheres as templates [2,3] or the biomimetic approach [4]. The combination of mesoporous synthesis routes with the traditional microemulsion template

synthesis with latex spheres has been proposed by different authors [5], and in order to obtain macro-mesoporous TiO₂ using non-ionic surfactants, two different routes have been reported. One is carried out in alcoholic media [6] and the other in water solution [7]; both use hydrothermal treatment at low temperatures between 80 and 100 °C.

A titanium oxide semiconductor has been increasingly proposed for different applications like bioceramics, photocatalysis, electronics, and so on, which is the reason why many new synthesis methods have been proposed in order to allow structures to be designed at molecular level with unique textural and structural properties. The macro-mesoporous frameworks are important because they can allow simultaneous transport of light and mass through the macroporous channels and the mesoporous structure. In this work, we

* Corresponding author. Tel.: +52 443 3223500 4018.

E-mail address: eucontre@zeus.umich.mx (M.E. Contreras-García).

propose the use of hydrothermal synthesis of a mixed titania–alumina system using surfactant Tween-20[®] as a structural directing agent, in order to obtain a hierarchical macroporous framework and to promote textural properties. Alumina by itself has been widely applied as a catalyst support for active metals, as it presents thermal and chemical stability and also promotes textural properties [8]. It has been widely used as a structural material because it has good mechanical properties. Kim et al. [9] introduced alumina by co-hydrolysis with titania to slow titania transformations, and they also increased the specific surface area from 1.1 to 94 m²/g at 600 °C.

2. Experimental

2.1. Synthesis

All the chemical reagents used in the experimental part were from Aldrich laboratories and were used without further purification. These reagents were Ti(OC₄H₉)₄ and Al(OC₄H₉)₃. Tween-20[®] was used as a surfactant and structural directing agent. An aqueous solution of Tween-20[®] in a mass ratio of 1:10 was prepared. Then 0.011 mol of Al(OC₄H₉)₃ and Ti(OC₄H₉)₄ solution was added to the first solution and was vigorously stirred to obtain 20% mol of alumina final concentration. The obtained solution was hydrothermally treated at 80 °C for 24 h. After that it was dried at 100 °C. The obtained powder was calcined at 400 °C for 5 h with a heating rate of 1 °C/min. The samples were labeled as TiO₂, TA20, and Al₂O₃.

2.2. Characterization

The crystalline phases of the samples were determined by X-ray diffraction (XRD) in a Philips X'PERT model diffractometer, using Cu K α radiation $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ with 0.02°/seg steps. A JEOL JSM-6400 model scanning electron microscope (SEM) was used to observe the morphology. Transmission electron microscopy (TEM) was conducted with a JEOL 2010 field emission microscope. The Brunauer–Emmet–Teller (BET) surface areas of powders were calculated from nitrogen adsorption isotherms obtained with a Micrometrics model ASAP 2010 after the samples were first degassed at 200 °C. The pore size distribution was determined by the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) characterization of pellets of the samples mixed with spectroscopy grade KBr was recorded on a Bruker Tensor 27 spectrometer, in the range of 4000 to 400 cm⁻¹. FT-IR spectra for calcined samples were recorded at room temperature. Thermal analysis was carried out with a Perkin Elmer Pyris Diamond model thermogravimetric (TG) analyzer equipped with Extar V 6.2 software. The fresh samples were heated from room temperature to 500 °C with a heating rate of 1 °C/min in air.

3. Results and Discussion

The obtained phases were characterized by XRD. Fig. 1 shows the TiO₂, TA20, and Al₂O₃ diffractograms. TiO₂ and TA20 presented the main anatase peak (marked A) corresponding to

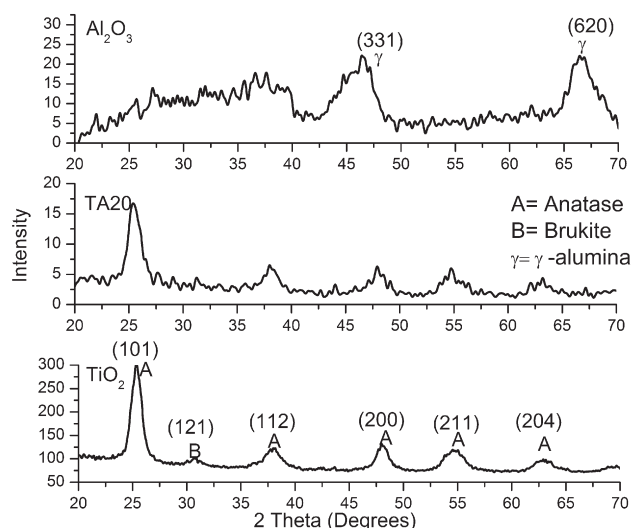


Fig. 1 – XRD of samples calcined at 400 °C for 5 h.

the (101) plane with $d_{101} = 0.35 \text{ nm}$ diffraction card (ICDD 21-1272), no sample presented a rutile phase main peak (100) with $d_{100} = 0.32 \text{ nm}$. The broad diffraction peaks indicate the low crystallinity obtained and the small crystallite size. In the diffractogram of the TiO₂ sample, the anatase phase is detected and a wide and low intensity peak of the brukite phase (marked B) is also present, corresponding to the (121) plane (ICDD 29-1370). The TA20 sample diffractogram shows lower intensity and wider anatase peaks than the TiO₂ sample, indicating the low crystalline size of this sample, as was reported by Kim et al. [9], which could be due to the alumina presence which retards the anatase crystallization. No brukite phase diffraction peaks were registered in this case, so it was concluded that Al₂O₃ also inhibits the brukite phase formation. The Al₂O₃ phase diffractogram presented two wide peaks with low intensity corresponding to (331) and (620) of the low crystalline γ -Al₂O₃ phase (marked γ). Cruise et al. [10] and Nan Yao et al. [8] reported γ -Al₂O₃ phase formation at 500 °C and 450 °C respectively from aluminum nitrate precursor. It is known that obtained alumina phases are always highly dependent on the synthesis method and the initial particle size [11].

SEM micrographs of TiO₂ sample surfaces are presented in Fig. 2(a), where the TiO₂ surface shows an open macroporous morphology with mean porous size of 5.2 μm . The porous wall is formed by TiO₂ spherical aggregates that present some grade of sinterization. The micrograph in Fig. 2(b) shows the edge of the TiO₂ sample formed by long channels. Similarly, the Al₂O₃ surface is shown in Fig. 2(c), where the macroporous structure can be seen, with walls formed by alumina aggregates; the edge of this Al₂O₃ sample shows ultra-long macroscopic channels departing from the surface across the bulk with a mean porous size of 0.6 μm . The difference in mean porous sizes of the titania and alumina samples might be due to the difference in hydrophobic character of these oxides and the subsequent differences in the grade of hydrolysis between the titanium and aluminum hydrolysis products during the micelle formation in each system.

Fig. 3 shows the morphology of sample TA20, in which the surfactant Tween-20 allowed us to obtain macroporous

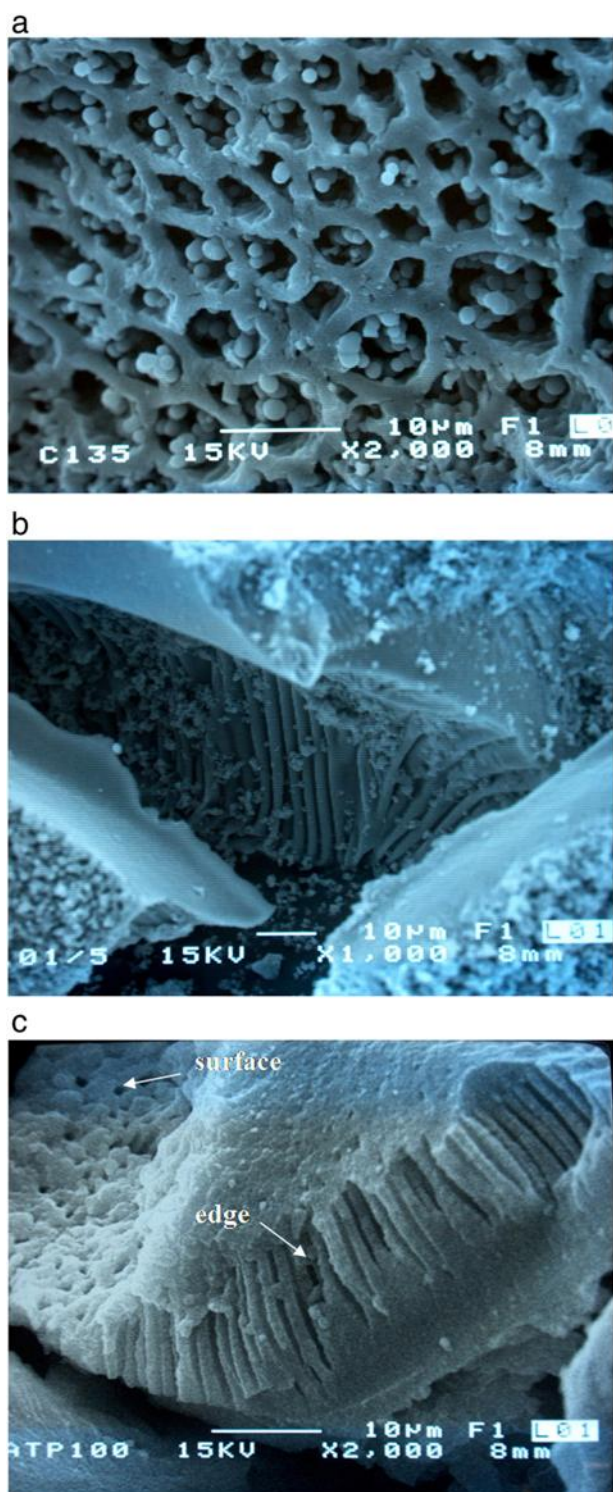


Fig. 2 – SEM micrographs of TiO_2 surface (a), TiO_2 edge (b), and Al_2O_3 (c) samples.

structures with submicronic porosity of around $0.5 \mu\text{m}$. It is interesting to note that the ultra-long macroscopic channels observed in Fig. 3(a) and (b) are arranged parallel to one and other and perpendicular to the particle surface. Porous walls are formed by aggregates with nanometric sizes, and the fine particle size of those aggregates indicates that the mesopor-

osity is probably due to the intraparticle and interparticle porosities, because the walls are not well sintered and so they have a mesoporous structure, as shown in Fig. 3(c) and (d). Similar images were reported by Wang et al. [7] for titanium oxide using a Brij template. We found the same type of porosity and morphology for TiO_2 Fig. 2(a) and (b), Al_2O_3 Fig. 2(c), and TA20 Fig. 3. These results demonstrate that the proposed synthesis route is adequate to obtain these interconnected structures formed by long macroporous channels in alumina, titania, and mixed titania–alumina systems.

The observed macropore size of the Al_2O_3 sample is ten times smaller than that of the TiO_2 sample. By fine-tuning of the experimental variables, the pore size and shape of the interior macroporous structure have been modified. Wang et al. [7] discussed the drastic changes to the macroporous structure with the water and alcohol content. The TA20 sample showed a mean size similar to that of the Al_2O_3 sample.

A TEM image of the TA20 sample is shown in Fig. 4: the diagram next to it has been included in order to show a clear view of the mesopores in the photograph; this result demonstrates the existence of mesoporous walls combining with the macroporous structure observed by SEM (Figs. 2 and 3), with mesopore sizes between 10 and 15 nm. Fig. 5 shows a high resolution TEM (HRTEM) image of a TiO_2 nanoparticle which was measured and indexed as anatase tetragonal phase with a zone axis [1–11] corresponding to diffraction card (21–1272) with parameters: $a=3.7852$ and $c=9.5139 \text{ \AA}$ and interplanar spacing distances of $d(011)=0.35 \text{ nm}$ and $d(-112)=0.23 \text{ nm}$, corresponding to the titania anatase phase. This result corroborates the X-ray diffraction results at nanometric level and also shows the nanometric crystalline size, around 5.6 nm , of the titania nanoparticles that form the aggregates observed by SEM.

Tween-20[®] is a non-ionic surfactant that corresponds to the MSU-X compounds (Michigan State University) [12] which are usually prepared in a neutral pH and possess a 3D wormhole porous framework with poor crystallographic symmetry. In order to offer a better understanding of the formation mechanism of the hierarchical macro-mesoporous structure, a diagram of the proposed mechanism is presented in Fig. 6.

The Tween-20[®] molecule is formed by a hydrophilic head and hydrophobic tail that is a laurate. Initially the vesicles and micellar aggregates are formed; these vesicles are microscopic spherical bilayer structures containing an aqueous compartment enclosed by surfactant bilayer, and are aggregated to form cylindrical structures [13]. Otherwise, when inorganic precursor is added to the surfactant solution in excess water, the oxo-hydroxo complexes of Ti(IV) and Al(III) form the oligomers that are going to be condensed around the micelles and the vesicles' cylindrical structures forming the macro-meso structured sample. The macro-mesoporous structure is finally formed by surfactant calcination.

Textural properties were measured by N_2 sorption analyses. The synthesis was directed via weak hydrogen bonding by use of non-ionic oligomeric surfactant Tween-20[®] as directing agent. The pore size distribution was determined by the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method, assuming a cylindrical pore model, performed on the adsorption and desorption

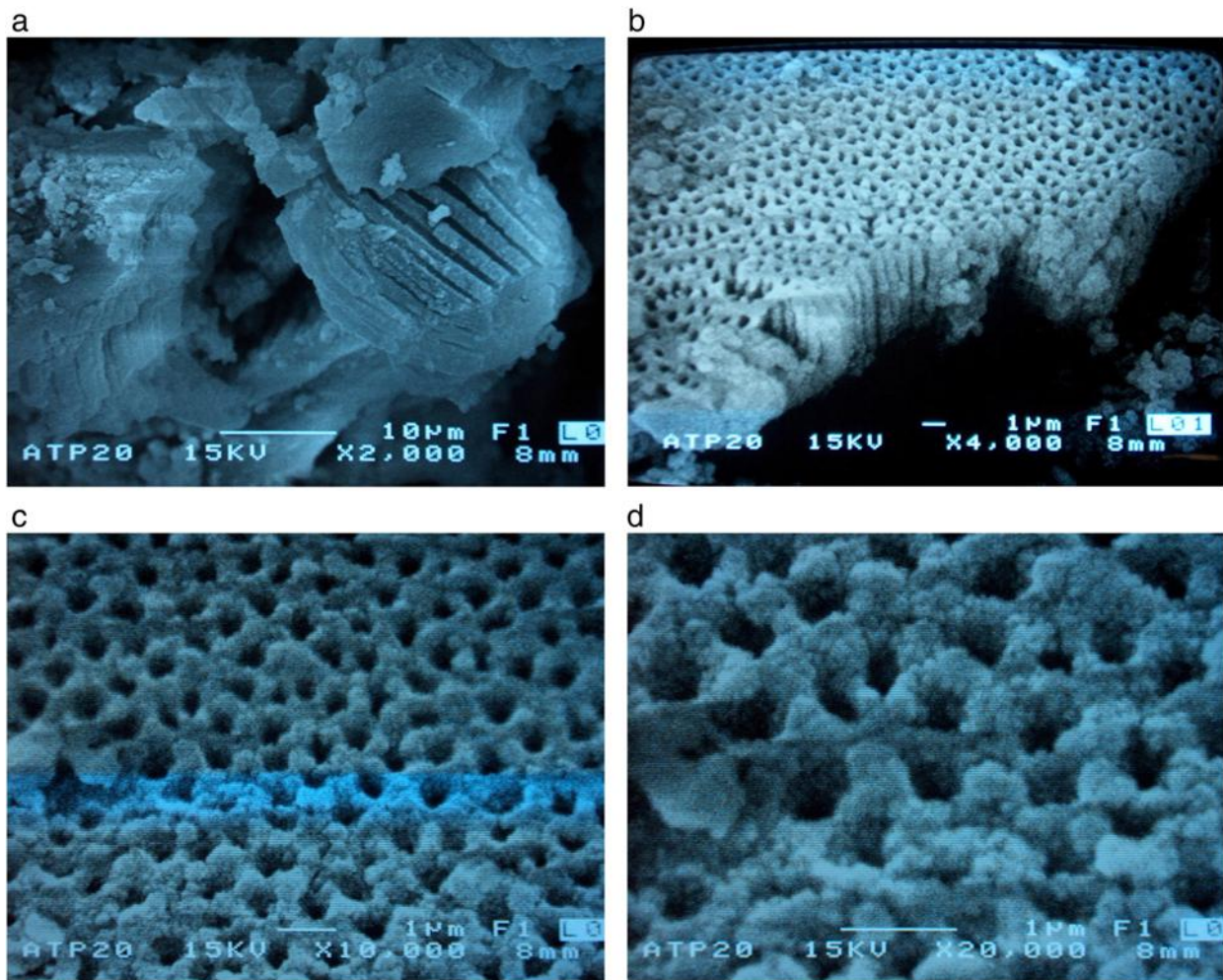


Fig. 3 – SEM micrograph of TA20 sample, at different magnifications, edge (a), surface (b), and surface images showing the porous wall structure (c) and (d).

branch of the isotherms. Fig. 7(a) shows the nitrogen adsorption–desorption isotherms and Fig. 7(b) the pore size distribution profiles for samples TiO_2 , TA20, and Al_2O_3 . In all cases type IV isotherms representative of mesoporous solids with an H2 hysteresis loop were obtained, thus indicating the

existence of the mesoporous texture in all compositions. The isotherms indicate that the alumina sample adsorbed a greater volume of N_2 so it has more mesoporous content. Pore size distribution profiles show unimodal mesoporous structures in all samples with the narrowest distribution in

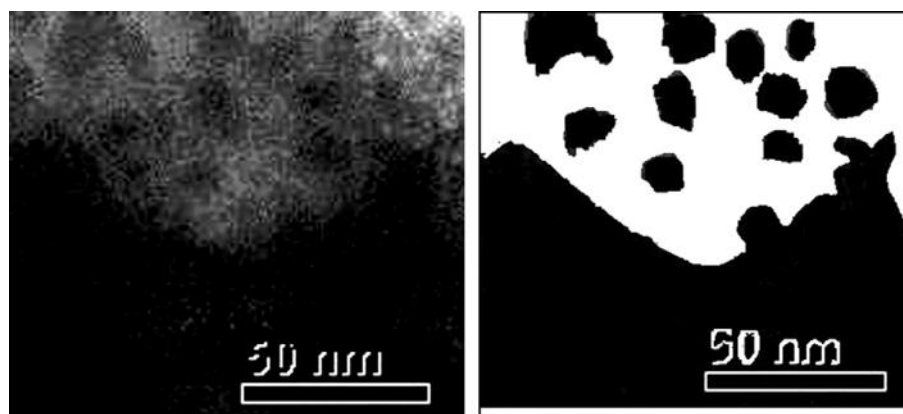


Fig. 4 – TEM image of TA20 by Z-contrast and diagram of the TEM image.

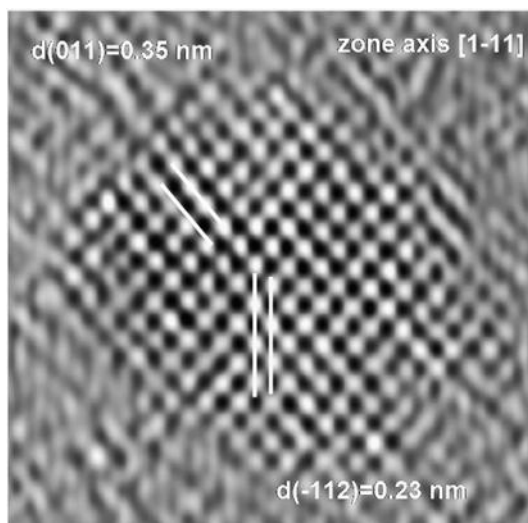


Fig. 5 – HRTEM image of TA20 showing a particle of titanium oxide in anatase phase.

the TiO₂ sample and the widest in the Al₂O₃ sample. The effect of alumina addition on mesoporous size distribution is evident in Fig. 7(b).

The data for specific surface areas of the samples calculated by the BET method in the relative partial pressure range of 0.05–0.1 are shown in Table 1. The pore size values for the whole series are shown in this table. The pore diameter of TA20 is consistent with the mesoporous sizes observed by TEM in Fig. 4. It is important to bear in mind that specific surface areas increase as alumina content increases.

Fig. 8(a) presents the uncalcined FT-IR spectra samples with the Tween-20[®] surfactant spectrum in order to obtain the references of the surfactant characteristic bands. The bands at 3420 and 1638 cm⁻¹ indicate the OH vibration, C–H alkane bonding is present in the bands located at 2920 and 2870 cm⁻¹, C=O bonding vibration is present at the 1638 and 1736 cm⁻¹ bands, C=C bonding from alkenes is present at bands 1468 and 1348 cm⁻¹, and the characteristic ester groups from the Tween-20[®] surfactant present vibrations at 1109 and 1306 cm⁻¹. Fig. 8(b) presents the FT-IR spectra of TiO₂, Al₂O₃, and TA20. The spectra show two intense broad bands centered at 3425 and 1637 cm⁻¹. Owing to O–H bonding vibration and the vibration of physisorbed water at Ti–OH and Al–OH, bridges formed during the gelation process [14]. Very weak signals at 2927, 2847, 1450 and 1390 cm⁻¹ are attributable to

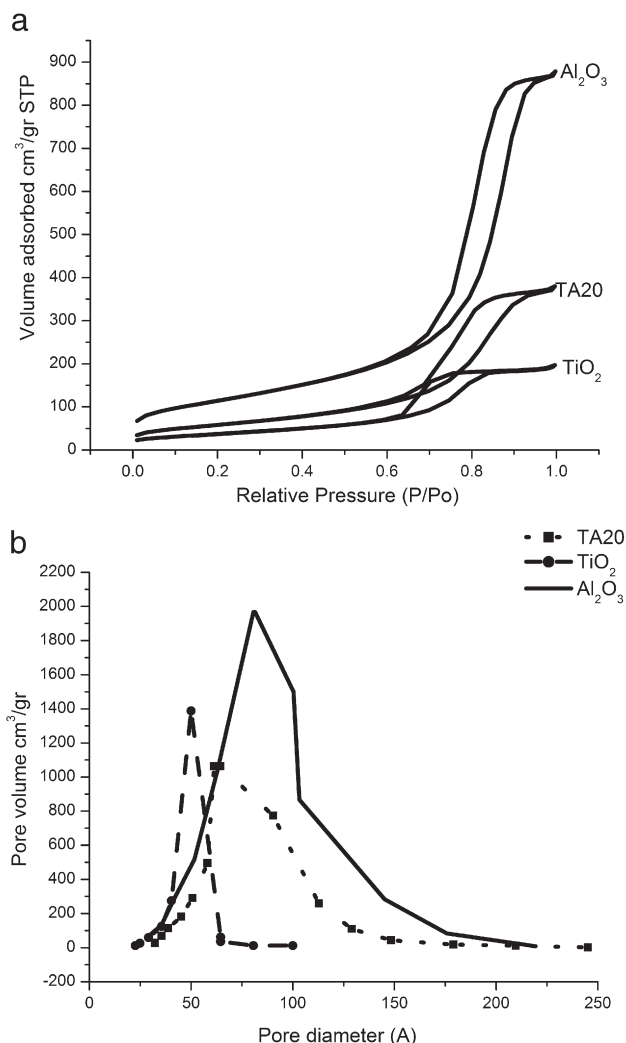


Fig. 7 – N₂ adsorption–desorption isotherms (a) and BJH pore size distribution plots calculated from the adsorption branches of the isotherm (b) of TiO₂, TA20, and Al₂O₃ samples.

CH₃ and CH₂ [15,16] bonding vibration corresponding to surfactant carbon chain and the residual alkyl groups present in the fresh gel that remain even after the calcination process. In the TiO₂ spectrum, the characteristic vibration of O–Ti–O is located at 615 cm⁻¹. In the Al₂O₃ spectrum, the broad band at 563 cm⁻¹ corresponds to O–Al–O bonding. The shoulder at

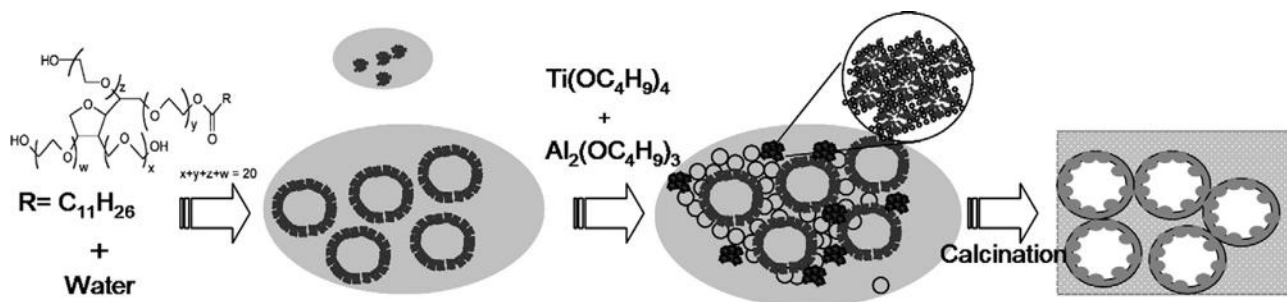


Fig. 6 – Diagram of the proposed formation mechanism for hierarchical macro-mesoporous TiO₂–Al₂O₃ system.

Table 1 – Specific surface areas and average pore size diameters for TiO₂, TA20 and Al₂O₃ samples.

Sample	S _{BET} (m ² /gr)	D _p (BJH adsorption) (nm)	D _p (BJH desorption) (nm)
TiO ₂	136	8.5	6.6
TA20	210	9.9	8.2
Al ₂ O ₃	413	12.1	9.9

798 cm⁻¹ present in this spectrum is lost in the mixed-system spectrum (TA20). In the TA20 spectrum, the wide band at 554 cm⁻¹ represents the interaction of the O–Ti–O and the O–Al–O bonding vibrations causing a broadening in the alumina characteristic band. It is important to note that the characteristic C–H bands of alkanes and alkenes and the C=O band have diminished after calcination, as can be seen in Fig. 8(b), and the characteristic Tween-20[®] band from the ester group has disappeared, indicating the complete removal of the surfactant. Otherwise, there are more hydroxyl groups in TiO₂ than in Al₂O₃ and TA20. These OH radicals are responsible for the photocatalytic activity. The TiO₂ spectrum also presented more alkoxide groups than the other samples,

which is evident in the 2927 and 2847 cm⁻¹ bands, Yoldas [17] observed that in the titania synthesis a certain concentration of OR groups always remains in the structure, regardless of the amount of water present.

The TGA thermograms for samples TiO₂, Al₂O₃, and TA20 are presented in Fig. 9. The thermal degradation trend from 100 to 600 °C, corresponding to the dehydroxylation reaction, was similar for TiO₂ and TA20 samples. The TGA shows distinct loss peaks. For TiO₂ and TA20 samples, the weight loss under 200 °C is associated with water, excess water, and low boiling-point alcohols removal of the samples [14,18,19]. Between 200 °C and 250 °C, weight loss is attributed to the removal of various absorbed groups and organic products of hydrolysis and decomposition by pyrolysis of the alkoxide precursors [14,18]; in our case it is mainly because of the Tween-20[®] surfactant pyrolysis [20]. No further mass loss can be observed above 250 °C. For the Al₂O₃ sample, the continuous weight loss is present until 120 °C and it is also associated with the dehydroxylation reaction. The next continuous weight loss is attributed to the removal of the adsorbed and absorbed organic groups and to decomposition by pyrolysis of the alkoxide precursors and surfactant [14,18,19]. No further mass loss can be observed above 400 °C.

The weight loss under 155 °C in the Al₂O₃ sample is associated with a drastic dehydroxylation, which indicates that the interaction between the cation and the hydroxyl groups and alcohols is weak, so it is easily broken. This is different from the titanium behavior. According to Livage's partial-charge model [20], the explanation for this difference is that the hydrolysis increases as the charge density of the cation is increasing, and this charge density (δ) is a function of the cation atomic number (Z); given this fact, the TiO₂ sample attracts the OH's more strongly than the Al₂O₃ sample does, so it is easier to eliminate them from the alumina [21].

The weight lost at 230 °C indicates that surfactant pyrolysis was more dominant than the dehydroxylation, and this behavior is present in the TiO₂ and TA20 samples, in which the surfactant pyrolysis is almost instantaneous. The Al₂O₃ sample presents a continuous weight loss curve indicating the progress of a pyrolysis connected to a continuous dehydration corresponding also with the crystallization of the γ -alumina phase up to 400 °C. The crystallization of the anatase phase in the TiO₂ and TA20 samples occurred at 400 °C, in accordance with the XRD results.

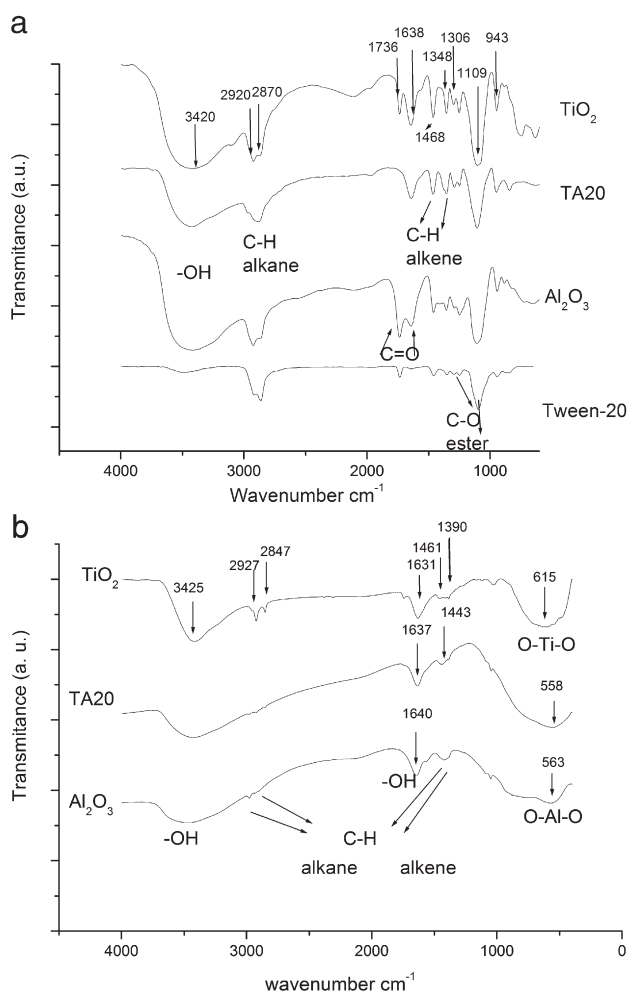


Fig. 8 – FT-IR spectra for TiO₂, TA20, and Al₂O₃ uncalcined samples with Tween-20[®] (a) and after heat treatment at 400 °C (b).

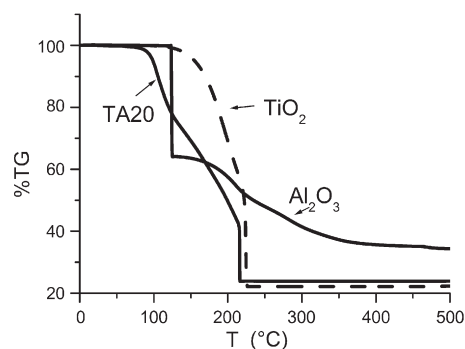


Fig. 9 – TGA thermograms of TiO₂, Al₂O₃, and TA20 samples in air at a heating rate of 1 °C/min.

4. Conclusions

Hierarchical macro-mesoporous structures of titania, alumina, and mixed titania–alumina systems were successfully prepared by standard hydrothermal synthesis using surfactant Tween 20® as the structure directing agent.

The macroporous channels were successfully incorporated into mesoporous titania, titania–20%alumina, and alumina frameworks to improve their textural properties. The porous morphology obtained was similar in all samples and was maintained despite the addition of alumina.

The samples with titania presented only an anatase phase: the alumina presence retards anatase crystallization.

The fine particle SEM morphologies indicate that the high specific surface areas are obtained because of the interconnected open porosity and should also be due to the nanometric interparticle and intraparticle mesoporosities. The bimodal porosity gave rise to better textural properties, which increased with the alumina content.

From the absorption–desorption results, the Al₂O₃ sample showed the greatest specific surface area; it presented the highest N₂ volume absorption and the widest pore size distribution, probably because of the origin of a more interconnected structure, and the highest mesoporous content, so the alumina addition to the titania was certainly beneficial for the textural properties. The FT-IR results demonstrated that all surfactant groups were removed with calcination at 400 °C.

Acknowledgments

The authors thank Jose Reyes Gasga, Gabriel Solana Espinosa, and Marco A. Espinosa Medina for their contribution to the techniques used in the research, and Francisco Solorio, Victoria Luke, and Remedios Cisnéros for their technical support of this research, which was performed through CONACYT (Project No. 83880) and CIC-UMSNH.

REFERENCES

- [1] Eimer GA, Casascelli SG, Ghione GE, Crivello ME, Herrero ER. Synthesis, characterization and selective oxidation properties of Ti-containing mesoporous catalysts. *App Catal A* 2006;298:232–42.
- [2] Verissimo C, Alves OL. Microstructural modifications in macroporous oxides prepared via latex templating: synthesis and thermal stability of porous microstructure. *J Am Ceram Soc* 2006;89:2226–31.
- [3] Shchuking DG, Caruso RA. Template synthesis and photocatalytic properties of porous metal oxide spheres formed by nanoparticles infiltration. *Chem Mater* 2004;16:2287–92.
- [4] Ota T, Imaeda M, Takase H, Kobayashi M, Kinoshita N, Hirashita T, et al. Porous titania ceramic prepared by mimicking silicified wood. *J Am Ceram Soc* 2000;83:1521–3.
- [5] Schüt F, Schmidt W. Microporous and mesoporous materials. *Adv Eng Mater* 2002;4:269–79.
- [6] Yuan Z, Ren T, Su B. Hierarchically mesostructured titania with an unusual interior macroporous structure. *Adv Mater (Weinheim Ger)* 2003;15:1462–5.
- [7] Wang X, Yu JC, Ho C, Hou Y, Fu X. Photocatalytic activity of a hierarchically macro/mesoporous titania. *Langmuir* 2005;21:2552–9.
- [8] Yao N, Xiong G, Zhang Y, He M, Yang W. Preparation of novel uniform mesoporous alumina catalyst by the sol–gel method. *Catal Today* 2001;68:97–109.
- [9] Kim J, Wilhelm O, Pratsinis SE. Packing of sol–gel-made porous nanostructured titania particles by spray drying. *J Am Ceram Soc* 2001;84:2802–8.
- [10] Cruise N, Jansson K, Holmberg K. Mesoporous alumina made from a bicontinuous liquid crystalline phase. *J Colloid Interface Sci* 2001;241:527–9.
- [11] Sun J, Gao L. pH effect on titania-phase transformation of precipitates from titanium tetrachloride solutions. *J Am Ceram Soc* 2002;85:2382–4.
- [12] Suh YW, Rhee HK. Synthesis of stable mesostructured zirconia: Tween surfactant and controlled templated removal. *Korean J Chem Eng* 2003;20:65–70.
- [13] Robinson BH, Regerson M. Vesicles. In: Holmberg K, editor. *Applied surface and colloid chemistry*. John Wiley and Sons Inc; 2002. p. 45–50.
- [14] Muñoz E, Boldú JL, Andrade E, Novaro O, Bokhimi X, López T, et al. Intrinsically formed trivalent titanium ions in sol–gel titania. *J Am Ceram Soc* 2001;84:392–8.
- [15] Peña ML, Dellarocca V, Rey F, Corma A, Coluccia S, Marchese L. Microporous Mesoporous Mater 2001;44:345–56.
- [16] Fadeev AY, Helmy R, Marcinko S. Self-assembled monolayers of organosilicon hydrides supported on titanium, zirconium, and hafnium dioxides. *Langmuir* 2002;18:7521–9.
- [17] Yoldas BE. Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters. *J Mater Sci* 1986;21:1087–92.
- [18] Subramanian V, Ni Z, Seebauer EG, Masel RI. Synthesis of high-temperature titania–alumina supports. *Ind Eng Chem Res* 2006;45:3815–20.
- [19] Liu GQ, Jin ZG, Liu XX, Wang T, Liu ZF. Anatase TiO₂ porous thin films prepared by sol–gel method using CTAB surfactant. *J Sol–Gel Sci Technol* 2007;41:49–55.
- [20] Livage J, Henry M, Sanchez C. Sol–gel chemistry of transition metal oxides. *Prog Solid State Chem* 1988;18:259–342.
- [21] Brinker CJ, Scherer GW. *Sol–gel science*. San Diego: Academy Press, Inc.; 1990.

The effect of synthesis parameters on the production of titania nanostructured spherical aggregates

M. L. García-Benjume^a, M. I. Espitia-Cabrera^b, and M. E. Contreras-García^{a,*}

^aInstituto de Investigaciones Metalúrgicas

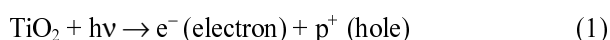
^bFacultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Edificio "U", C.U. C.P. 58060. Morelia, Mich., México

Anatase submicrometre nanostructured spherical aggregates have been obtained with a sol-gel synthesis assisted by Tween-20 as a surfactant. A low hydrolysis rate in room conditions and calcination at low temperatures were employed. Effective photocatalytic activities of up to 73% were obtained in the photodegradation of the methylene blue reaction. The effect of the synthesis parameters on the sizes of the spherical agglomerates obtained and on the crystallite size were evaluated; these parameters were the surfactant content, the molar concentration of the precursor titanium butoxide, and their relative ratios. The crystallite size had the main effect of obtaining good photocatalytic behavior, with a linear dependence on the photocatalytic activities. The morphology and anatase structure were determined by transmission electron microscopy. Use of the proposed synthesis made it possible to obtain only the anatase phase with small crystal sizes.

Key words: A. nanostructures, B. ceramics, C. chemical synthesis, D. electron microscopy, E. catalytic properties.

Introduction

Titanium oxide anatase is well known as a semiconductor catalyst. It is a powerful oxidant for harmful organic substances such as mordant yellow [1], *Escherichia coli* [2], rhodamine B [3], stearic acid [4], the herbicide fluoroxypyr [5], and others. Oxidation is used to degrade these substances and diminish their toxicity. This process has been of intense research interest in recent years. Titania has been proposed for several applications such as residual water decontamination [6], air cleaning and self-cleaning [7, 2], mesoporous membranes, and wet-type solar cells. Titania also has other interesting technological applications, for instance as a gas sensor, in photovoltaic cells, photonic crystals, pigments, fillers, coatings, and photoconductors [7, 8]. The photocatalytic phenomena can be explained as follows: When the anatase phase of TiO₂ is irradiated with ultraviolet (UV) light with a wavelength of less than 400 nm, an electron excess is generated in the conduction band, which creates a number of positive holes (h⁺) in the valence band (Step 1). The hydroxyl radical is oxidized when it is in contact with the h⁺ of the catalyst, generating the hydroxyl •HO radical (Step 2). This •HO radical promotes the complete mineralization of different organic substances (Step 3) [9].



(Excitation of TiO₂ with UV light)



in aqueous media.

Oxidation of harmful substances by the •HO formed (3)

TiO₂ has been obtained by different methods: by oxidizing pure titanium [8], by the sol-gel method [10], by electrophoretic sol-gel deposition [11], by thermal hydrolysis [12, 13], by spray drying [14], and by atomic layer deposition (ALD) in a fluidized bed reactor [15], and titania fibers have been obtained by melt-spinning [9].

Fine spherical powders are desirable for producing advanced ceramics, and preparation of spherical particles in the micrometre and submicrometre size range is beneficial because of their broad applications in chromatography, bioseparation, and nanotechnology [16]. Spherical titania particles have been prepared by chemical methods [10] using organic [17, 18] and inorganic [12, 13] precursors. The present paper describes the preparation of spherical anatase powders using the surfactant Tween-20 as a dispersant at a low hydrolysis molar rate in order to produce low hydrolysis kinetics and promote greater control of the process conditions to obtain more desirable conditions for spherical morphology aggregation. The effect of the crystallite size on the photocatalytic activity was analyzed.

Experimental Procedure

Photocatalyst synthesis

Titanium butoxide Ti(OC₄H₉)₄ (Sigma-Aldrich) was used as the metallic precursor, butanol (C₄H₉OH) (Sigma-

*Corresponding author:

Tel :

Fax:

E-mail:

Aldrich) was used as a solvent, and polyoxyethylene sorbitol ester Tween-20 (Fluka) was used as a dispersant agent. $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ was added to a Tween-20/buthanol solution in order to reach total dispersion. This solution was vigorously stirred for 3 h at room temperature. The sol obtained was then placed in a Petri dish and dried at room conditions at an ambient mean humidity of 40%. The dry powder obtained was calcined in air at 673 K for 5 h with a heating rate of $2 \text{ K}\cdot\text{minute}^{-1}$ in order to completely remove the surfactant [1, 18, 19]. The samples obtained are described in Table 1, where ϕ represents the mass fraction of Tween-20/ $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ used multiplied by 10. For each ϕ value, three different volume ratios of Tween-20/ $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ were studied. The key names of the samples obtained are shown in Table 1. These names represent the synthesis conditions of each sample. The first two letters indicate titanium oxide (Ti) and the following two numbers are the ϕ value used for the sample. The following letter, T, indicates the surfactant used, which in this case was Tween-20. The last number indicates the volume ratio of the Tween-20/ $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ used multiplied by 100.

Characterization of TiO_2 photocatalyst

A JEOL JSM-6400 scanning electron microscope (SEM) was used to observe the morphology and size of TiO_2 aggregates. The crystalline phases of the samples were determined by X-ray diffraction (XRD) in a Philips X'Pert diffractometer, using $\text{Cu K}\alpha$ radiation $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, with $0.02^\circ/\text{s}$ steps. Transmission electron microscopy (HRTEM) was conducted using a Philips Tecnai F-20 field emission microscope. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface areas of powders were determined via N_2 adsorption using a Quantachrome Quantasorb Jr instrument. The total carbon content was measured by the colometric technique in a UIC model CM5014 instrument. Infrared spectra were recorded by a Bruker TENSOR-27 IR spectrometer.

For the catalytic tests, the photocatalysts obtained were tested for methylene blue (MB) degradation. The batch reactor consisted of a reaction cell with a compressed air supply in a tightly closed compartment equipped with an ultraviolet light, Ultravag I25 6286 model. The reaction was carried out at room temperature in an aqueous solution with 10 mg/l of MB. The ratio of TiO_2 was one gram of

TiO_2 per 1 liter of MB. The solution was previously magnetically stirred at 400 rpm for 30 minutes without the use of UV light in order to reach stable absorbance of MB on the photocatalyst surface [18]. After that, the solution was irradiated under UV light and magnetically stirred, and air was fed in simultaneously when the reaction system was started. Samples of the suspension were taken each hour during 5 h of testing. The measurement of the MB residual concentration in the solution was determined at 666 nm for absorbance using a Perkin-Elmer UV-Vis Lambda 20 spectrophotometer. The concentration of MB after each experiment was determined quantitatively through the calibration graph constructed from standard solutions of MB at various concentrations.

Results and Discussion

The morphology obtained is spherical with a narrow size distribution and monodispersed for all the studied samples. Fig. 1 shows SEM micrographs of three samples, Ti8T3 (a), Ti8T6 (b), and Ti8T9 (c), and a single Ti2T9 aggregate at $20,000\times$ showing its spherical morphology. A lower mean size of the spherical aggregates was obtained for the higher ϕ value. This could be because with larger amounts of surfactant and alcohol, the dispersivity of the particles increases, limiting further condensation and growth.

When the amount of buthanol used as a solvent is increased, the spherical sizes of the aggregates are smaller. It has been suggested by other authors that the smallest TiO_2 colloids are obtained under slow hydrolysis conditions [20].

Histograms of the mean sizes of spherical aggregates obtained for all samples are shown in Fig. 2. In order to evaluate both parameters, alcohol and surfactant content, the mean size of aggregates has been analyzed as a function of the precursor dilution ratio and the molar concentration of the $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ with respect to the total volume (Tween-20 + $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$). This is shown in Fig. 3. As this concentration increases, the mean diameter of aggregates also increases. This result indicates that at higher precursor concentrations there are more monomer and oligomer units available to condense. Gherardi and Matijevic also obtained a narrow particle size distribution of barium titanate with a low concentration of titanium precursors [21]. Control of the size, shape, and structure are important factors in determining the properties of the final material.

All samples presented a main anatase peak corresponding to the (101) plane with $d_{101} = 3.52 \text{ \AA}$. For the anatase phase, (Diffraction Card: ICDD 21-1272), no sample presented a rutile phase main peak (100), $d_{100} = 3.247 \text{ \AA}$. This is shown in Fig. 4: the samples calcined in air at 673 K showed the characteristic XRD peaks of the anatase phase (marked 'a'). The broad diffraction peaks indicate the low crystallinity and the small crystallite size obtained. Sheng *et al.* [18] obtained similar diffraction patterns for samples calcined at 673 K using dodecylamine

Table 1. Synthesized samples labeled

Sample	f	Tween-20 [®] (ml)/(C ₄ H ₉ OH(ml))
Ti2T3	2	0.029
Ti2T6	2	0.061
Ti2T9	2	0.088
Ti4T3	4	0.029
Ti4T6	4	0.061
Ti4T9	4	0.088
Ti8T3	8	0.029
Ti8T6	8	0.061
Ti8T9	8	0.088

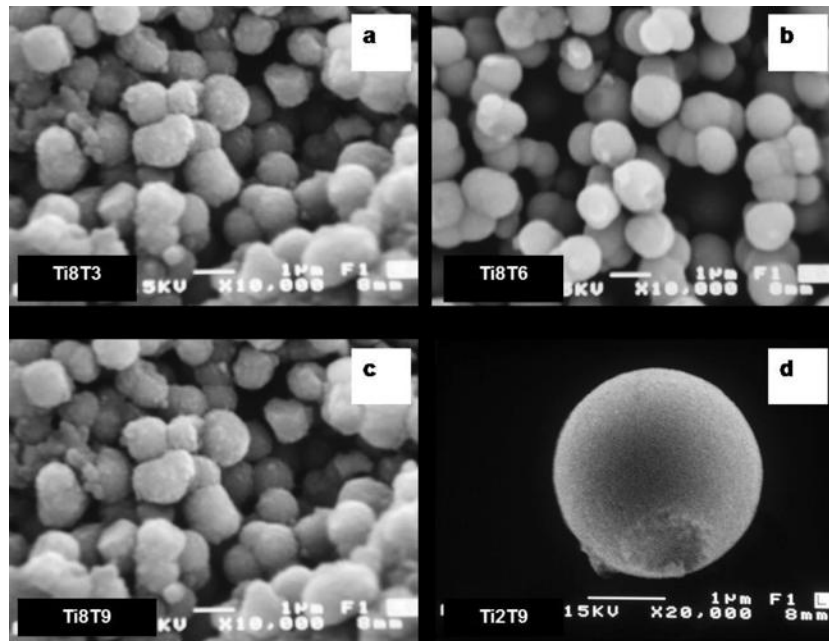


Fig. 1. SEM micrographs of the calcined samples, spherical aggregate morphologies for: (a) Ti8T3, (b) Ti8T6, (c) Ti8T9 and (d) Ti2T9 samples.

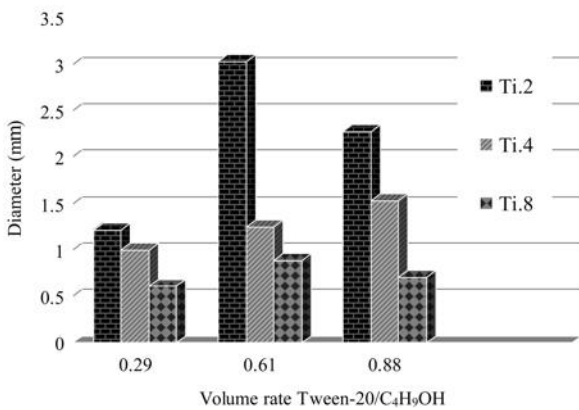


Fig. 2. Spherical aggregate mean size histograms obtained for all samples.

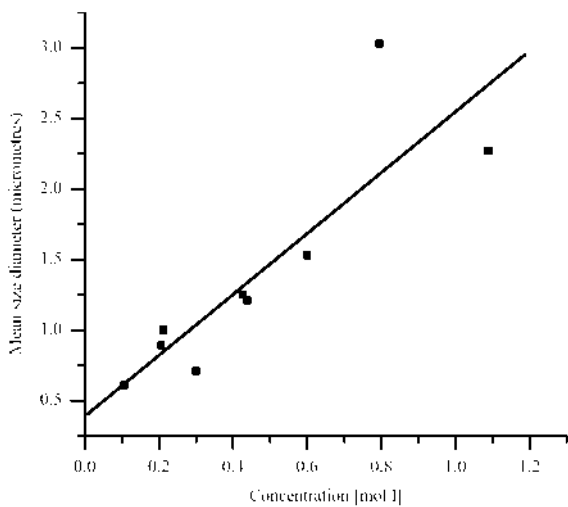


Fig. 3. Effect of the molar concentration [Ti(OBu)₄/(tween-20[®] + C₄H₉OH)] on the aggregate mean size.

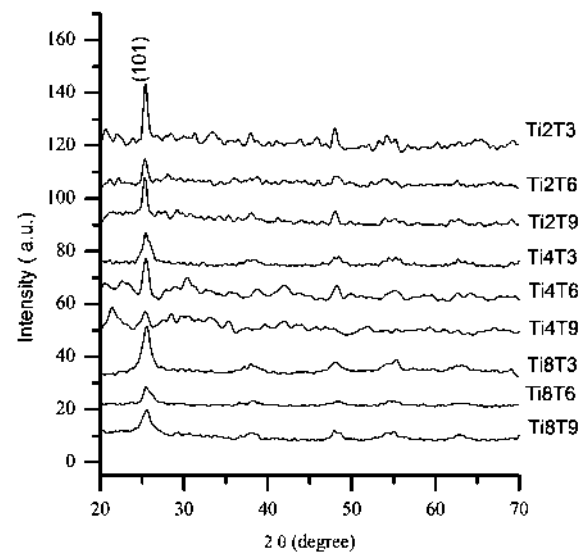


Fig. 4. XRD diffraction patterns of samples calcined at 673 K.

ionic surfactant instead of the Tween-20 non-ionic surfactant used in this study. The rutile and anatase phases of TiO₂ are commonly used in photocatalysis with the anatase phase showing higher photocatalytic activity because it has a wider band gap than the 3.2 eV of the rutile titania phase [22], so obtaining the pure anatase phase in this study is an important result.

Sample Ti8T6 was studied by TEM. The TiO₂ spherical morphology of the aggregates was observed and is shown in the bright field image in Fig. 5a. The sizes of aggregates correspond to those evaluated by SEM for this sample. High resolution TEM (HRTEM) analysis allowed us to observe the presence of transformation

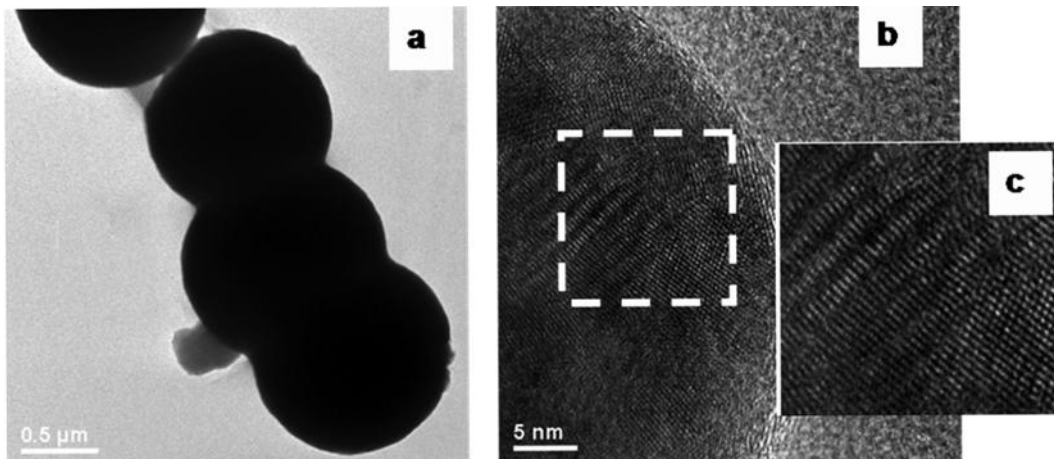


Fig. 5. (a) Bright field TEM image of Ti8T6, (b) TEM image of Ti8T6, (c) Close up TEM image showing a twin defect caused by crystallization of the primary crystallites.

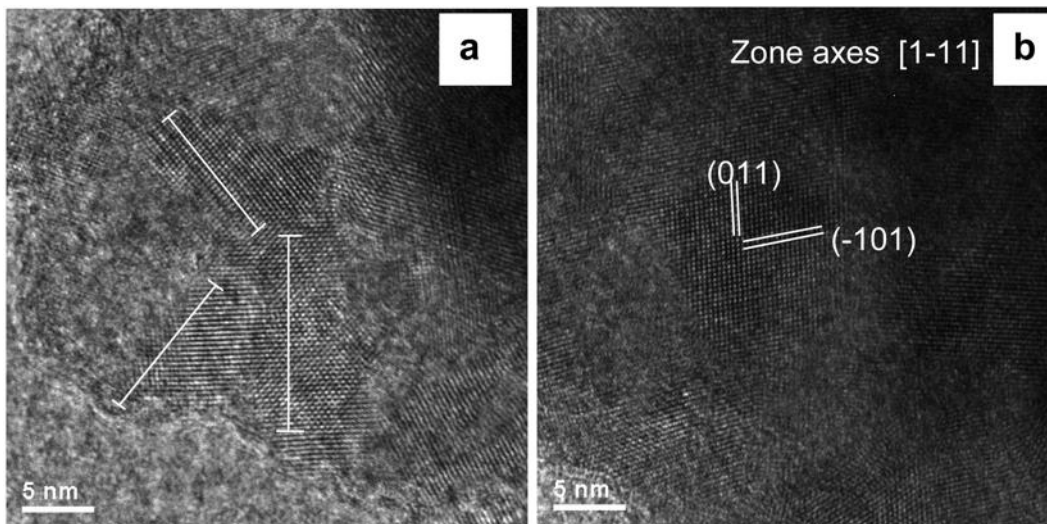


Fig. 6. HRTEM images (a) showing the size of nanocrystallites, (b) of Ti8T6 showing the TiO₂ anatase phase in zone axes [111] with $a=3.7852$ $c=9.5139$; S.G $I4_1/amd$ (141) corresponding with Diffraction Card 21-1272.

twinning defects in some grains, as shown in Fig. 5b. A close up of the marked square of the region is also shown in Fig. 5c. The HRTEM image of the spherical aggregates allowed us to observe the nanocrystallites immersed in an amorphous matrix in which the size of the primary crystallites could be determined to be approximately 5-14 nm (Fig. 6a). Liu *et al.* obtained similar crystallite sizes using HNO₃ as a catalyst and without a surfactant [23]. The crystallite in the HRTEM image in Fig. 6b was measured and indexed as an anatase tetragonal phase with a zone axis [111], corresponding to Diffraction Card 21-1272.

The residual total carbon content (RTC) recorded includes the inorganic and organic carbon present in samples after calcination at 673 K which originates as a clear brown color in the sample powders. For all the calcined samples the RTC is in the range of 2.6-3%, which is similar to the range reported by Park *et al.* [24], who reported a synthesis route starting with TiCl₄ 0.1 mol/l in propanol.

The results obtained for each sample are shown in Table 2. Yoldas [25] observed that in the titania synthesis there is always a certain concentration of OR groups that remains in the structure regardless of the amount of water present.

The surface area data of the samples calculated by

Table 2. The surface area BET, present phases and RTC (wt%) for each sample

Sample	S.S.A. BET (m ² /g)	Carbon content (wt%)
Ti2T3	21	3
Ti2T6	28	3
Ti2T9	26	3
Ti4T3	19	2.6
Ti4T6	25	3
Ti4T9	29	3
Ti8T3	29	2.6
Ti8T6	32	2.6
Ti8T9	32	2.6

the BET equation are shown in Table 2. These values are low in comparison with the photocatalytic P25 (Degussa), which has $50 \text{ m}^2/\text{g}$, which could be explained by the low hydrolysis molar rate used in this study. This would mean that less water was used in the synthesis route, promoting low cross-linking, which leads to the formation of dense particles [25].

In order to examine whether the surfactant was totally removed in the as-synthesized and calcined samples, IR spectra of the samples were recorded in the range of $4000\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$. Fig. 7 shows the IR spectra of Ti2T3, as-synthesized and calcined, as a representative result for all samples in which the IR spectra were very similar. In the IR spectra (Fig. 7), the bandwidth at $3360\text{--}3140 \text{ cm}^{-1}$ is due to the stretching vibration of the hydroxyl groups, which can be attributed to the TiO-OH species that were formed during the gelation [26] and to the OH residual groups from alcohol ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$). The OH flexion vibration of H_2O present at 1651 cm^{-1} is due to the adsorbed water. The high energy vibrations at 2883 cm^{-1} correspond to the CH_3 and CH_2 [27] groups from the Tween-20 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) and $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ carbon chains. The bands located at 1444 cm^{-1} result from the CH_2 and CH vibrations of these groups. The C-O bond characteristic vibration is located from 1080 to 1300 cm^{-1} and the one corresponding to the C=O vibration from the ester is located at 1750 cm^{-1} , which is present in the as-synthesized samples due to the Tween-20, which is chemically a polyoxyethylene sorbitol ester. The IR spectrum of the calcined sample shows evidence of low intensity bands of organic groups, presenting two additional bands at 2360 and 2327 cm^{-1} corresponding to the CO_2 which is a product of the calcination of the organic compounds adsorbed in the catalyst surface. There is one band at 1539 cm^{-1} which corresponds to an oxygen species [1]. There are very low signals of residual organic species, indicating that the TiO_2 samples prepared were free of impurities.

The photocatalytic activities of the samples were investigated by detecting the decomposition of a MB aqueous

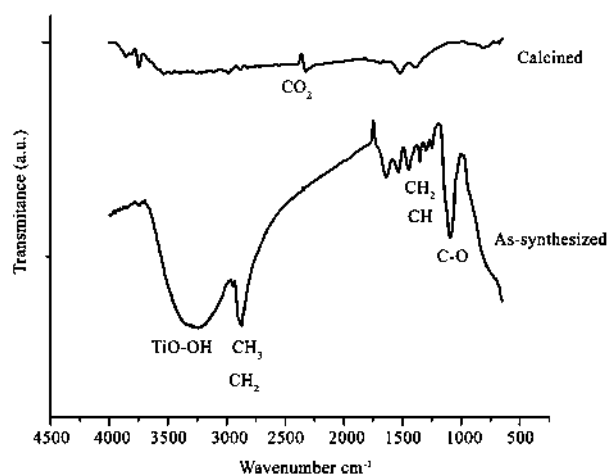


Fig. 7. IR spectra of sample Ti2T3 as-synthesized (dry at 353 K), and calcined at 673 K.

solution under UV light irradiation. The results are shown in Fig. 8. All samples were calcined at 673 K. It was found that samples synthesized with higher values of ϕ (indicating higher amounts of surfactant and alcohol) showed the best percentage degradation. This could be attributed to the higher primary crystallite size reached at higher ϕ values. The Ti8T9 sample bleached 73% of MB in 5 h. Samples Ti8T6 and Ti2T9 bleached 67 and 69% of MB in 5 h, respectively. Random *et al.* obtained a 77% degradation of MB in 5 h [28]. However, they synthesized TiO_2 with 5% in the anatase phase combined with an amorphous phase using an inorganic salt. Hirano and Ota [29] obtained a 75% degradation of MB in 5 h with $\text{TiO}_2/\text{Silica}$; 25% Silica-TiO_2 was in the anatase phase with a BET surface area of $1123 \text{ m}^2/\text{g}$, using 0.01 g of catalyst. The large surface area could be attributed to the silica synergy effect. Wang *et al.* [17] obtained a 70% degradation of MB in 1.5 h for a sample prepared with tetradecylamine, with the anatase phase and a BET area of $18 \text{ m}^2/\text{g}$. However, they also reported another sample synthesized by the hydrothermal route using a microwave treatment, obtaining a weak anatase phase which was nearly amorphous, with a BET area of $600 \text{ m}^2/\text{g}$. From these, they reported a 80% degradation of MB in 1.5 h. This result indicates that good photocatalytic properties can be obtained in titania materials with low surface areas, which is supported by various authors who suggest that the difference in crystallinity of the anatase is the main reason for good photocatalytic behavior.

The effect of the volume ratio of Tween-20/ $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ and ϕ (the mass fraction of Tween-20/ $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, multiplied by 10) on the percentage degradation of the MB is shown in Fig. 8. The higher percentage degradation were obtained with $\phi = 8$ and increased as the ϕ value increased. The surface areas and the crystallite size also increased with the ϕ value. For a constant ϕ value, when the Tween-20/ $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ increases, the percentage degradation of MB also increases.

Based on the Scherrer formula, the mean dimension of the crystallites was calculated from the diffraction peak width at half the intensity of the main anatase diffraction

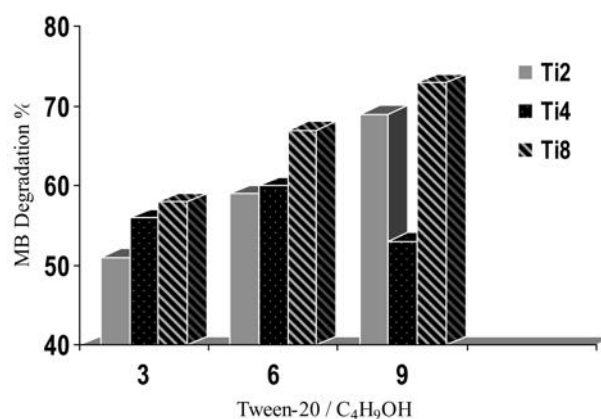


Fig. 8. Degradation of MB % with the photocatalysts: Ti2T3, Ti2T6, Ti2T9, Ti4T3, Ti4T6, Ti4T9, Ti8T3, Ti8T6, Ti8T9.

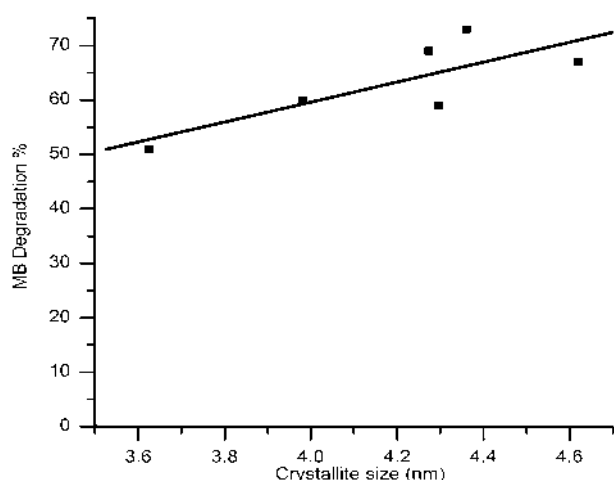


Fig. 9. Crystallite size effect on MB Degradation %.

peak (101). The percentage photocatalytic degradation was replotted as a function of the crystallite size of primary nanocrystallites, one of the most important parameters in TiO_2 photocatalysis (Fig. 9). It was found that larger primary nanocrystallites showed the highest level of photocatalytic activity. Choo *et al.* also obtained greater chloroform degradations at larger crystallite sizes [30].

Conclusions

The synthesis route used in this study was found to be adequate to obtain microspherical nanostructured aggregates with only the anatase phase, with a narrow particle size distribution and high purity. This is proposed for effective methylene blue photodegradation. It was found that at low molar hydrolysis ratios there is less cross-linked structure, and the resultant porosity after calcination is low. Therefore, under these conditions the spherical aggregates obtained are denser, as are those shown in Fig. 5a, with low surface areas. This is because the OR groups of the organic compounds used remained in a low porosity structure, leaving a low residual carbon content after calcination. The XRD patterns and HRTEM results showed that spherical aggregates were formed by nanocrystallites with sizes ranging from 5 to 14 nm immersed in a nearly amorphous matrix. The analysis of the crystallite size showed a nearly linear dependence on the photocatalytic activity.

The results lead to the conclusion that the photocatalytic activity is clearly affected by the crystallite size and crystallization conditions as determined from the synthesis route used here. The surface areas obtained were sufficient to obtain effective photocatalytic activities, a result which is comparable with those obtained by other authors.

Acknowledgments

The authors acknowledge the financial support of CONACYT and CIC UMSNH, Ana María Núñez Gaytán and Laura Judith Saucedo for their technical support.

References

1. L.- Wu, J.C. Yu, X. Wang, L. Zhang and J. Yu, *Journal of Solid State Chemistry*, 178[1] (2005) 321-328.
2. N.- S. Allen, M. Edge, G. Sandoval, J. Verran, J. Stratton and J. Maltby, *Photochem. and Photobio.* 81 (2005) 279-290.
3. J.-M. Wu and B. Huang, *J. Am. Ceram. Soc.* 90[1](2007) 283-286
4. A. -Mills, G. Hill, M. Crow and S. Hodgen, *J. of App. Electrochem.* 35[7] (2005) 641-653.
5. M.-A. Aramedía, A. Marinas, J.M. Marinas, J.M. Moreno and F.J. Urbano, *Catal. Today* 101[3] (2005) 187-193.
6. D.-F. Ollis, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 984 (2003) 65-84.
7. M.-Kaneko and I. Okura in "Photocatalysis Science and Technology" (Kodansha Springer, 2002) p 110.
8. J.-M. Wu, B. Huang, M. Wang and A. Osaka. *J. Am. Ceram. Soc.* 89[8] (2006) 2660-2663.
9. T. -Ishikawa and T. Ishikawa, *J. Appl Ceram. Technol.* 1[1] (2004) 49-55.
10. D. -Vorkapic and T. Matsoukas, *J. Am. Ceram. Soc.* 81[11] (1998) 2815-2820.
11. K. -Takahashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago, *J. Am. Ceram. Soc.* 89[10] (2006) 3107-3111.
12. S. -Yang and L. Gao, *J. Am. Ceram. Soc.* 88[4] (2005) 968-970.
13. J. -Sun and L. Gao., *J. Am. Ceram., Soc.* 85[9] (2002) 2382-2384
14. J. -Kim, O. Wilhelm and S.E. Pratsinis, 84[12] (2001) 2802-2808.
15. L.-F. Hakim, J.A. McCormic, G.D. Zhan and A.W. Weimer, *J. Am. Ceram. Soc.* 89[10] (2006) 3070-3075.
16. L. -Zhang and J.C. Yu, *Chem. Comm.*, 16 (2003) 2078-2079.
17. H.-W. Wang, C.H. Kuo, H.C. Lin, I.T. Kuo and C.F. Cheng, *J. Am. Ceram. Soc.* 89[11] (2006) 3388-3392.
18. Q. -Sheng, S. Yuan, J. Zhang and F. Chen. *Microp. And Mesop. Mater.*, 87 (2006) 177-184.
19. J. -Rathouský, M. Slabová, K. Macounová and A. Zukal, *Microp. And Mesop. Mater.*, 51 (2002) 599-603.
20. R.-A. Petterson, E.T. Webster, M.A. Anderson and C.G. Hill, *Sep. Sci. Technol.* 30[7] (1995) 1689-1709.
21. P. -Gherardi and E. Matijevic, *Colloids and Surfaces*, 32[3] (1988) 257-274.
22. A.-L. Linsebigler and G. Lu, *J. Yates Jr. Chem. Rev.*, 95[3] (1995) 735-758.
23. C. -Liu, L. Fu and J. Economy, *J. of Matt. Chemistry*, 14 (2004) 1187-1189.
24. H. -K. Park, D. K. Kim and C. Hee Kim., 80[3] (1997) 743-749.
25. B.-E. Yoldas, *J. of Materials Sci.* 21[3] (1986) 1087-1092.
26. E. -Muñoz, J.L. Boldú, E. Andrade, O. Novaro, X. Bokhimi, T. López and R. Gómez, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84[2] (2002) 392-98.
27. J. Yang in *Proceedings of the 3rd International Symposium on Nanomaterials*, June 2002, edited by A. Sayari (Elsevier, 2002) p.189
28. C. -Random, S. Wongnawa and P. Boonsing, *Science Asia* 30 (2004) 149-156.
29. M. -Hirano and K. Ota, *J.A. Ceram. Soc.*, 87[8] (2004) 1567-1570.
30. C.-H. Cho, D.K. Kim and D.H. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.* 86[7] (2003) 1138-1145.

Biocide Activity of TiO₂ Nanostructured Films

E. Barajas-Ledesma^{1,a}, M. L. García- Benjume^{2b}, I. Espitia-Cabrera^{3c},
A. Bravo-Patiño^{4d}, M. E. Contreras-García^{5e}

^{1, 2, 5}Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, edificio "U", Ciudad Universitaria, UMSNH, Morelia, Michoacán, México, C.P. 58000

³Facultad de Ingeniería Química, edificio "M", Ciudad Universitaria, UMSNH, Morelia, Michoacán, México, C.P. 58000

⁴Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia, Centro Multidisciplinario de Estudios en Biotecnología, Km. 9.5 Carretera Morelia-Zinapécuaro, Posta Veterinaria, UMSNH, Morelia, Michoacán, México, C.P. 58000

^aedgar_acuario112@hotmail.com, ^blbenjume@yahoo.com, ^ciesumich@yahoo.com.mx,
^dabravo@umich.mx, ^eeucontre@umich.mx

Received: June 18, 2008; revised: May 20, 2009; accepted: November 10, 2009

Keywords: Titania, Biocide activity, *Escherichia coli*, electrophoretic deposition

Abstract. The ability of nanostructured TiO₂ in anatase phase to eliminate *Escherichia coli* (*E. coli*) by UV light irradiation was tested using titania films supported on glass substrates. The films were obtained by electrophoretic deposition of titania sol on sputtered Ti Corning glass substrates. Experimental procedure used to obtain these films and their characterizations are discussed in this paper. Nanostructure nature of the films was analyzed using scanning electron microscopy and atomic force microscopy. Optic microscopy was used to study the photocatalytic activity of films and their interaction with *E. coli* bacteria, in order to measure the reduction in *E. coli* colonies. The structure of anatase TiO₂ was determined using grazing incidence X-ray diffraction.

Introduction

The study of TiO₂ in anatase phase is important because of its potential to eliminate microorganisms [1] and its biocide activity [2] when it is irradiated with a specific wavelength of light that causes an electron to jump from valence band to conduction band. Gordillo Delgado *et al.* [3] prepared TiO₂ (titania) films by reactive sputtering, in order to add nitrogen to the surface of films. They studied the photocatalytic activity of TiO₂ films during irradiation with visible light, and demonstrated successful degradation of an organic compound, but did not test the degradation of bacteria. Several researchers have investigated the photocatalytic activity of TiO₂, and demonstrated that this photocatalyst can be used to treat pollutants and even to eliminate human pathogenic microorganisms [2, 3]. In this work, it has been hypothesized that if a titania thin film is formed by nanometric size particles, surface area will greatly increase, providing more reactive surface and thus enhancing the biocide activity [4-8].

Escherichia coli is a bacterium that is commonly found in the lower intestine of animals. Most *E. coli* strains are harmless, but some, such as serotype O157:H7 can cause serious problems in humans, even death. We were therefore interested in producing a nanostructured titania thin film with high biocide activity. Standard test to probe the biocide activity of such films requires growth of bacteria in a culture. A culture is the growing of microbial populations in a controlled way, in an artificial environment [8, 9]. The use of titania films as a biocide makes easy contact in the process avoiding the need for recovery of titania powders that arises when powders are used instead of films. In this study, a combination of methods was used to obtain TiO₂ films: sputtering and electrophoretic deposition [10-12]. In order to obtain a conductive substrate with similar composition to titanium oxide, sputtering [13] of metallic titanium on glass was proposed, followed by the use of these substrates as electrodes for electrophoretic deposition (EPD) in which titania is

deposited from a stable colloid suspension by an electric field. The EPD technique involves two processes: electrophoresis and deposition. Electrophoresis is the motion of dispersed particles in a fluid under the influence of an electric field that is spatially uniform. The other process, deposition, is the coagulation of particles into a dense mass on substrates [12]. A procedure for growing TiO₂ films anodically was reported by Apesteguya *et al.* [14], and their results show that at low (6 V) and high (30 V) voltages, TiO₂ is porous; the best results were obtained at voltages between 12 and 18 V.

Experimental Procedure

Titanium-coated Corning glass substrates were prepared by sputtering, in order to obtain a conductive substrate, using an INTERCOVAMEX TE12P at 100 W for 5 min. Starting material for the preparation of precursor sol of TiO₂ was Aldrich Ti(O-n-Bu)₄. A 0.010 M solution of Ti(O-n-Bu)₄ was prepared, using ethanol as solvent. The solution was then stirred at room temperature for 1 hour. A 1.4 M solution of NH₄OH in deionized water was added to the Ti(O-n-Bu)₄ solution and the mixture was stirred at room temperature for 2 hours, resulting in a precursor sol of TiO₂ particles at pH = 10. This sol was used in the preparation of TiO₂ films by EPD. Titanium-coated glass substrate and a stainless steel plate were used as working and counter electrodes, respectively. A constant voltage was applied between the two electrodes. After electrophoresis, the deposited substrates were withdrawn from the sol, and then they were dried at room temperature for 1 hour, and finally, consolidated for 2 hours at 400 or 500 °C. The experimental conditions for each experiment are shown in Table 1.

The colonies of *E. coli* were cultured as follows:

1. Liquid medium of Luria-Bertani (LB) for culture preparation
2. LB-Agar medium for solid culture preparation on Petri dishes
3. *E. coli* pre-inoculum preparation: sown on surface, extension and striation on LB-Agar plates and incubated for 18 hours at 37°C in a Shel-lab 1545 incubator: *E. coli* colony added to 4 ml of LB, incubated and simultaneously stirred at 200 rpm for 18 hours at 37°C, in an Orbit incubator.
4. Before the introduction of titania film into the inoculum, titania films were irradiated with 220 nm UV light with a Stratagene UV Stratalinker 2400 lamp, for 15 minutes, in order to activate the titania photocatalyst surface.
5. Inoculum preparation to probe the films' biocide activity: Two inoculums were prepared in Erlenmeyer flasks with 28 mL of LB media and 200 µL of pre-inoculum. Titania films on glass were introduced into these flasks. This was defined as time zero. Aliquots from the solutions were taken every 30 minutes. A third inoculum with no film was also prepared as a control.

Table 1. Experimental conditions

Number of experiment	Voltage [V]	Deposition time [min]	Temperature of consolidation [°C]
1	10	10	500
2	10	10	400
3	10	3	500
4	10	3	400
5	5	10	500
6	5	10	400
7	5	3	500
8	5	3	400

6. The aliquots taken from the solutions were added to a tube containing 2.5 mL of LB, and 20 μ L samples were taken from these tubes to obtain a 1:5000 solution. These were seeded on LB-Agar Petri dishes. This procedure was carried out for all three inoculums.

7. All Petri dishes were incubated for 18 hours at 37°C

8. Finally, the number of colony formation units (CFU) was counted. A CFU is a bacterium that has formed a colony by reproduction. The colony is maintained as an aggregate; it is formed of thousands of bacteria, and is macroscopic and easily identified.

Results and Discussion

(1) Characterization of the films by scanning electron microscopy (SEM)

As it has been shown in Table 1, the number of experiments or samples was 8. Coating morphology and composition of each sample was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and EDS. SEM micrographs at low magnifications (200x) are presented in Figure 1. The images show that the best conditions for obtaining a homogeneous titania film were those of experiment 7 (Fig. 1(g)).

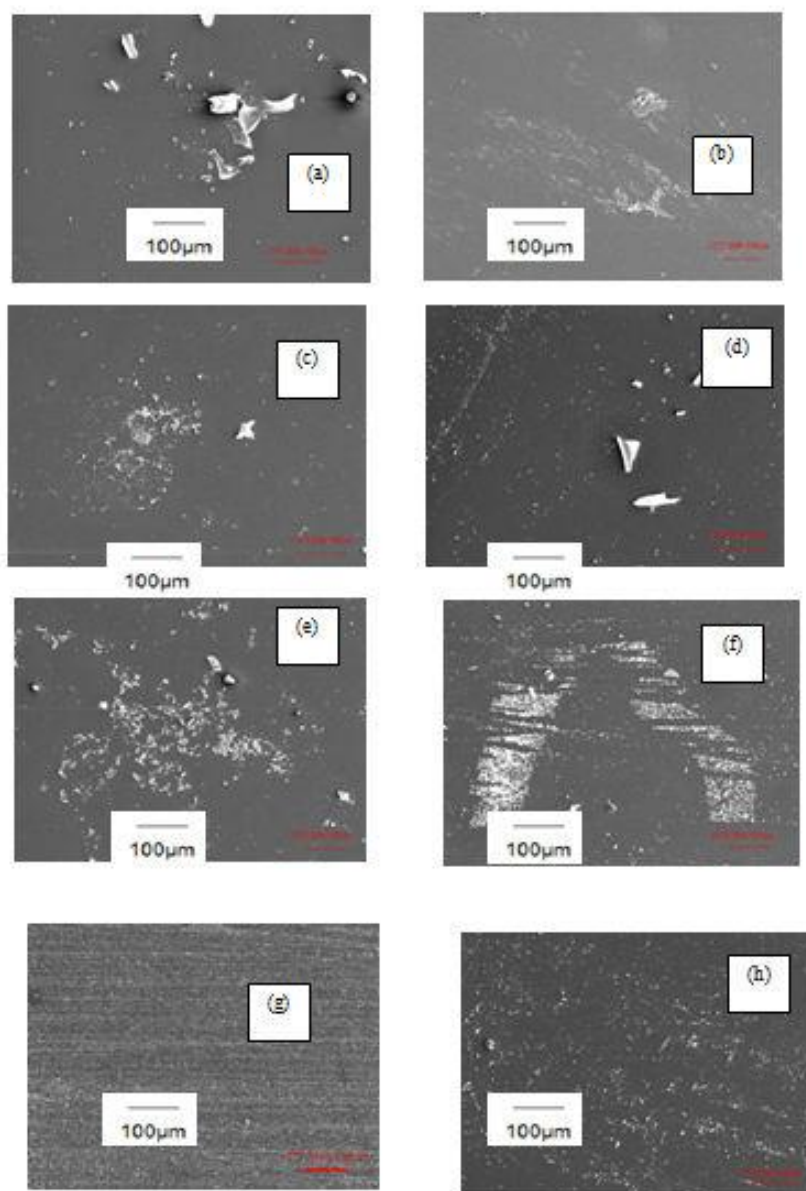


Fig. 1. SEM graphs at 200x of the samples prepared in the experiments: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7 and (h) 8.

Figure 2 shows the nanostructure of sample 7 at higher magnifications, consisting of TiO_2 nanoparticles forming spherical aggregates, with some well-distributed spherical closed pores. Electrophoretic deposition conditions for this sample were 5 V for 3 min, and the consolidation temperature was 500 °C. In Fig. 2(b), some incipient can be observed in the neck formation between some particles. In the other seven cases, the conditions were not adequate for film formation, and only a few “isolated aggregates” of TiO_2 were deposited on the film matrix.

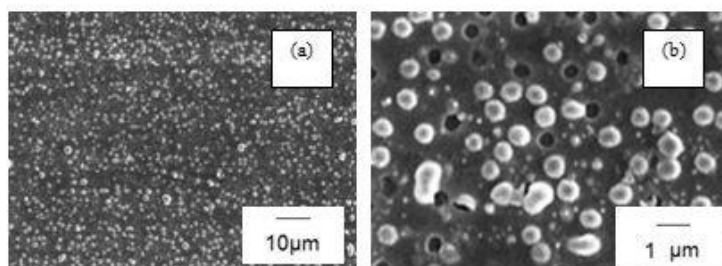


Fig. 2. SEM micrographs of sample 7: (a) at 1000x, showing a uniform film covering the glass substrate; (b) at 5000x, showing the titania spherical aggregates and well-distributed spherical closed pores forming the film.

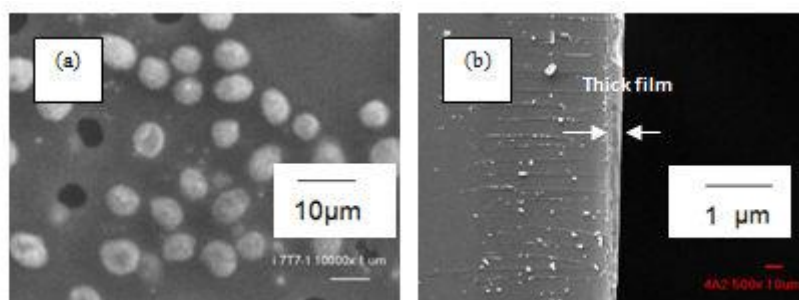


Fig. 3. SEM micrographs of sample 7: (a) at 10000x where the aggregates can easily be identified on the surface of the film. There is a coating with particles smaller than these clusters, at the back of them; (b) cross-section of the film, showing the thickness.

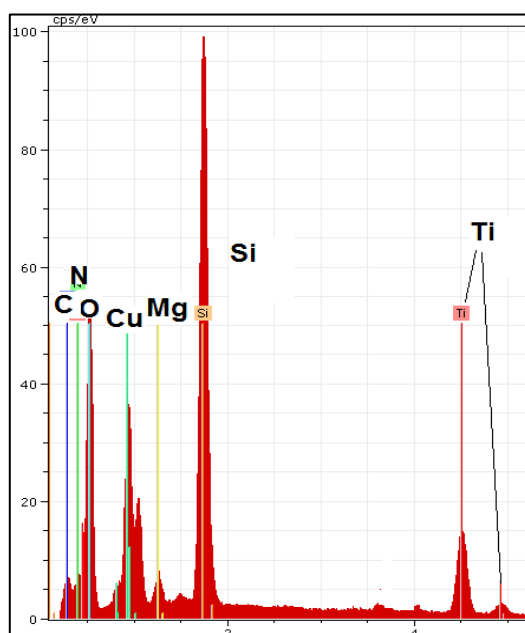


Fig. 4. EDS spectrum of the sample 7. Peaks corresponding to titanium and oxygen are present in addition to the peaks corresponding to the glass substrate.

Figure 3 (a) shows spherical aggregates on the surface of the film and their morphology. Pores are black and the grey coating formed by nanoparticles covers the substrate. In Figure 3 (b) a micrograph of the cross-section shows the thickness of film from experiment 7, which was estimated to be around $2.5\ \mu\text{m}$. This thickness corresponds to the sintered sample. Microanalysis by EDS was carried out for all samples. Peaks corresponding to oxygen and titanium were recorded only for experiment 7. EDS spectrum of sample 7 is shown in Figure 4. The other elements recorded were: Si, Ca and Mg, corresponding to glass substrate, Cu and C from sample holder, and N from air.

(2) Characterization of the samples by Atomic Force Microscopy (AFM)

Topography and roughness of the films were analyzed by AFM. Atomic force microscope used (Q-Scope, Quesant) allowed the acquisition of images using dynamic and touch modes, and optical visualization of surface at the same time.

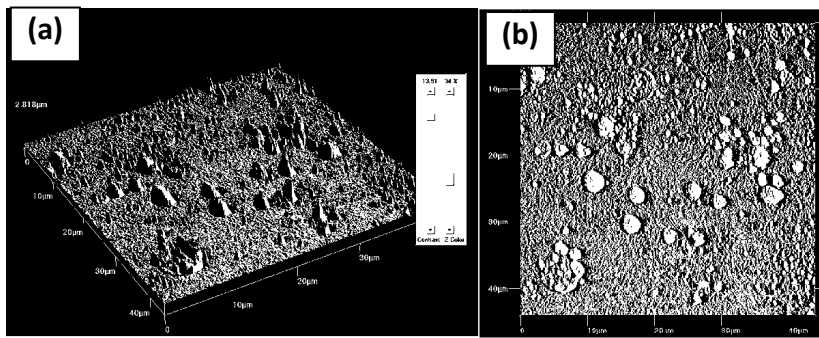


Fig. 5. AFM images of (a) the surface of sample 7T7, 3D view, and (b) top view of the surface of sample 7.

In Fig. 5, the AFM images show that some isolated aggregates (that were certainly formed by nanometric TiO_2 particles) were deposited on the nanometric homogeneous TiO_2 film matrix. In Fig. 6, profilometry of the film and surface roughness is shown, with a mean value of about $677\ \text{nm}$. This value is high because of aggregates present on the surface in sampling areas of $40 \times 40\ \mu\text{m}^2$ ($1600\ \mu\text{m}^2$).

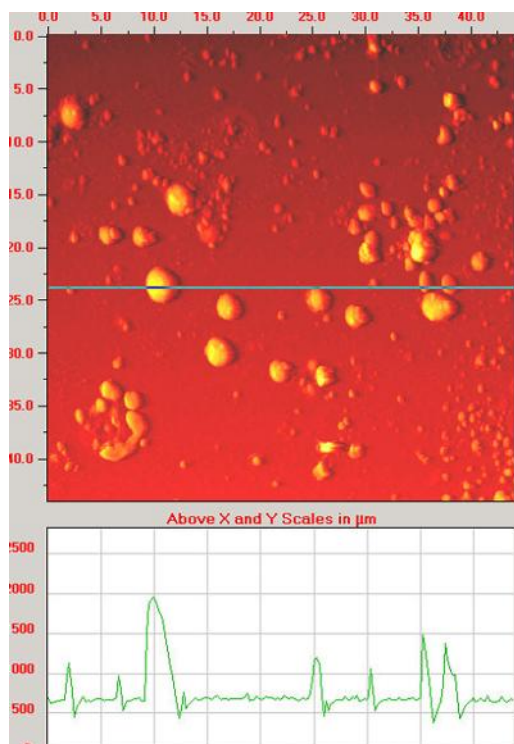


Fig. 6. AFM image and profilometry, showing the surface height of the aggregates and the film.

(3) Grazing incidence X-ray diffraction

The crystalline structure of sample 7 was determined by grazing incidence X-Ray diffraction (XRD), using Co radiation. XRD pattern of sample 7 is shown in Fig. 7. The main anatase phase reflections were recorded; peaks are broad, indicating the incipient crystallization and low crystalline size of anatase phase reached at 500 °C of thermal consolidation treatment.

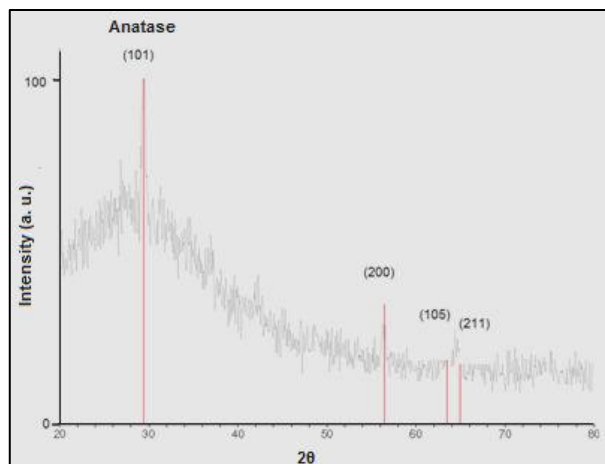


Fig. 7. XRD pattern of the anatase film, for sample 7. The main anatase reflection planes are indicated.

(4) Photocatalytic and biocide activity

Table 2 shows the biocide activity of TiO₂ films, where C+ corresponds to bacterial culture without the titania-coated glass, i.e. the control system. E.1 and E.2 correspond to two bacterial cultures grown in the same conditions as those for C+, in which the biocide activity of TiO₂ films was tested. These values correspond to the number of CFUs for each sampling point. The results show that TiO₂ films effectively reduced the number of colonies in E.1 and E.2 bacterial cultures compared to the control system. Biocide activity of the films for different times was carried out under same experimental conditions as given in Table 2.

Table 2. Results of the biocide activity.

Time[min]	C+	E.1	E.2
0	26	4	5
30	29	18	18
60	34	11	16
90	36	11	14
120	46	11	13
150	50	6	9

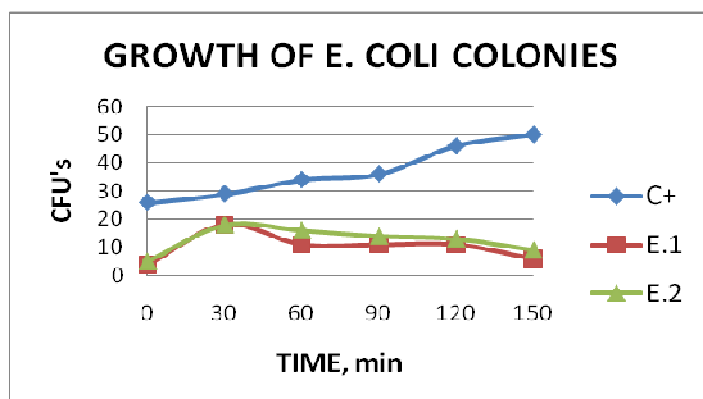


Fig. 8. Number of CFUs Vs time, showing the growth of *E. coli* colonies.

Figure 8 shows that the number of CFUs in C+ increased as a function of time due to cell division of *E. coli* bacteria. On the other hand, the two experiments in which titania-coated glass was introduced into Erlenmeyer flask, i.e. E.1 and E.2, showed a decrease in the number of CFUs. Even at time zero there were differences between the number of CFUs in the “reference system (C+)” with respect to experiments E.1 and E.2, which indicates that titania inhibits cell division immediately. Interestingly it seems that titania has two different effects: for the first 60 minutes it is bacteriostatic, which means that it inhibits the division of *E. coli* bacteria; and for the last 90 minutes, it is a bactericide, which means that the cell walls are destroyed because of high oxidative power of titania catalysts. It is important to emphasize that for inoculums E.1 and E.2, the titania-coated glass was irradiated with UV light before it was introduced into the flasks. If the inoculums were irradiated after the introduction of films into flasks, the wall of bacteria would be destroyed by irradiation and not by the effect of titania catalyst, since the energy corresponding to UV wavelength is very high. Therefore, the reduction in number of CFUs is attributed only to titania catalyst effect.

(5) Transparency of the films

Films with high transparency have a wide variety of applications, in the form of self-cleaning lenses and windows, and for solar energy conversion, treatment of pollutants, and of course degradation of microorganisms. The TiO₂ films prepared by combined methods were completely transparent. To prove this, Fig. 9 and Fig. 10 show photographs of optically transparent titania film on a Corning glass substrate on a transparent centimeter ruler.

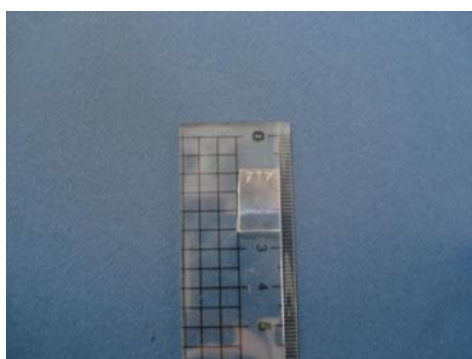


Fig. 9. Optical transparency of the titania films on a ruler.

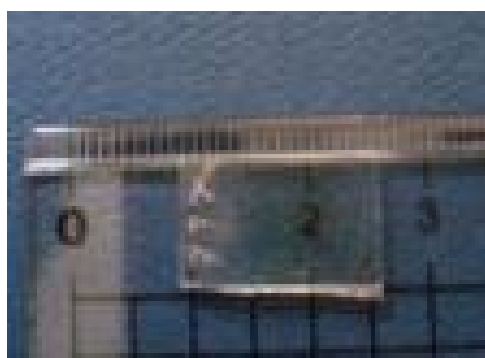


Fig. 10. Picture showing the dimensions of sample 7 (1.5 x 1.0 cm).

Conclusions

1. The combination of sputtering and electrophoretic deposition techniques enabled us to obtain transparent and nanostructured films of anatase.
2. TiO₂ film was only obtained in the deposition conditions of experiment 7.

3. The obtained anatase films had high biocide activity. Number of CFUs was dramatically decreased when titania-coated glass was introduced into bacterial cultures. The number of CFUs in experiments E.1 and E.2, which contained titania films, was 6 and 9, at 150 minutes, respectively; number of CFUs in the inoculum without titania film was 50. TiO₂ anatase phase films have an inhibitory effect on *E. coli*, and from the results, it was concluded that they have two different effects: bacteriostatic, they inhibit the division of *E. coli* bacteria; and bactericidal, which means that wall of the cells is destroyed because of high oxidative power of titania catalysts.

4. The obtained titania films were optically transparent, which makes them adequate for several technological applications, such as self-cleaning lenses and windows, solar energy conversion, treatment of pollutants, and of course microorganism degradation.

Acknowledgments

The authors acknowledge Dr. F. J. Espinoza for the Ti-sputter-coated glass substrate (CINVESTAV, Querétaro), and Dr. L.M. Hernández (FCFM, UMSNH) and Eng. Francisco Solorio for their technical support with the AFM and SEM images, respectively. The project was financially supported by CONACYT (project 60888) and CIC-UMSNH.

References

- [1] N.S. Allen, M. Edge, G. Sandoval, J. Verran, J. Stratton and J. Maltby: *Photochemistry and Photobiology* 81 (2005)279-290.
- [2] J. Xu, X. Zhao, J. Du and W. Chen: *Science and Technol.* Vol. 17 (2000), p. 163-176.
- [3] F. Gordillo-Delgado, J.G. Mendoza-Álvarez and O. Zelaya-Ángel: *Revista Colombiana de Física* 38 1 (2006)129-132.
- [4] M.-J. López-Muñoz, R. van Grieken, J. Aguado and J. Marugan: *Catalysis Today* 101 (2005) 307-314.
- [5] A. Mills, G. Hill, M. Crow and S. Hodgen: *Journal of Applied Electrochemistry* 35 (2005) 641-653.
- [6] K.T. Meilert, D. Laub and J. Kiwi: *J. of Molecular Catalysis A: Chemical* Vol. 237 (2005) 101-108.
- [7] J. Sun, L. Gao and Q. Zhang: *Journal of the American Ceramic Society* 86 (2003) 1677-1682.
- [8] M.A. Rivero, N.L. Padola, A.L. Etcheverria and A.E. Parma: *Medicina (Buenos Aires)* 64 (2004) 352-356.
- [9] D.S. Kim and S.-Y. Kwak: *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 148-151.
- [10] J. Rathousky, M. Slabova, K. Macounová and A. Zukal: *Microp. and Mesop. Mater.* 51 (2002) 599-603.
- [11] K. Takahashi: *Journal of the American Ceramic Society* 89 10 (2006)3107-3111.
- [12] P. Sarkar and P.S. Nicholson: *Journal of the American Ceramic Society* 79 (1996) 1987-2002.
- [13] J.M. Albella, I. Jiménez, C. Gómez-Aleixandre and A. Alberdi: *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 46 4 (2007)171-176.
- [14] J. Apesteguya and G.S. Duffo: *IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga* (2000), pp. 759-765.

Biocide Activity of TiO₂ Nanostructured Films

doi:10.4028/www.scientific.net/JNanoR.9.17

References

- [1] N.S. Allen, M. Edge, G. Sandoval, J. Verran, J. Stratton and J. Maltby: *Photochemistry and Photobiology* 81 (2005)279-290.
doi:10.1562/2004-07-01-RA-221.1
PMid:15279507
- [2] J. Xu, X. Zhao, J. Du and W. Chen: *Science and Technol.* Vol. 17 (2000), p. 163-176.
- [3] F. Gordillo-Delgado, J.G. Mendoza-Álvarez and O. Zelaya-Ángel: *Revista Colombiana de Física* 38 1 (2006)129-132.
- [4] M.-J. López-Muñoz, R. van Grieken, J. Aguado and J. Marugan: *Catalysis Today* 101 (2005) 307-314.
doi:10.1016/j.cattod.2005.03.017
- [5] A. Mills, G. Hill, M. Crow and S. Hodgen: *Journal of Applied Electrochemistry* 35 (2005) 641-653.
doi:10.1007/s10800-005-1628-5
- [6] K.T. Meilert, D. Laub and J. Kiwi: *J. of Molecular Catalysis A: Chemical* Vol. 237 (2005) 101-108.
doi:10.1016/j.molcata.2005.03.040
- [7] J. Sun, L. Gao and Q. Zhang: *Journal of the American Ceramic Society* 86 (2003) 1677-1682.
doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03539.x
- [8] M.A. Rivero, N.L. Padola, A.L. Etcheverria and A.E. Parma: *Medicina (Buenos Aires)* 64 (2004) 352-356.
- [9] D.S. Kim and S.-Y. Kwak: *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 148-151.
doi:10.1021/es801029h
- [10] J. Rathousky, M. Slabova, K. Macounová and A. Zukal: *Microp. and Mesop. Mater.* 51 (2002) 599-603.
- [11] K. Takahashi: *Journal of the American Ceramic Society* 89 10 (2006)3107-3111.
- [12] P. Sarkar and P.S. Nicholson: *Journal of the American Ceramic Society* 79 (1996) 1987-2002.

doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb08929.x

[13] J.M. Albella, I. Jiménez, C. Gómez-Aleixandre and A. Alberdi: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 46 4 (2007)171-176.

[14] J. Apesteguya and G.S. Duffo: IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga (2000), pp. 759-765.