



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLAS DE HIDALGO**



**DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA**

**MATERIALES TiO_2/SiO_2
SINTETIZADOS MEDIANTE SOL-GEL**

TESIS presentada por:

RIGOBERTO REGALADO RAYA

**A la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química como
requisito parcial para obtener el
grado de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

Morelia, Mich.

Febrero 2010

RESUMEN

MATERIALES $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$
SINTETIZADOS MEDIANTE SOL-GEL.

Por

Rigoberto Regalado Raya

Febrero de 2010

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Jaime Espino Valencia y Dra. Reyna Natividad Rangel

El dióxido de titanio (TiO_2) ha demostrado ser un catalizador altamente eficiente dentro del área de fotocatalisis, siendo utilizado principalmente como polvo disperso en solución. Una de las principales desventajas del uso de polvos, es la necesidad de incorporar un proceso secundario de recuperación del catalizador, como filtración o centrifugación. El uso de soportes para la fijación de la titania es una de las alternativas más viables. En este tenor, el SiO_2 además de aportar área superficial brinda las propiedades mecánicas y de transparencia necesarias en los procesos fotocatalíticos. Así pues, el presente trabajo tuvo como objetivo principal la síntesis de monolitos de SiO_2 mediante el proceso Sol-Gel. Para este efecto, se sintetizó el sol de titanio mediante el mismo proceso. Se utilizaron TEOS y butóxido de titanio como alcóxidos precursores de los soles de Si y Ti respectivamente. Las variables estudiadas durante este proyecto fueron el medio de agitación del sol de Ti, el tiempo de residencia durante el proceso de inmersión y la cantidad de ciclos de tratamiento. Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante DRX, MEB, EDS y XPS. La actividad catalítica del material resultante se comprobó mediante la reacción de foto oxidación de

metanol en fase gaseosa, la cual se llevó a cabo en un reactor de lecho empacado y se midió mediante espectroscopia UV-Vis.

Con base en los resultados obtenidos se puede concluir que el medio de agitación y el tiempo de residencia de los monolitos dentro del sol de Ti son factores importantes para la formación de la fase cristalina anatasa del TiO_2 . El número de ciclos de tratamiento están directamente ligados con el espesor de la película y la cantidad de anatasa presente. La producción de formaldehído fue observada mediante la aplicación del método de identificación de aldehídos y espectroscopia de UV Vis.

DEDICATORIA

A mis Padres Amado Regalado Cornejo y Rosa Raya Zamora

A mis padres por el solo hecho de ser quienes son y por su apoyo incondicional en las circunstancias más adversas y venideras. Por haber sido un pilar importante en mi formación personal y profesional. Porque a pesar de todos los problemas los han afrontado y han salido adelante triunfantes.

A mi esposa Olga Viridiana Rubio Robles

Este trabajo está dedicado principalmente a mi esposa que es el motivo por el cual la superación profesional mía es continua. Por esos momentos de apoyo y de aliento que me brindó a lo largo de todo de este largo pero gratificante trayecto. Además de darme una de las felicidades más grande del mundo.....ser padre.

A mis hermanos

A mis hermanos Juan Carlos y Victor Manuel por su solidaridad y colaboración con una más de mis metas personales.

ÍNDICE

RESUMEN	iii
DEDICATORIA	v
ÍNDICE DE TABLAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
NOMENCLATURA	xvii
AGRADECIMIENTOS	xviii
GLOSARIO	xx
Capítulo I. Introducción	1
1.1. Generalidades	1
1.2 Objetivos.....	3
1.2.1 Objetivo general.....	3
1.2.2 Objetivos específicos	3
1.3 Justificación	4
1.4 Alcance	5
1.5 Hipótesis	5
Capítulo II. Marco Teórico	6
2.1. Catalizadores.....	6
2.2. Semiconductores	6
2.2.1. Ancho de banda.....	8

2.3 Características y propiedades del dióxido de silicio (SiO ₂)	11
2.3.1. Formación y/u origen del SiO ₂	12
2.3.2. Propiedades del SiO ₂	12
2.3.3. Aplicaciones.....	13
2.4. Características y propiedades del dióxido de titanio (TiO ₂)	14
2.4.1. Formación y/o origen del TiO ₂	14
2.4.2. Propiedades de la titania (TiO ₂).....	15
2.4.3. Aplicaciones de la titania	16
2.5. Proceso sol-gel.....	17
2.5.1. Hidrólisis y condensación	19
2.5.2. Gelación	21
2.5.3. Envejecimiento	21
2.5.4. Secado	21
2.5.5. Alcóxidos	22
2.5.6. Proceso sol-gel vía básica	24
2.6. Materiales obtenidos mediante el proceso sol-gel	25
2.7. Ventajas del proceso sol-gel.....	27
2.8. Materiales soportados	27
2.8.1 Propiedades fotocatalíticas del sistema SiO ₂ -TiO ₂	28
2.9. Materiales impurificados	29

2.10. Procesos de oxidación avanzados (POA's)	30
2.11. Fundamentos de la oxidación avanzada	32
2.12. Fotocatálisis.....	33
2.12.1. Fundamentos de los procesos fotocatalíticos	34
2.12.2. Mecanismo de reacción en la fotocatálisis	37
2.12.3. Parámetros que influyen en el proceso de fotocatálisis con TiO_2	38
2.12.3.1 Longitud de onda e intensidad de la luz	38
2.12.3.2. Catalizador.....	40
2.12.3.3. Efecto del oxígeno	41
2.12.3.4. Temperatura y pH.....	42
2.12.3.5. Concentración inicial del contaminante	42
2.12.3.6 Calidad del agua a tratar.....	43
2.12.4. Ventajas de la fotocatálisis	43
Capítulo III. Metodología	45
3.1. Materiales	45
3.2. Equipo	45
3.3. Desarrollo experimental.....	46
3.3.1. Síntesis de las matrices de SiO_2	46
3.3.2. Secado de monolitos de SiO_2	48
3.3.3. Calcinado de monolitos de SiO_2	49

3.3.4. Síntesis de la solución de TiO ₂ sin agentes de hidrólisis	50
3.3.5. Síntesis de la solución de TiO ₂ mediante vía básica	50
3.3.6. Inmersión de los monolitos de SiO ₂	52
3.4. Caracterización de materiales SiO ₂ -TiO ₂	54
3.4.1. Difracción de Rayos X (DRX)	54
3.4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	57
3.4.3. Espectroscopia de foto-electrones de rayos X (XPS)	60
3.4.4. Medición de área superficial y distribución de tamaño de poro	61
3.5 Sistema de reacción	66
3.5.1. Método sistemático de identificación de aldehídos.....	68
3.5.2. Espectroscopia UV-Vis	69
Capítulo IV. Resultados	71
4.1. Obtención de los monolitos de SiO ₂	71
4.1.1. Efecto de la velocidad de calcinado en la estructura del monolito.....	72
4.2. Proceso de inmersión de los monolitos de SiO ₂ dentro del sol de Ti.....	73
4.3. Difracción de rayos X.....	76
4.4. Microscopía Electrónica de Barrido	83
4.5. Espectroscopia de Foto Electrones de rayos X (XPS).....	88
4.6. Medición de área superficial (BET) y distribución de tamaño de poro	95

4.9. Reacción de reducción de 2,4-dinitrofenilhidrazina mediante el método sistemático de identificación de aldehídos	98
4.10. Espectroscopia UV-Vis	99
Capítulo V. Conclusiones	102
Apéndice	104
Apéndice I. Espectros XPS para los materiales SiO ₂ -TiO ₂ sintetizados.	104
Espectros XPS del C1s, O1s, Si2p y Ti2p de los materiales 3ST1P.	104
Espectros XPS del C1s, O1s, Si2p y Ti2p de los materiales 3ST3P.	105
Espectros XPS del C1s, O1s y Ti2p de los materiales 4ST1P.	106
Apéndice II. Análisis BET multipunto de los materiales SiO ₂ y SiO ₂ -TiO ₂ sintetizados.	107
Gráfica BET multipunto del monolito de SiO ₂	107
Gráfica BET multipunto de los materiales SiO ₂ -TiO ₂ 3ST12P.	107
Gráfica BET multipunto de los materiales SiO ₂ -TiO ₂ 3ST1P.	108
Gráfica BET multipunto de los materiales SiO ₂ -TiO ₂ 3ST3P.	108
Gráfica BET multipunto de los materiales SiO ₂ -TiO ₂ 4ST1P.	109
Bibliografía	110

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Energías de banda gap de algunos semiconductores comunes a 0 K.....	9
Tabla 2.2. Nomenclatura de alcóxidos.	23
Tabla 2.3. Regiones del espectro electromagnético UV-Vis y sus aplicaciones en procesos foto-químicos de oxidación avanzada para tratamiento de agua	33
Tabla 2.4. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.	37
Tabla 3.1. Material empleado durante la síntesis de SiO ₂ y TiO ₂	45
Tabla 3.2. Reactivos utilizados en la síntesis de materiales de SiO ₂ y TiO ₂	46
Tabla 3.3. Condiciones de síntesis de los materiales sintetizados.....	53
Tabla 4.1. Composición elemental EDS de los materiales SiO ₂ -TiO ₂ sintetizados.....	87
Tabla 4.2. Área superficial y diámetro de poro de los materiales sintetizados.	97
Tabla 4.3. Soluciones de calibración.....	100

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Estructuras de ordenamiento de las fases de la sílice.	3
Figura 2.1. Representación esquemática de un material conductor, un aislante y un semiconductor.....	8
Figura 2.2. Representación esquemática del modelo de banda gap.....	9
Figura 2.3. Diagrama de los niveles de energía mostrando la BC y la BV de varios semiconductores a lo largo de las posiciones extremas a un pH 0 con potenciales redox seleccionados. Las escalas de energía son referenciadas ambas en contra del nivel de vacío y al electrón normal de hidrógeno (NHE).....	11
Figura 2.4. Ligaduras de tetraedros de SiO ₂	12
Figura 2.5. Diagrama de fases SiO ₂ -Na ₂ O.....	13
Figura 2.6. Estructuras cristalinas del TiO ₂ (a) Rutilo y (b) Anatasa.....	15
Figura 2.7. Alternativas para la obtención de materiales mediante sol-gel.	18
Figura 2.8. Mecanismo de la reacción de hidrólisis de TEOS.	20
Figura 2.9. Cambios estructurales durante el proceso sol-gel.....	21
Figura 2.10. Hidrólisis bajo condiciones básicas.	24
Figura 2.11. Condensación bajo condiciones ácidas.	25
Figura 2.12. Sustentabilidad de las tecnologías para tratamientos de agua de acuerdo a los contenidos de demanda química de oxígeno (DQO).....	32
Figura 2.13. Tipos de reacciones fotocatalíticas.	35
Figura 2.14. Velocidades de reacción en función de la intensidad de iluminación.....	40

Figura 3.1. Esquema gráfico de la obtención de monolitos de SiO ₂	48
Figura 3.2. Perfil de secado de los monolitos de SiO ₂	49
Figura 3.3. Perfil de calcinado de los monolitos de SiO ₂ a 2.5°C/min.....	50
Figura 3.4. Esquema de la síntesis de TiO ₂	51
Figura 3.5. Ciclo de fijación de las películas de TiO ₂ sobre monolitos de SiO ₂	53
Figura 3.6. Características básicas de la DRX.	55
Figura 3.7. Difracción de rayos X sobre cristales.	57
Figura 3.8. Interacciones del haz de electrones al incidir sobre una muestra.	58
Figura 3.9. Longitudes de onda de los diferentes espectros de luz.....	59
Figura 3.10. Sección de una partícula extensamente alargada de un sólido.	62
Figura 3.11. La monocapa de la molécula adsorbida; aproximadamente 15% saturación.	63
Figura 3.12. La multicapa/etapa de condensación capilar; aproximadamente 70% de saturación.....	64
Figura 3.13. Llenado total del volumen de poro; aproximadamente 100% de saturación.	64
Figura 3.14. Los cinco tipos de isothermas de adsorción física.	65
Figura 3.15. Lazos de histéresis de diferentes sistemas.	66
Figura 3.16. Arreglo del sistema de fotocatalítico de reacción.	67

Figura 3.17. Reacción general de la 2,4-dinitrofenihidrazina en presencia de aldehídos.	69
Figura 3.18. Niveles de energía electrónica y transiciones.	70
Figura 4.1. Sistema de síntesis de los monolitos de SiO ₂	71
Figura 4.2. Monolitos de SiO ₂ obtenidos con una velocidad de 5.5°C/min.	72
Figura 4.3. Monolitos de SiO ₂ obtenidos con velocidad de calentamiento de 2.5°C/min.	73
Figura 4.4. Medios de agitación utilizados para la deposición de la película de TiO ₂ . Parrilla con agitación (P) y baño de ultrasonido (B).	74
Figura 4.5. Ciclo de tratamiento utilizado para aumentar la cantidad de titania.	76
Figura 4.6. Difractograma del monolito de SiO ₂ calcinado a 550°C.	78
Figura 4.7. Patrón de difracción de TiO ₂ Degussa P-25.	79
Figura 4.8. Patrón de difracción de materiales SiO ₂ -TiO ₂ sintetizados vía ácida a 3 hr de inmersión y calcinados a 550°C.	80
Figura 4.9. Patrón de difracción de rayos X de los materiales SiO ₂ -TiO ₂ después de un ciclo de tratamiento usando parrilla de agitación y tiempo de residencia de 1 hr sin agente de hidrólisis.	81
Figura 4.10. Patrones de difracción de rayos X de los materiales SiO ₂ -TiO ₂ obtenidos bajo las diferentes condiciones de síntesis y del soporte de SiO ₂	82
Figura 4.11. Micrografía MEB de la película de TiO ₂ obtenida después de 3 ciclos de tratamientos usando baño de ultrasonido y ½ hora de inmersión.	83

Figura 4.12. Micrografía MEB de la película de TiO ₂ obtenida después de 3 ciclos de tratamientos usando la parrilla de agitación y ½ hora de inmersión.....	84
Figura 4.13. Micrografía MEB de película de TiO ₂ obtenida después de 3 ciclos de tratamientos usando la parrilla de agitación y 1 hora de inmersión.....	85
Figura 4.14. Micrografía MEB de película de TiO ₂ obtenida después de 3 ciclos de tratamientos usando la parrilla de agitación y 3 horas de inmersión.....	86
Figura 4.15. Micrografía MEB de película de TiO ₂ obtenida después de 4 ciclos de tratamientos usando la parrilla de agitación y 1 hora de inmersión.....	87
Figura 4.16. Distribución elemental de los materiales descritos en la tabla 4.1.	88
Figura 4.17. Análisis XPS de los espectros de los materiales a base de SiO ₂ y SiO ₂ -TiO ₂ obtenidos a las diferentes condiciones de síntesis.....	90
Figura 4.18. Espectros XPS de alta resolución para C1s (a), O1s (b) y Si (c); del monolito de SiO ₂	91
Figura 4.19. Espectros XPS de alta resolución para C1s (a), O1s (b), Si (c) y Ti (d); de los materiales SiO ₂ -TiO ₂ después de 3 ciclos de tratamiento y ½ hr de tiempo de residencia.....	93
Figura 4.20. Isotermas de adsorción de nitrógeno para el monolito de SiO ₂ y los materiales SiO ₂ -TiO ₂ calcinados a 550°C.	95
Figura 4.21. Distribución de tamaño de poro de los materiales sintetizados.....	96
Figura 4.22. Área superficial obtenida de los materiales de SiO ₂ y SiO ₂ -TiO ₂ sintetizados.	98
Figura 4.23. Solución indicativa de la reducción de 2,4-dinitrofenilhidrazina con la presencia de formaldehído utilizando los materiales 3ST12P.	99

Figura 4.24. Espectros UV VIS para la determinación del contenido de formaldehído. 100

Figura 4.25. Gráfica de calibración..... 101

NOMENCLATURA

BC. Banda de conducción.

BET. Brunauer, Emmett y Teller.

BJH. Barrett, Joyner y Halenda.

BV. Banda de valencia.

CAG. Carbón Granular Activado.

CVD. Deposición Química de Vapor (Chemical Vapor Deposition).

EBS. Difracción de Electrones Retrodispersados (Electron Backscatter Diffraction).

EDS. Espectroscopia por Dispersión de Energía (Energy Dispersive Spectroscopy).

h. Constante de Planck = 6.626×10^{-34} J s.

MET. Microscopía Electrónica de Transmisión.

Nm. Número de moléculas.

p. Cantidad de movimiento.

pH. Medida del grado de acidez.

POA's. Procesos de Oxidación Avanzados.

MEB. Microscopía electrónica de barrido.

SiO₂. Dióxido de silicio.

TEOS. Tetraetilortosilicato.

TiO₂. Dióxido de titanio.

TOC. Carbón Orgánico Total (Total Organic Carbon).

UV. Luz UV comprendida entre 200-400 nm.

XPS. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X.

DRX. Difracción de rayos X.

λ. Longitud de onda.

AGRADECIMIENTOS

A Dios

Por haberme dado la satisfacción de vivir para la realización de ésta y mis otras metas en la vida, y por haber puesto en mi camino a las personas que lo hicieron posible.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

A través de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química por el apoyo y la formación educativa que me brindaron durante mi estancia en este programa.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

Por el apoyo económico brindado a través de su programa de becas.

Al Centro de Investigación en Química Sustentable UAMEX-UNAM

Por el apoyo otorgado durante mi estancia de investigación en la Ciudad de Toluca, Edo. de México.

Al Dr. Jaime Espino Valencia

Asesor de este proyecto de tesis, siendo principal participe en su desarrollo, gracias a sus aportaciones y apoyo para su conclusión. Por el apoyo brindado incondicionalmente para el desarrollo profesional de sus alumnos y su interés en la impartición del conocimiento. Le agradezco profundamente todo el apoyo y las ganas de salir adelante en su trabajo.

A la Dra. Reyna Natividad Rangel

Porque sin su valiosa colaboración esto no pudo haber sido posible. Por el apoyo moral y profesional mostrado durante mi estancia de investigación en la ciudad de Toluca. Por sus aportaciones más allá de lo previstas para esta investigación.

Al equipo de trabajo del CIQS

A la Dra. Rabi Romero, Dr. Iván García, Dr. Erick Cuevas, M.C. Sandra Martínez, Dra. Gabriela Roa, M.E. Gustavo Segura. Por su valiosa cooperación, tiempo y dedicación; que sin su ayuda esto no hubiera sido posible.

Al comité tutorial de este proyecto de tesis

Dr. Rafael Maya, Dr. Ricardo Rangel, Dr. Javier Lara, por su atención, tiempo y aportaciones; que sin esto no se hubiera llevado a cabo este proyecto.

A mis amigos

A mis amigos Dany, Manuel, Raúl, Eusiel, Carmina, Maritza, Felipe, Cristian, Oscar, Lulú, Brenda, Gaby, Lili, Julián, Andrés, Lidia, Apolo, Luz, Janneth, Mariana, Gabita, por su tiempo, apoyo y sobre todo por su amistad. Un día decidimos iniciar este camino y por fin podemos ver el final, pero se acerca el inicio de uno más.....gracias por todos esos momentos.

Por todo eso y más gracias.....

Rigoberto Regalado Raya.

GLOSARIO

Adsorbato. Sustancia que adsorbida ya sea física o químicamente en un adsorbente.

Amorfo. Que no posee un ordenamiento determinado. Es decir que sus moléculas están entrelazadas de cualquier forma.

Ciclo. Ciclo de tratamiento que involucra una etapa de inmersión, secado y calcinado, dentro de la síntesis de los materiales.

Coloide. Sistema de dos o más fases, en el que una (dispersa) se distribuye por la otra fase (continua).

Electrón-hueco. El electrón al moverse contribuye a la conducción y deja una vacante llamada hueco. Este hueco puede ser ocupado por otro electrón; surgiendo así un portador de carga positiva y otro negativo.

Fase cristalina. Arreglo de átomos en un material con un patrón regular repetible.

Fotólisis. Ruptura de enlaces químicos por causa de energía radiante. Se llama fotólisis o fotolisis a la disociación de moléculas orgánicas complejas por efecto de la luz.

Gap. También llamada banda prohibida. Las bandas de conducción y de valencia se encuentran separadas entre sí mediante espacios energéticos a los que no le corresponde algún orbital molecular, dicho espacio es conocido como Gap.

Hidrólisis. Reacción química mediante la cual resultan dos nuevos compuestos a partir de una sustancia compleja mediante la adición de agua y su posterior descomposición.

In situ. Que es llevado a cabo en el lugar que se requiere. En el lugar.

Inmersión. Proceso dentro del cual un sólido es introducido dentro una solución por un espacio de tiempo determinado.

Precursor. Sustancia que se envuelve en una serie de reacciones químicas para dar origen a una otra.

Radical. Moléculas en cuya última órbita existe un electrón impar, inestable, altamente reactivo.

Radicalaria. Que involucra radicales libres como un intermediario de reacción.

Redox. Término abreviado para las reacciones de reducción-oxidación.

Sol. Suspensión o dispersión coloidal de partículas.

Soporte. Sustancia inerte que en un proceso proporciona la adecuada superficie de contacto.

Substratos. Reactivo involucrado en alguna reacción.

Transición vítrea. Transición térmica de los materiales, exclusivamente de regiones amorfas. A nivel molecular, la transición vítrea define la temperatura (o intervalo de temperatura) a partir de la cual los segmentos que constituyen la cadena comienzan a tener una gran libertad de rotación interna.

UV. Luz Ultra Violeta comprendida en el rango del espectro de luz entre 200-400 nm.

Xerogel. Sólido formado desde un gel por secado con contracción sin obstáculos.

Capítulo I. Introducción

1.1. Generalidades

Los procesos de oxidación avanzados (POA's) están basados en la intervención del radical hidroxilo (OH°) (Malato y Col., 2002; Esplugas y Col., 2002), que es el principal encargado de la destrucción del compuesto contaminante, esto debido a que los radicales hidroxilo son altamente inestables y reactivos (Esplugas y Col., 2002). Los procesos de oxidación avanzados (POA's) son principalmente utilizados para la eliminación de contaminantes orgánicos altamente peligrosos, como pesticidas del agua en comparación a otros métodos de "remoción" que simplemente los cambian de fase u originan otros compuestos a partir de los mismos como lo hace la extracción de aire y la adsorción con carbón granular activado (CAG) (Konstantinou, 2003). Las reacciones de oxidación avanzada no son específicas, por lo tanto pueden atacar a diversos compuestos orgánicos tales como: fenoles, clorofenoles, nitrobenzeno, nitro anilina, plaguicidas, colorantes y otros compuestos orgánicos no biodegradables; que son difíciles de tratar por otros métodos (Malato y Col., 2002; Arriaga y Col., 2003).

El TiO_2 además de ser un compuesto altamente eficiente, no tóxico, estable a la fotocorrosión y de bajo costo (Konstantinou, 2003; Tuscelda, 2005), ha sido probado en la degradación de contaminantes orgánicos acuosos, destacando la mineralización total de un gran número de compuestos, por lo que el interés en el uso de esta técnica para la desinfección de agua ha incrementado en la última década. Este proceso está principalmente ligado con la energía de la longitud de onda, la cual excita un material semiconductor transformándolo en un conductor produciendo reacciones del tipo redox, lo que origina radicales libres, como el O° , OH° ; los cuales pueden ser generados continuamente *in situ* a través de las reacciones redox; cuya función es interactuar con las moléculas orgánicas que se pretenden degradar debido a su alto potencial de oxidación y posterior mineralización (Esplugas y Col., 2002; Garcés, 2004). Estos radicales reaccionan con las partículas orgánicas que se encuentran en el medio rodeando el material, creando ruptura de los enlaces moleculares y reduciéndolas u oxidándolas hasta convertir el compuesto orgánico en compuestos menos complejos o

mineralizando completamente hasta CO_2 y H_2O (Arriaga y Col, 2003; Gelover y Col., 2004; Andreozzi y Col., 1999; García y Col., 2006).

El titanio es un elemento metálico que es utilizado para conjuntarse con otros elementos y formar aleaciones en ciertos casos extremas; débiles o fuertes, o simplemente para aumentar su capacidad de oxidación (Anpo, M., 1997). El óxido de titanio presenta diferentes fases a condiciones distintas, la más común de este óxido es la fase rutilo y la otra es la fase anatasa, que es la que presenta la mayor actividad fotocatalítica (Kogure y Col., 1999; Zhu y Col, 2005). Por otro lado, la fase anatasa ofrece una alta área de superficie y una gran densidad superficial de sitios activos para la adsorción y de la cual su formación es favorecida a temperaturas menores de 600°C (Martínez y Col., 2003). Generalmente el gel de TiO_2 amorfo es preparado por hidrólisis de un metal alcóxido; esto debido a que son más reactivos en presencia de humedad, calor ó luz. A diferencia de los alcóxidos, las sales metálicas utilizadas dentro del proceso sol-gel, tienden a crear impurezas no deseadas, dando origen a precipitados (Pierre, 1998). También se cree que la formación de películas de TiO_2 por inmersión sobre sustratos e iluminando el catalizador desde el interior puede hacer posible incrementar la cantidad de fotocatalizador iluminado en un volumen de reactor dado (Miller y Col., 1999).

La sílice (ver Figura 1.1) es uno de los elementos más abundantes sobre la tierra, generalmente encontrada dentro de cualquier tipo de arena. A diferencia de otros elementos como el carbono, el silicio se encuentra siempre como compuesto, por lo que no se encuentra en su estado natural y por lo regular forma compuestos con el oxígeno (SiO_2) o silicatos, encontrándose en casi $\frac{3}{4}$ partes de la corteza terrestre (Robles, 2005). Se puede encontrar en forma cristalina en un grupo de átomos geométricamente muy bien ordenados, formando lo que se llama cuarzo. Existen también estructuras desordenadas como el vidrio, ágata y ópalo (Askeland, 1998).

Por tal motivo en este proyecto se plantea soportar películas delgadas de TiO_2 sobre monolitos de SiO_2 , estudiando la influencia que produce la cantidad de ciclos de tratamiento, tiempo de inmersión y medio de agitación, para su posterior prueba de

actividad fotocatalítica mediante la foto oxidación de metanol dentro de un reactor de lecho empacado.

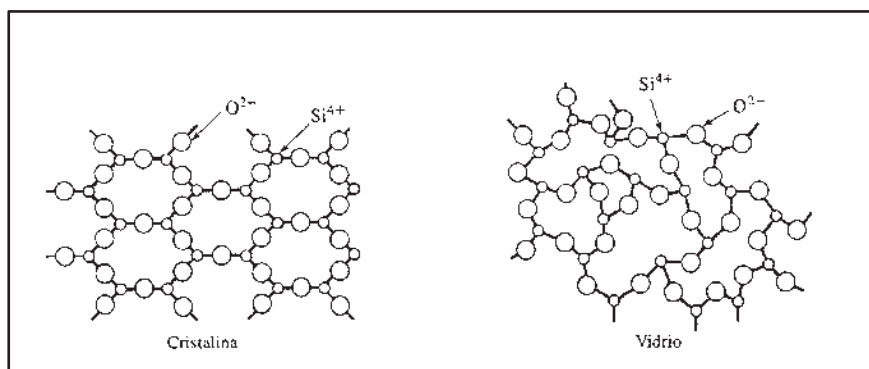


Figura 1.1. Estructuras de ordenamiento de las fases de la sílice.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Obtener materiales fotocatalíticos a base de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ mediante el proceso Sol-Gel, dentro de los cuales el SiO_2 será el soporte para el catalizador de TiO_2 , obtenido por el proceso de inmersión, variando el medio de agitación, tiempo de residencia y cantidad de ciclos de tratamientos; para estudiar su efecto en la foto oxidación de metanol dentro de un reactor de lecho empacado.

1.2.2 Objetivos específicos

1. Influir en el proceso de secado para obtener monolitos mesoporosos de SiO_2 usando como elemento precursor el tetraetilortosilicato (TEOS) mediante el proceso Sol-Gel.
2. Estudiar el efecto de la cantidad de TiO_2 sobre el sistema poroso (monolito) de SiO_2 , mediante inmersión de los monolitos en el sol de Ti; variando tiempo y medio de agitación.
3. Evaluar las propiedades texturales de los materiales de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, mediante BET, XRD, SEM, XPS.

4. Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ en un reactor de lecho empacado, para la foto oxidación de metanol.

1.3 Justificación

La constante investigación sobre nuevos materiales para su uso en el desarrollo sustentable, ha creado una gran inquietud entre el área de materiales y en sus áreas afines. Como se sabe, existen daños a los recursos naturales, algunos de ellos irreversibles; y otros con posibilidad de implementar algunos sistemas para ayudar a revertir el daño ocasionado.

Los efluentes industriales provenientes de procesadoras de alimentos y maquilas textiles, pueden contener colorantes o conservadores que son solamente elementos secundarios del proceso y que son arrojados a los ríos y lagos. En la mayoría de los casos no se cuenta con un tratamiento previo apropiado; lo cual perjudica no sólo la salud de la población, sino también la flora y fauna que habita estos ecosistemas. Es por ello que es necesario implementar sistemas con materiales que incidan directamente en algunos de los contaminantes presentes en aguas contaminadas, obteniendo así un recurso útil y que puede ser aprovechado.

Existe una gran cantidad de materiales que se pueden utilizar para este tipo de casos. Siendo el TiO_2 uno de los fotocatalizadores preferidos por su alta eficiencia fotocatalítica. Sin embargo éste aún presenta algunas desventajas como su uso en polvo en dispersión, lo cual implica su separación mediante filtración al final del proceso y la dificultad de la luz UV para penetrar las soluciones con concentraciones moderadas de tal óxido.

Por tal motivo, en el presente proyecto de investigación se pretende obtener materiales fotocatalíticos $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, en los cuales el SiO_2 fungirá como soporte por presentar buenas propiedades texturales y estructurales; y el TiO_2 como especie activa por poseer una buena actividad fotocatalítica.

1.4 Alcance

El presente trabajo de investigación consiste en obtener materiales fotocatalíticos a partir de precursores orgánicos mediante el proceso de Sol-Gel. El SiO_2 actuará como soporte, el cual se obtendrá de forma definida llamada monolitos. El TiO_2 es el que proporcionará las características fotocatalíticas. Con la obtención de estos materiales se pretende evaluar su comportamiento fotocatalítico en la oxidación de metanol en fase gaseosa a condiciones ambientales. Esto demostrará que el material sintetizado se puede utilizar para reacciones de oxidación selectiva además de la ya probada oxidación o mineralización total.

1.5 Hipótesis

En el presente trabajo se estudiará la relación que existe entre el TiO_2 sobre el soporte de SiO_2 , de tal forma que se logre obtener un material fotocatalítico que presente un alto grado de eficiencia para la foto oxidación de metanol mediante luz UV; modificando algunas variables en el proceso Sol-Gel, como la temperatura de secado, por lo que se obtendrá una matriz de SiO_2 con un diámetro de poro más amplio que permita una mejor incorporación y difusión del TiO_2 ; además de evaluar la influencia que ejerce la concentración de TiO_2 en el SiO_2 , fijando el TiO_2 por inmersión a diferentes tiempos.

Capítulo II. Marco Teórico

2.1. Catalizadores

Un catalizador es una sustancia que dentro del sistema de reacción se limita a modificar la velocidad de la transformación. El catalizador no se considera ni reactivo ni producto en la reacción y es recuperado al final del proceso. Los principales requisitos que deben reunir los catalizadores (Galindo, 2003; Caballero y Col., 2003) son:

- ✓ Buena actividad catalítica a condiciones preestablecidas de presión, temperatura, masa, etc.
- ✓ Deben presentar resistencia al envenenamiento y a la autodesactivación.
- ✓ Resistencia a la erosión y abrasión.
- ✓ Que el catalizador envenenado o desactivado sea nuevamente reactivado y utilizado.
- ✓ Que sea fácil de sintetizar, con características iguales o similares.

2.2. Semiconductores

La Energía de Fermi es la energía del nivel más alto ocupado por un sistema cuántico a temperatura cero.

Un conductor debe tener cargas libres, para que estas al moverse, generen una corriente eléctrica. Estas cargas libres son los conductores, y que en un material sea mejor o peor conductor, también influye la temperatura, pues a una alta temperatura se le da más energía al material, y esta energía permite que haya más cargas libres ocupando más estados.

Un conductor se caracteriza porque no existe la banda prohibida entre la banda de conducción y la banda de valencia. Estas dos bandas son contiguas o se superponen. Por este motivo los electrones requieren poca energía para pasar de BV a BC. Al aplicar un campo eléctrico o aumentar la temperatura del conductor los

electrones adquieren la suficiente energía para pasar a la banda de conducción. Se deduce que el nivel de Fermi está en la banda de conducción.

Por otro lado, un aumento de la temperatura para facilitar el salto de los electrones y, por tanto, aumentar la conductividad, también produce un incremento en la agitación térmica de átomos y electrones aumentando los choques entre éstos, y, por tanto, aumentando la resistividad del material.

Los aislantes se caracterizan porque a 0 K tienen la banda de valencia completamente llena mientras que la de conducción está vacía y, además, la banda prohibida tiene un ancho de aproximadamente 10 eV. A temperatura ambiente, la energía extra de origen térmico que poseen los electrones de valencia es del orden de 0.03 eV, por lo que no tiene la energía suficiente para saltar a la banda de conducción. Como resultado, se concluye que existen pocos electrones excitados ocupando los niveles de BC. La energía de Fermi se encuentra en medio de la banda prohibida. Un aislador se caracteriza por una densidad casi nula de portadores de carga y una banda de conducción vacía.

Los semiconductores están caracterizados por una banda prohibida (gap), muy estrecha, del orden de 1 eV. A una temperatura de 0 K, todos los electrones que ocupan los niveles más altos de energía, se encuentran en la banda de valencia. Por tanto, a 0 K la banda de valencia está llena y la banda de conducción está vacía. Como una banda llena no contribuye al mecanismo de conducción (y una vacía tampoco), los semiconductores se comportan como un aislante en el cero absoluto.

Al aumentar la temperatura, los electrones adquieren energía térmica y ayudados por la energía que puede proporcionarles un campo eléctrico, adquieren la siguiente energía para saltar a la banda de conducción y aumentar la densidad de portadores de carga. Se deduce que la energía de Fermi se encuentra en medio de la banda prohibida. Además, la conductividad en los semiconductores depende en gran medida de la temperatura y aumenta rápidamente con T (Al revés que en los metales donde un aumento de la temperatura resulta un aumento de la resistividad).

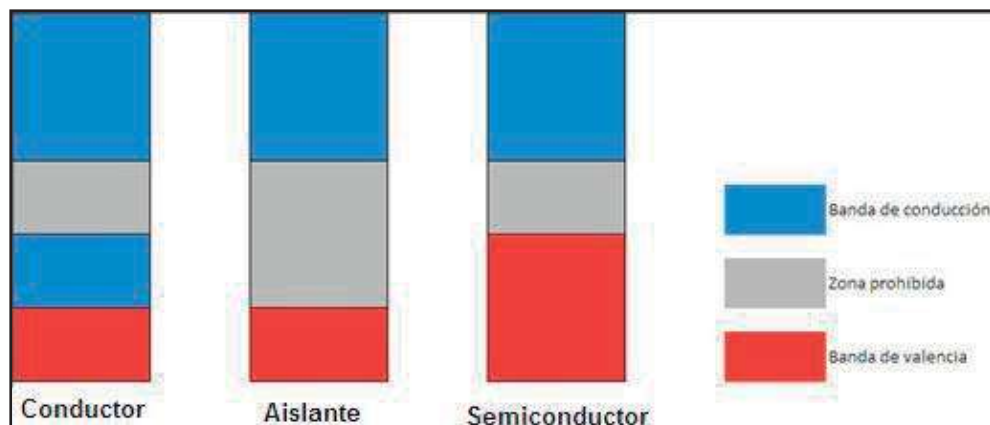


Figura 2.1. Representación esquemática de un material conductor, un aislante y un semiconductor.

2.2.1. Ancho de banda

El ancho de banda es característico de la estructura electrónica de un semiconductor y se define como el intervalo de energía (ΔE_g), entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC). La BV es definida como la banda de energía más alta en la cual todos los niveles electrónicos son ocupados por electrones. Por el contrario, la BC es la más baja banda de energía sin electrones (Xu, 2000). De acuerdo al modelo de la banda gap (Figura 2.2), en la BV los electrones son transferidos a la BC cuando el semiconductor es iluminado con fotones teniendo un contenido de energía igual o más alta que la banda gap, creando pares de electrones-hueco (paso 1). Después de la migración a la superficie del semiconductor (paso 2), los pares de electrón hueco pueden inducir reacciones redox con adsorbatos teniendo potenciales redox apropiados (paso 3). Desde un punto de vista termodinámico los huecos en la BV pueden oxidar compuestos adsorbidos si el potencial redox de la banda de valencia es más positivo que la de las adsorbatos.

Tabla 2.1. Energías de banda gap de algunos semiconductores comunes a 0 K (Thiruvengkatachari y Col., 2008).

Semiconductor	Energía de banda gap (eV)	Semiconductor	Energía de banda gap (eV)
Diamante	5.4	WO ₃	2.76
CdS	2.42	Si	1.17
ZnS	3.6	Ge	0.774
ZnO	3.436	Fe ₂ O ₃	2.3
TiO ₂	3.03	PbS	0.286
CdS	2.582	PbSe	0.165
SnO ₂	3.54	ZrO ₂	3.87
CdSe	1.7	Cu ₂ O	2.172

Similarmente, los electrones de la banda de conducción pueden reducir especies adsorbidas si tienen un potencial redox más negativo que los adsorbatos. En la ausencia de adsorbatos apropiados, la recombinación del par electrón-hueco ocurre con la liberación de energía térmica y/o luz (paso 4) (Demeestere y Col., 2007).

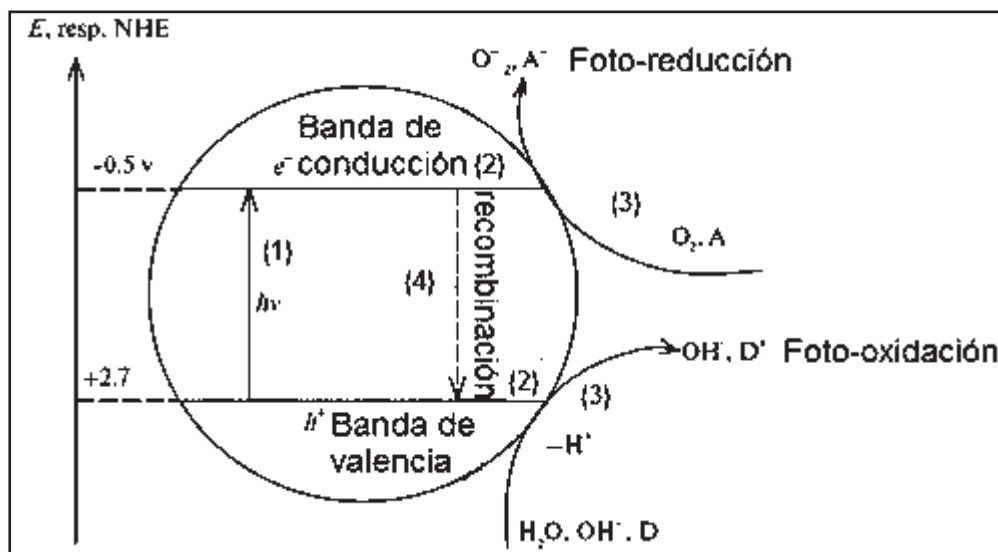


Figura 2.2. Representación esquemática del modelo de banda gap.

Consecuentemente el agua adsorbida y los grupos hidroxilos pueden ser oxidados por radicales hidroxilos altamente reactivos sobre ambas superficies irradiadas; rutilo y anatasa. Este no es el caso para los otros semiconductores representados en la Figura 2.3. De ambas fases cristalinas del TiO_2 la fase anatasa es ampliamente reportada a ser la más fotocatalíticamente activa (Fox, 1993; Sclafani, 1996; Zhao, 2003).

En principio, cualquier semiconductor con una apropiada magnitud de la banda gap y la posición en contra de las bandas está disponible para iniciar reacciones redox foto inducidas en su superficie. La Figura 2.3 compara la banda gap y la posición de la banda en contra de varios semiconductores a un pH de cero. Otros semiconductores con amplia banda gap y con altos valores positivos de eV mostrados en la Tabla 2.1 como son ZnO , WO_3 , and SnO_2 seguido muestran algunas reactividades fotocatalíticas oxidantes (Choi, 2006).

Esto es al menos parcialmente explicado por el potencial redox más negativo de la anatasa en la BC (Figura 2.3), haciéndolo más competitiva que la fase rutilo para reacciones de reducción (Zhao, 2003). Por ejemplo, el oxígeno molecular puede ser reducido a radicales superóxido por los electrones de la BC de la anatasa, pero no por los electrones BC de la fase rutilo debido a que la fase anatasa cuenta con un potencial redox negativo (Figura 2.3). Esto puede resultar en un alto grado de recombinación de pares de electrón-hueco en el posterior catalizador.

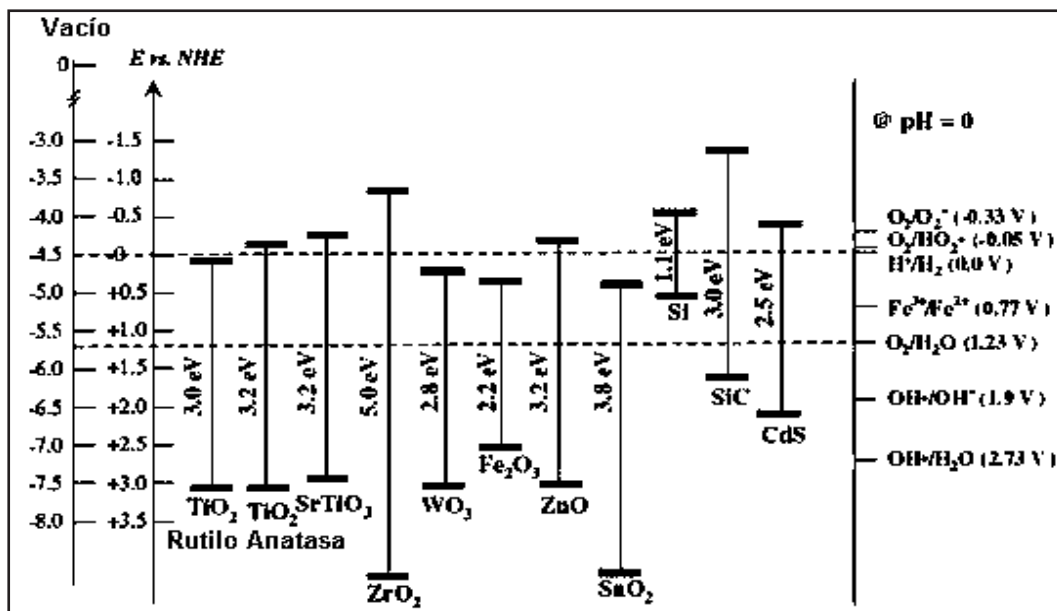


Figura 2.3. Diagrama de los niveles de energía mostrando la BC y la BV de varios semiconductores a lo largo de las posiciones extremas a un pH 0 con potenciales redox seleccionados. Las escalas de energía son referenciadas ambas en contra del nivel de vacío y al electrón normal de hidrógeno (NHE) (Choi, 2006).

Longitudes de onda más cortas que 400 nm son esenciales para la excitación del TiO₂ (Dillert y Col., 1999). Muchos de los semiconductores fotocatalíticos investigados son óxidos metálicos (ej. TiO₂ y ZnO), y calcogenidos (ej., CdS, ZnS, CdSe, ZnSe y CdTe) (Prousek, 1996). La banda gap y las posiciones de la BV y BC de algunos semiconductores comunes además de los potenciales redox estándar de los (O₂/O₂^{•-}) y (•OH/-OH) y la pareja redox son esquemáticamente representados y explicados capítulos más adelante.

2.3 Características y propiedades del dióxido de silicio (SiO₂)

La silica es el óxido más abundante en la tierra, también a pesar de esta abundancia, la silica es predominantemente fabricada por medios sintéticos para su uso en aplicaciones tecnológicas. Las silicas sintéticas tienen una alta área superficial, proveen la mejor adsorción y soporte estructural para la fotocatalisis heterogénea.

Aunque la silica tiene una fórmula química simple (SiO_2), puede existir en una variedad de formas, cada una con sus propias características estructurales, además de propiedades químicas y físicas. En general, la SiO_2 (número de coordinación 4), es un SiO_4 tetraedro (ver Figura 2.4), donde cada átomo de silicio está ligado a cuatro átomos de oxígeno y cada átomo de oxígeno está ligado a dos átomos de silicio (Londeree, 2002).

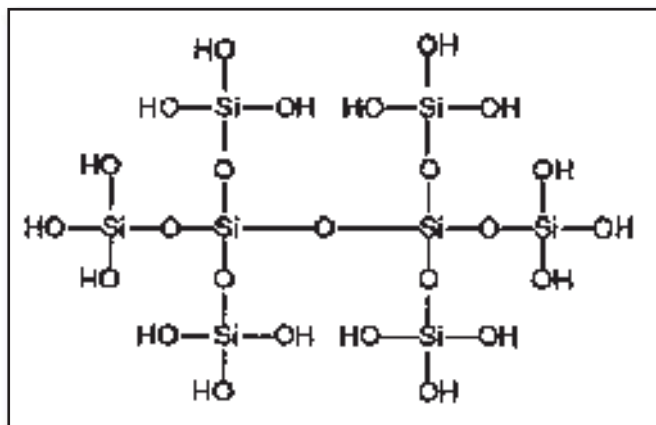


Figura 2.4. Ligaduras de tetraedros de SiO_2 (Londeree, 2002).

2.3.1. Formación y/u origen del SiO_2

La silica existe comúnmente en la naturaleza como arcilla, arena silica o cuarcita. Es el material precursor para la producción de vidrios silicatos y cerámicos. La sílice es uno de los materiales óxidos más abundantes en la corteza de la tierra. Puede existir en forma amorfa (sílice vítrea), o en una variedad de formas cristalinas. Existen comúnmente tres fases cristalinas de la sílice; el cuarzo, tridimita y cristobalita (Askeland, 1998).

2.3.2. Propiedades del SiO_2

La sílice puede tener una densidad de alrededor de $2.65\text{-}2.2\text{ g/cm}^3$, y cuenta con diferentes fases cristalinas. Estas fases cristalinas del vidrio se forman dentro de diferentes temperaturas de transición vítrea (ver Figura 2.5), como por ejemplo, la tridimita se forma calentando el vidrio amorfo hasta una temperatura de

aproximadamente 880°C y sigue bajo esta misma fase dentro de una zona de transición hasta los 1470°C. A partir de 1470°C y hasta los 1727°C se encuentra la zona de transición a la fase cristobalita. Si el material sigue con un ascenso de temperatura y se eleva por encima de los 1727°C, que es el punto de fusión del vidrio y se somete a un proceso relativamente rápido de enfriamiento; se encuentra el cuarzo, que es la fase cristalina del SiO₂ más estable tanto térmica como químicamente (Askeland, 1998).

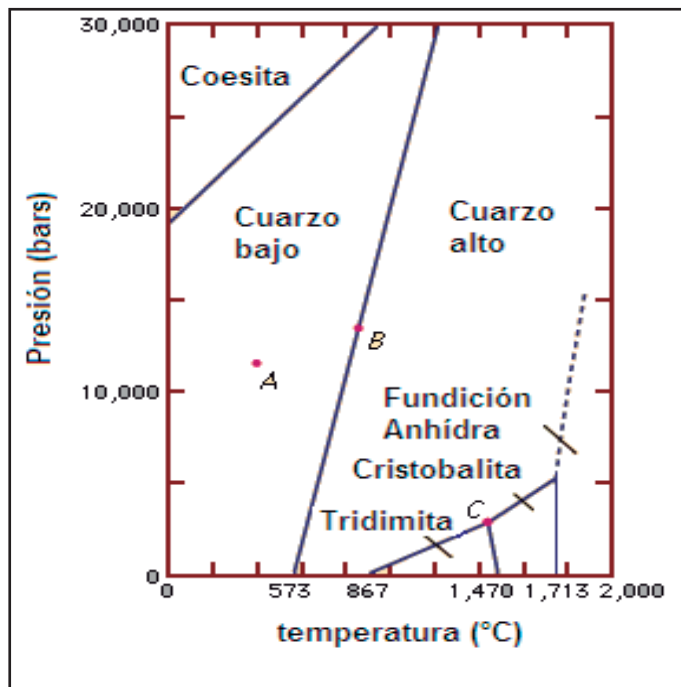


Figura 2.5. Diagrama de fases SiO₂-Na₂O.

2.3.3. Aplicaciones

La sílice puede usarse como precursor para la fabricación de productos cerámicos avanzados, además de productos electrónicos, como tarjetas de circuitos, semiconductores, piezoeléctricos, etc. En el área de materiales refractarios, como aislantes de sistemas ácidos debido a su alto punto de fusión; así como también en vidrios refractarios, arenas, polvos cerámicos entre otras muchas más aplicaciones.

2.4. Características y propiedades del dióxido de titanio (TiO₂)

Los óxidos metálicos son los catalizadores más popularmente usados en tratamiento de agua potable y aire; el TiO₂ y el ZnO han sido los más investigados y son considerados los más eficientes. De estos dos, el TiO₂ ha sido extensamente aplicado como un limpio y armonioso fotocatalizador ambientalmente hablando, debido a varios méritos, tales como sus propiedades ópticas y electrónicas, estabilidad a condiciones extremas (bajo ó alto pH), insolubilidad, resistencia al calor, no tóxico y bajo costo (Choi, 2006). El TiO₂ es también fotoestable comparado con el ZnO, el cual puede someterse a fotocorrosión disminuyendo el tiempo de vida efectivo del catalizador (Okamoto y Col., 1985).

2.4.1. Formación y/o origen del TiO₂

El titanio es el noveno elemento más abundante en la corteza terrestre y tiene lugar en la naturaleza sólo en combinación con otros elementos tales como oxígeno para formar TiO₂ (US Geological Survey, 2002). Naturalmente encontramos formas de dióxido de titanio que son usualmente combinadas con hierro (FeTiO₃ o FeO-TiO₂) y conteniendo otras impurezas. Por lo tanto el TiO₂ (titania) usado como fotocatalizador es fabricado por medios sintéticos.

Generalmente, existen tres fases cristalinas para el fotocatalizador TiO₂: rutilo, anatasa (ver Figura 2.6) y broquita (Fernández y Col., 2007). La fase rutilo es una polimorfa termodinámicamente estable, pero con baja actividad fotocatalítica (Mendoza y Col., 2004). La fase anatasa dentro de las fases cristalinas del TiO₂ es conocida como una de las mejores catalíticamente hablando, debido a que posee una actividad fotocatalítica más alta que una fase rutilo (Linsebigler y Col., 1995). La broquita es una fase de incidencia natural y es relativamente difícil sintetizarla (Neppoliana, 2005).

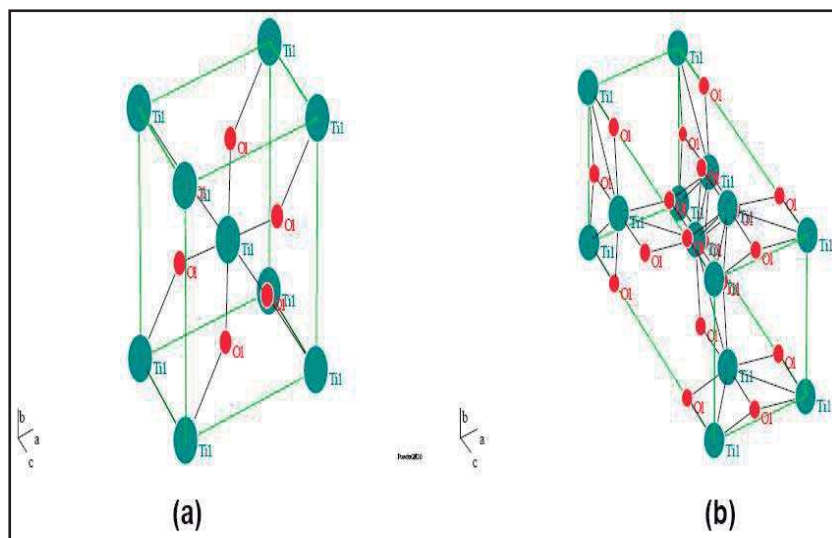


Figura 2.6. Estructuras cristalinas del TiO_2 (a) Rutilo y (b) Anatasa (Londeree, 2002).

El cristal de rutilo simple, ha sido empleado como soporte para estudios dentro del comportamiento de modelos catalíticos producidos por deposición de nanopartículas de metales en la superficie (Bennett y McCavish, 2005).

2.4.2. Propiedades de la titania (TiO_2)

El TiO_2 como un semiconductor fotocatalizador ha atraído la atención gracias a su importancia tecnológica y científica. La titania ha promovido su aplicación en muchos campos, como fotocatalizador para la purificación ambiental, conversión de energía solar, sensores, autolimpieza y distinguidos materiales super-hidrofílicos (Yuan y Col., 2006; Zhu y Col., 2005).

Una de los aspectos más importantes de TiO_2 es su actividad fotocatalítica de degradación de varios contaminantes orgánicos. La actividad fotocatalítica de la titania depende de su fase cristalina, tamaño de partícula, área superficial reactiva y cristalinidad (Yu y Col., 2001; Londeree, 2002; Balasubramanian y Col., 2003).

La morfología del cristal además de otros factores, puede influir en la actividad del catalizador (Kontos y Col., 2005; Fernández y Col., 2007; Cho y Col., 2003). Se sabe que el área superficial del soporte está ligada a la cantidad de catalizador que se

puede fijar, siempre y cuando exista afinidad entre ambos materiales (soporte y especie soportada). Por lo tanto variables como el área superficial, si bien son importantes para aumentar la cantidad de sitios catalíticamente reactivos, pueden existir variables que influyan considerablemente en la actividad del catalizador. Esas variables son: la morfología del cristal, el tamaño del cristal, prevención de las recombinaciones del electrón-hueco, potencial zeta y energía de banda gap (Okamoto y Col., 1985; Palmisano, 1997; Tanaka y Col., 1991).

Entre los catalizadores industriales, el más ampliamente usado en aplicaciones fotocatalíticas es el dióxido de titanio (en una de sus estructuras), ya que presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosa y no es costoso (Fujishima, 1997). Adicionalmente el dióxido de titanio es un sólido semiconductor, por lo que al ser activado por la absorción de la luz acelera el proceso interaccionando con el reactivo a través de la aparición de pares electrón-hueco (e^- y h^+). Así los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible, a la vez que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocupará los huecos; de esta forma el flujo neto de electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado.

2.4.3. Aplicaciones de la titania

El dióxido de titanio ha sido utilizado por muchos años como pigmento de pinturas y recubrimientos ópticos resistentes a rayaduras (Fujishima, 1997). Desde el trabajo pionero para la obtención de H_2 y O_2 , mediante el rompimiento de la molécula de agua utilizando TiO_2 (Fujishima y Honda, 1972), la fotocatalisis usando polvos semiconductores ha recibido mucha atención por su potencial en la utilización de la luz como fuente de energía para la excitación del material, promoviendo la formación de pares electrón-hueco. Particularmente pequeñas partículas semiconductoras de fotocatalizadores de TiO_2 han sido extensamente estudiadas debido a su alta reactividad y estabilidad, y muchos de los trabajos han sido dedicados al estudio de reacciones asociadas con la foto descomposición de H_2O en H_2 y O_2 (Anpo, 1997).

La titania (TiO_2) es capaz de catalizar la foto-oxidación de moléculas orgánicas. La foto-oxidación de la titania puede ser usada para remediar el ambiente, donde

materiales tóxicos a bajas concentraciones son fotocatalíticamente convertidos, en una serie de pasos químicos, para obtener productos en un proceso de oxidación sin daño alguno, tales como CO_2 y H_2O (Fernández y Col., 2005).

El dióxido de titanio (TiO_2) en películas delgadas ha sido utilizado para una variedad de aplicaciones incluyendo purificación de agua, purificación de aire, sensores de gas y celdas solares fotovoltaicas (Lee y Col., 2005). Estas películas delgadas de TiO_2 son sintetizadas por una variedad de métodos como sol-gel, deposición química de vapor (CVD), electrodeposición y electroforesis. La ruta del sol-gel para la síntesis de películas es ventajoso sobre los otros métodos debido a que no se requiere de equipo u otro material especial para su elaboración; además de que las propiedades de la película pueden ser precisamente determinadas por control de los parámetros de preparación como lo son la concentración y naturaleza del precursor, viscosidad, temperatura de inmersión, velocidad de extracción, temperatura y duración del tratamiento de calentamiento (Balasubramanian y Col., 2003).

2.5. Proceso sol-gel

De acuerdo con diferentes autores, un sol es una suspensión o dispersión coloidal de partículas, mientras el término gel se refiere al material semi rígido formado cuando las partículas coloidales se unen juntas en un líquido para formar una red o sistema tridimensional. Los precursores del Sol-Gel consisten de metales o metaloides rodeados por varias ligaduras de las cuales las más ampliamente usadas son los metales alcóxidos. Aluminatos, titanatos, boratos y silicatos son solo algunos de los alcóxidos que pueden ser usados para crear un gel. Un gel que contiene una red de SiO_2 se le da el término de silica gel (Laughlin y Col., 2000).

La síntesis por Sol-Gel a bajas temperaturas de vidrios y materiales cerámicos ha recibido considerable interés tanto científico como tecnológico. Iniciando desde un precursor molecular líquido, es posible producir vía reacciones de hidrólisis-condensación, una gran variedad de inusuales materiales óxidos cerámicos multicatión, variando la composición química y estructura de la cual pueden ser adaptados por el diseño de los precursores moleculares y los parámetros de síntesis. Además la síntesis

de Sol-Gel ofrece oportunidades de producir también polvos finos cerámicos con una alta área superficial y alta pureza; como lo pueden ser películas y recubrimientos con modificaciones químicas y propiedades físicas (Ingo y Col., 2001).

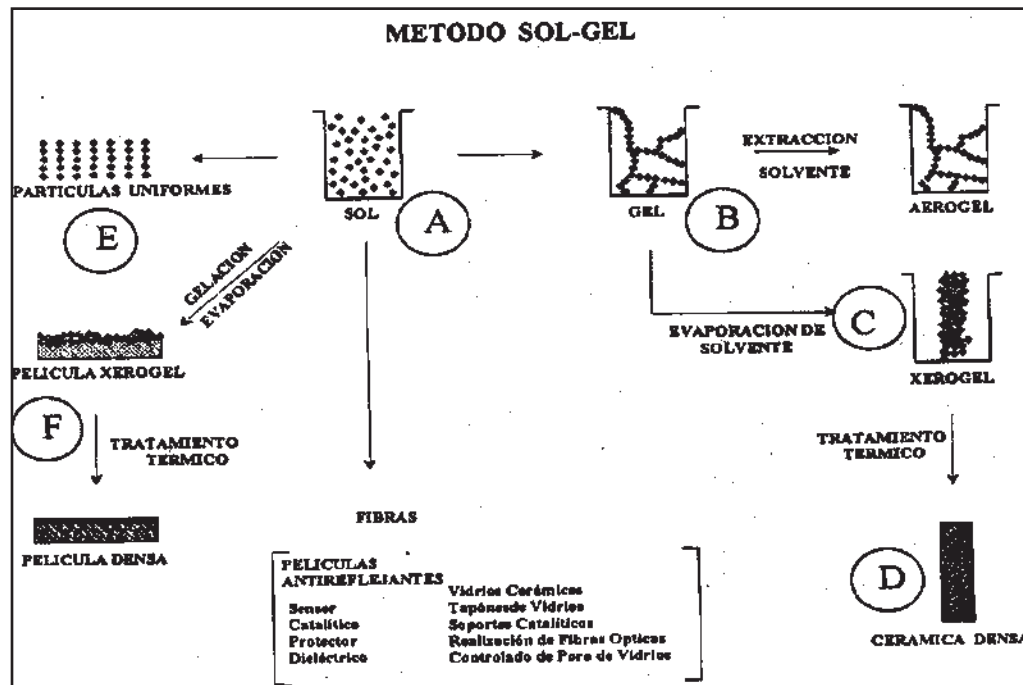


Figura 2.7. Alternativas para la obtención de materiales mediante sol-gel (Galindo, 2003).

El método Sol-Gel, como se ilustra en la Figura 2.7, consiste básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos, que se obtienen a partir de la hidrólisis del alcóxido, alcohol y agua (solución homogénea) llamada sol (A), que es una solución coloidal. El “sol” tiene un diámetro aproximado de 100 Å (Angstroms). En el sol se forman micelas suspendidas en el líquido, las cuales van aumentando de tamaño en función del tiempo y en un sistema de agitación constante, hasta la formación del gel (B), este es un sistema polimérico que tiene una apariencia gelatinosa y cuando se seca a una temperatura de aproximadamente 70°C, se forma un polvo (C) que aún conserva las propiedades de un coloide. Brinker y Col., describen el siguiente procedimiento para desarrollar el método Sol-Gel: primeramente es necesario preparar una solución coloidal en fase líquida, la cual debe de contener iones metálicos disueltos. Surgen reacciones de hidrólisis que forman una solución organometálica o

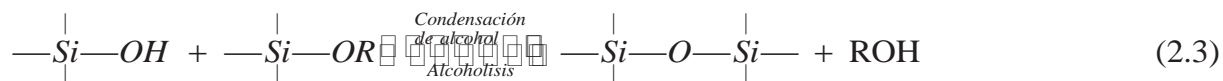
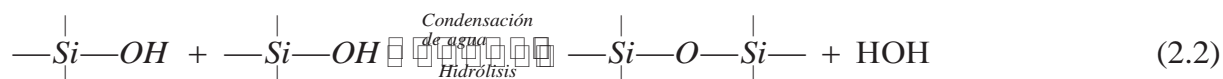
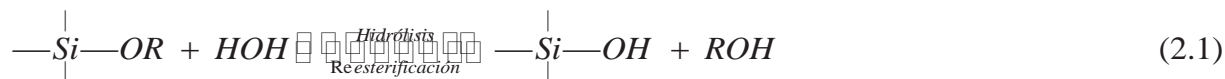
sol, la cual está compuesta por cadenas del tipo poliméricas, con iones metálicos y oxígeno. De la solución se forman partículas de óxido amorfo, las cuales producen una capa superficial de gel rígido. El proceso de gelación inicia con la formación de agregados fraccionados hasta formar por su unión una red tridimensional. Si las dimensiones más pequeñas del gel son más grandes que unos pocos milímetros, el objeto es generalmente llamado monolito. Alternativamente, la gelación puede ser producida por la evaporación rápida del solvente, como ocurre durante la preparación de películas o fibras. El gel es sometido a un proceso de secado y después es calcinado. Las temperaturas de sinterizado son por lo general bajas debido a que algunos polvos pueden ser altamente reactivos a la temperatura. Temperaturas de calcinado más elevadas permiten la producción de vidrios y vidrios cerámicos.

Cuando se dan tratamientos térmicos entre 800 y 1000 °C el xerogel, que es el gel secado a condiciones atmosféricas una vez eliminado el sol residual, cambia sus propiedades texturales (área, porosidad, tamaño de partícula, etc.) y se obtiene una cerámica (D). La formación de partículas uniformes (E), requiere de tiempos prolongados de envejecimiento y de un sistema estable para obtener un monolito.

La inmersión de otro compuesto en el sol durante la reacción de hidrólisis da como producto una película delgada del sólido sintetizado (F), esta película actúa comúnmente como membrana y tiene la capacidad de trabajar en condiciones extremas de acidez y basicidad o a temperaturas mayores de 500 °C (Galindo, 2003). Cuando se dan tratamientos térmicos, la película delgada se vuelve más densa.

2.5.1. Hidrólisis y condensación

Los geles derivados de alcóxidos se forman a través las reacciones de hidrólisis seguidas por las reacciones de condensación (ecuaciones 2.1-2.3). Si se tratara de la síntesis de SiO₂, generalmente hablando la hidrólisis reemplaza el grupo alcóxido con un ion hidrógeno, mientras que la condensación produce ligaduras de siloxanos (Si-O-Si) con los productos de la reacción, siendo estos, agua o alcohol. Como el número de cadenas de siloxanos incrementa, la molécula individual se une para crear una red de silica.



Donde R está referido a C₂H₅ (Pierre, 1998) .

En una solución acuosa con pH≈2.5 las partículas del silicato no están eléctricamente cargadas, no obstante, cuando pH<2.5 la solución es totalmente ácida, y las partículas están cargadas negativamente. La alta concentración relativa de protones cataliza la reacción de hidrólisis.

La condensación bajo condiciones ácidas se hace a través de dos pasos y se ilustra en la Figura 2.8. El primer paso consiste en la protonación del grupo silanol, lo que incrementa el carácter electrofílico de los átomos que rodean al átomo de silicio. Como consecuencia de esto, este silanol protonado se combina con otro, liberando un ión hidrónico (H₃O)⁺. Los átomos de silicio quedan enlazados por un oxígeno que se llama enlace siloxano Si-O-Si (Pierre, 1998).

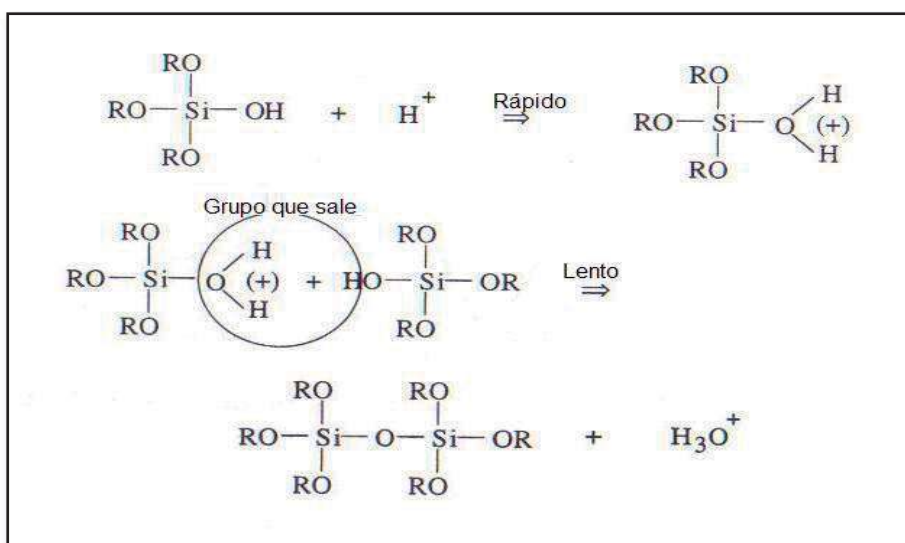


Figura 2.8. Mecanismo de la reacción de hidrólisis de TEOS.

2.5.2. Gelación

Después de las reacciones de condensación, la gelación puede ocurrir (Figura 2.9). La gelación es considerada el crecimiento periódico de partículas coloidales, el cual crece por polimerización o agregación dependiendo de las condiciones. Eventualmente cuando la última partícula se une, la viscosidad de los soles incrementa al punto donde el sol pasa a ser un gel semi-rígido que consiste de una red de poros llenos con líquido (Londeree, 2002).

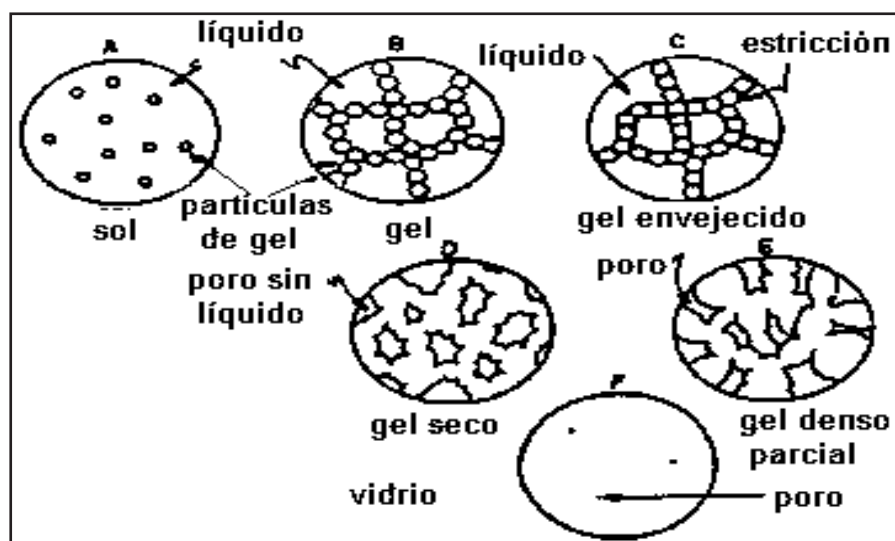


Figura 2.9. Cambios estructurales durante el proceso sol-gel.

2.5.3. Envejecimiento

Ocurre después de la gelación y esto permite que los silanoles se reorienten por sí mismos y reaccionen entre sí para formar ligaduras de una red adicional, esto permite forzar algunas moléculas de líquido para que estas sean las que llenen los poros dentro de la estructura (Bryans y Col., 2000).

2.5.4. Secado

La etapa de secado es crítica, especialmente cuando piezas monolíticas de gel seco son requeridas para la preparación de cúmulos de cristal (Pei y Col., 2004), reportó que el proceso de secado es muy importante para determinar la morfología del

material, además de que es importante para influir en la eliminación del líquido contenido dentro de los poros del material, infiriendo directamente en el tamaño del poro.

De acuerdo con Klotz y Col., la textura del poro puede ser fuertemente modificada por el proceso de secado.

2.5.5. Alcóxidos

La formula general para los alcóxidos es $M(OR)_n$, la cual indica que es una combinación de un catión M con un grupo alcohol ROH. Los alcóxidos son también llamados alcoholatos. La mayoría de los alcoholatos son líquidos o solubles en al menos un solvente orgánico, incluyendo muchas de las veces su correspondiente alcohol (ver Tabla 2.2). Esta es la excepción de algunos alcóxidos, incluyendo en estos el Cu, que son polímeros insolubles, tanto en agua como en solventes orgánicos.

Los alcóxidos son más reactivos cuando hay presencia de humedad, calor o luz. A diferencia de las sales metálicas, las impurezas que estas crean vienen principalmente del grupo orgánico. Los alcóxidos metálicos son miembros de la familia de los compuestos metalorgánicos, los cuales tienen una ligadura orgánica ligada a un átomo de metal o de un metaloide. El ejemplo más estudiado es el silicón tetraetóxido (tetraetóxisilano, o tetra etil orto silicato, TEOS), $Si(OC_2H_5)_4$ (Brinker, 1990).

Los alcóxidos y las sales metálicas tienen similitudes, y también en la complejidad química de las reacciones de hidrólisis y polimerización. Durante la hidrólisis los grupos alcoxi (OR), son reemplazados por ligaduras hidroxilo (OH) o ligaduras oxo (O). Esta reacción es influenciada por varios factores incluyendo en estos, los siguientes:

- ✓ La naturaleza del grupo alcoxi.
- ✓ La naturaleza del solvente.
- ✓ La concentración de cada especie en el solvente.
- ✓ La relación molar de agua a alcóxido $r_w = [H_2O]/[alc]$.

✓ Temperatura.

Tabla 2.2. Nomenclatura de alcóxidos.

Alcohol R(OH)	Ligadura alcoxi al metal M	Alcóxido	Abreviación para OR
Metanol CH ₃ OH		Metóxido	OMe
Etanol C ₂ H ₅ OH		Etóxido	OEt
1, propanol (n-propanol) C ₃ H ₇ OH		1-propóxido (n-propóxido)	OPr ⁱ
2, propanol CH ₃ H ₇ OH (iso-propanol)		2-propóxido (iso-propóxido)	OPr ^s
1, butanol (n-butanol) C ₄ H ₉ OH		1 butóxido (n-butóxido)	OBu ⁿ
2, butanol C ₄ H ₉ OH		2 butóxido (sec-butóxido)	OBu ^s
2, metil-propanol (iso butanol) C ₄ H ₉ OH		2, metil propóxido (iso-butóxido)	OBu ⁱ
2, metil-prop, 2, ol (tertio butanol) C ₄ H ₉ (OH)		Tertio butóxido	OBu ^t

Entre muchos métodos de preparación para TiO₂, la hidrólisis de compuestos de titanio como lo son los alcóxidos de titanio y haloideos han sido extensamente empleados (Zhu y Col., 2005).

2.5.6. Proceso sol-gel vía básica

Si por el contrario nuestras condiciones son básicas, tendremos concentraciones de HO^- , las cuales atacan directamente al Si, como se muestra en la Figura 2.10. El anión OR^- se puede recombinar con un H^+ y formar una molécula de alcohol.

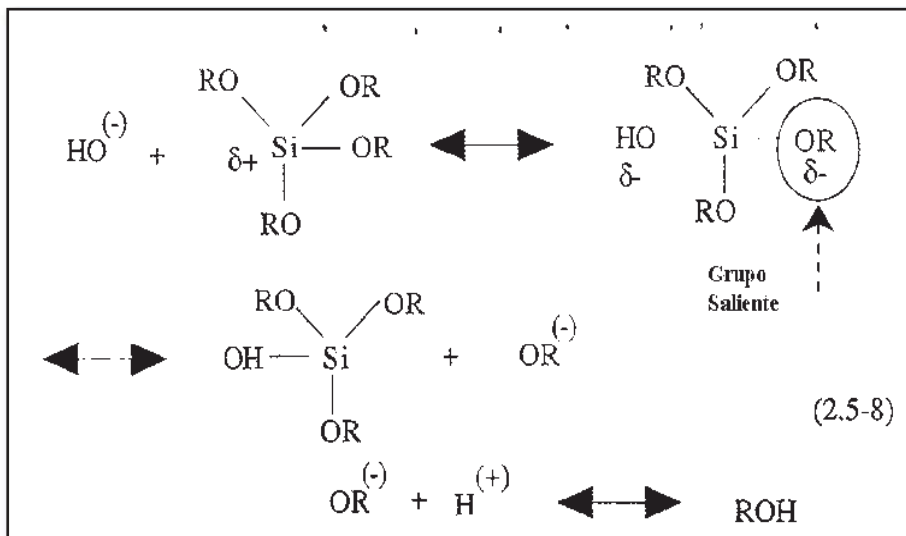


Figura 2.10. Hidrólisis bajo condiciones básicas.

En las reacciones de condensación bajo condiciones básicas, los grupos silanol son deprotonados, y presentan la reacción mostrada en la Figura 2.11.

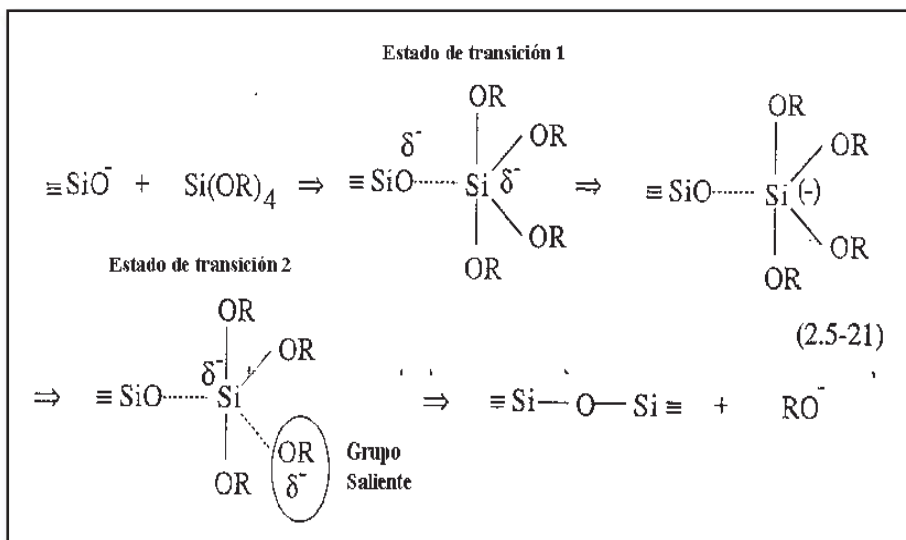


Figura 2.11. Condensación bajo condiciones ácidas.

La razón de condensación no es sólo proporcional a la concentración de HO^- también es mayor que la razón de hidrólisis. Bajo estas condiciones se forman especies de cúmulos diferentes a los formados bajo condiciones ácidas, puesto que el proceso es más rápido, ya que las moléculas de alcohol se evaporan más fácilmente que las de agua.

2.6. Materiales obtenidos mediante el proceso sol-gel

Se puede obtener una amplia gama de materiales mediante el proceso sol-gel, éstas de acuerdo a las necesidades y aplicaciones de las formas que se quieren obtener (monolitos, películas, polvos y fibras). Combinando esto con la composición y la microestructura del material, además de la baja temperatura para llevarse a cabo (Dimitriev y Col., 2008)

Una de las aplicaciones más importantes del proceso sol-gel, es la producción de recubrimientos que pueden exhibir una amplia variedad de propiedades. Por este proceso se pueden recubrir interior y/o exteriormente objetos con formas complejas. La aplicación de los recubrimientos se logra a bajas temperaturas; aunque en muchos de los casos son necesarios tratamientos térmicos con el propósito de densificarlos. Adicionalmente, los recubrimientos aplicados pueden prepararse con estructura

cristalina o amorfa. Es posible encontrar aplicaciones para producir recubrimientos ópticos, protectivos ó porosos.

Los aerogeles a menudo tienen una muy alta área superficial específica, arriba de $800 \text{ m}^2/\text{g}$. Esta propiedad hace a los materiales notables para aislamiento térmico y acústico. Los monolitos aerogeles de SiO_2 , pueden ser muy transparentes y a han sido investigados como aislantes en ventanas pero su costo es elevado cuando son hechos por secado supercrítico. Este costo puede disminuir drásticamente cuando se usan materiales similares hechos con procesos de secado a los cuales se le adiciona un surfactante.

El proceso sol-gel es fácilmente aplicable a la formación de fibras de óxidos, de uno o de varios componentes, policristalinos o vítreos. Las principales técnicas para producir fibras por sol-gel son extrusión y el congelamiento direccional. En todos los casos, la viscosidad y la estructura de la solución inicial sol o gel, son importantes.

Los xerogeles de silica se han utilizado experimentalmente como estructuras de soporte para sistemas químicos a escala molecular. En algunos casos puede llevarse a cabo inclusiones de cúmulos metálicos o semiconductores que prometen nuevas aplicaciones en electrónica, magneto-óptica y óptica no lineal. La nula reactividad de la matriz de SiO_2 es una consideración especial en las anteriores aplicaciones.

Fabricar estructuras de soporte inertes con inclusión de cúmulos metálicos u óxidos metálicos permite obtener sistemas interesantes desde el punto de vista científico y tecnológico. Las fibras cerámicas son flexibles y ligeras; además de que presentan propiedades interesantes desde el punto de vista catalítico. Son inertes usándolas como soportes para catalizadores y no presentan interacción química con la especie soportada, evitando que exista migración de especies activas al lecho del soporte.

2.7. Ventajas del proceso sol-gel

El proceso sol-gel es uno de los métodos de síntesis de mayor auge en los últimos años. Además de ser un proceso que no requiere condiciones especiales para su desarrollo podemos numerar tan solo algunas de las muchas ventajas de este método.

- ✓ Se pueden obtener materiales bajo condiciones ambiente.
- ✓ Se obtienen materiales con alto grado de pureza.
- ✓ Pueden producirse materiales con variedad de características, mediante la manipulación de las relaciones de compuestos y las reacciones de hidrólisis y condensación (Ingo y Col., 2001).

2.8. Materiales soportados

El uso de TiO_2 en polvo implica la necesidad de incorporar una etapa de separación y recuperación del catalizador en el proceso de descontaminación (Kato y Col., 1995), este problema es particularmente crítico en la purificación de gases, debido a que no es práctica la utilización del catalizador en polvo (Yu y Col., 2001). La etapa de separación puede eliminarse utilizando TiO_2 soportado sobre sustratos fijos (Choi y Col., 2006; Yuan y Col., 2006). Si bien este procedimiento trae consigo algunos problemas, sus ventajas son evidentes en el tratamiento de gases y en la aplicación de fotocatalisis asistida por potencial químico. Cuando se diseña un proceso basado en el uso de fotocatalizadores soportados deben considerarse los siguientes aspectos (Candal, 2004):

- ✓ El área superficial expuesta a la solución, que es mucho más baja que en el caso de suspensiones, debe garantizar velocidades razonables.
- ✓ El soporte debe ser indiferente al medio de reacción.
- ✓ Debe conseguirse una muy buena adherencia del TiO_2 al soporte; esta condición es crítica en el caso de la purificación de aguas, porque la abrasión provocada por el agua en circulación es importante.

✓ Como el soporte juega un papel importante tanto en la estabilidad de la microestructura y estructura cristalina del TiO_2 , como en los mecanismos de reacción, debe garantizarse que su interacción con el catalizador sea benéfica, o por lo menos que produzca una disminución mínima de la actividad del catalizador.

✓ La estabilidad de la película de catalizador debe ser adecuada para mantener su actividad, aun después de procesar volúmenes importantes de fluido contaminado; en particular, debe asegurarse que no tengan lugar fenómenos prematuros de envejecimiento y/o envenenamiento del catalizador.

2.8.1 Propiedades fotocatalíticas del sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

Kim y Col., han reportado que el SiO_2 puede retardar la transformación de fases de la titania de anatasa a rutilo y además de modificar la morfología, tamaño de partícula y área superficial del TiO_2 . Recientemente la titania ha sido mezclada con geles porosos de silica para ser usada como adsorbente en tratamientos de purificación de aire (Otsuka y Col., 2008). Los efectos de la adición de SiO_2 al sol precursor de Ti para incrementar la foto actividad han sido reportados, además de que mientras películas mecánicamente fuertes pueden ser obtenidas, la actividad fotocatalítica fue disminuyendo por la presencia de silica en la matriz del cristal, debido a posibles vacancias originadas por los defectos cristalinos (Balasubramanian y Col., 2003).

Ding y Col., demostraron que el tamaño del cristal en las películas obtenidas vía alcóxido en la ruta del sol-gel puede ser controlado, ajustando la cantidad de agua disponible para hidrólisis.

El vidrio es indudablemente el soporte más utilizado para formar películas de TiO_2 . El éxito del recubrimiento se basa en la gran adherencia que se presenta entre el TiO_2 y el vidrio (tanto en el vidrio blando como en el vidrio tipo Pyrex o borosilicato). Esta adherencia se atribuye a la sinterización que ocurre entre las partículas del catalizador y el vidrio durante el tratamiento térmico. Debe notarse que el tratamiento térmico está limitado por la temperatura de ablandamiento del vidrio, que en el caso del vidrio de borosilicato es próxima a los 500 °C; si se utiliza cuarzo, el calentamiento puede llevarse hasta los 1100 °C (Candal y Col., 2004).

2.9. Materiales impurificados

En la búsqueda de un mejor aprovechamiento de la luz solar para la fotocatalisis con TiO_2 , se han seguido diversas estrategias para aumentar la captación de los electrones y disminuir la recombinación de los pares hueco-electrón. Entre las estrategias más importantes, destacan: la optimización de la velocidad de la reacción redox, teniendo en cuenta que la captura de los electrones por los oxidantes suele ser intrínsecamente más lenta que la captura de los huecos por los reductores; por ejemplo por agregado de captadores de electrones (oxígeno y/o peróxido de hidrógeno). La modificación de la estructura superficial y composición del catalizador es otra de las estrategias importantes. Las reacciones fotocatalíticas usando TiO_2 como catalizador no proceden bajo irradiación de luz visible a $\lambda > 450$ nm. Sin embargo, se ha encontrado que la irradiación con luz visible usando dióxido de titanio con iones implantados de metales, como el cromo (Cr) y vanadio (V), permite llevar a cabo varias reacciones fotocatalíticas significativas, debido a que presentan mayor actividad fotocatalítica que la del TiO_2 solo (Anpo, 2000), debido a que los iones son capaces de transferir carga al semiconductor (Candal y Col., 2004).

Investigaciones dentro de las reacciones fotocatalíticas con adición de metales semiconductores han mostrado que la reactividad de esos fotocatalizadores semiconductores fue marcadamente incrementada por la adición de pequeñas cantidades de metales, tales como el platino (Pt). Estas cantidades pequeñas añadidas explicadas por la fácil transferencia de electrones, los cuales son generadas en el semiconductor por irradiación UV a las partículas de metal cargado, resultando en un decremento en la recombinación del electrón-hueco (Anpo, 1997). La actividad catalítica del platino (Pt) es bien conocida, debida a su alto potencial de absorción de gases en reacciones de hidrogenación, por mencionar alguna. Pero su rol catalítico en reacciones fotocatalíticas usando Pt/ TiO_2 ha sido poco investigada (Choi y Col., 2006). Se ha informado el uso de Pt- TiO_2 en fotocatalisis, e incluso el mejoramiento de las propiedades fotocatalíticas de TiO_2 , por dopado con platino. Básicamente, la presencia de islas de platino en contacto con las partículas de TiO_2 tiene varios efectos; por un lado, en casos favorables, disminuye el ancho de la banda prohibida, lo que permite un

mejor aprovechamiento de la luz visible; es decir, presenta actividad catalítica a condiciones ambientales. Además, la interacción metal/semiconductor permite la transferencia de los portadores mayoritarios (electrones) del TiO_2 al Pt; esta transferencia equilibra los niveles de Fermi, incrementa la acidez de la superficie del TiO_2 (el pH_0 baja y estabiliza la formación de vacancias durante el tratamiento térmico (deshidroxilación) de materiales sintetizados por Sol-Gel.

La formación de vacancias trae consigo la incorporación de agentes no deseados y que pueden modificar la estructura del cristal. La disminución de la energía generada (E_g) y la estabilización de vacancias están vinculadas. Finalmente, el platino puede modificar la proporción de las fases (anatasa, rutilo, broquita) obtenidas después del tratamiento térmico, favoreciendo la formación de rutilo. Posiblemente, al aumentar la deshidroxilación se produce la transformación de anatasa en rutilo; también es posible que centros de PtO_2 con estructura de rutilo, favorezcan la nucleación y crecimiento del rutilo (Candal y Col., 2004).

2.10. Procesos de oxidación avanzados (POA's)

Los procesos de oxidación avanzados son una tecnología que degrada sistemáticamente los compuestos presentes en el agua, oxidándolos y reduciéndolos, llegando en algunos casos incluso a la mineralización total, es decir la obtención de CO_2 , agua y ácidos minerales, dependiendo del tiempo de contacto y algunas otras variables como se indica a continuación (Ecs. 2.4 y 2.5), mediante la formación de radicales hidroxilo (OH°) altamente reactivos, ya que presentan un elevado potencial de oxidación ($E^0 = 2.8 V$) (Garcés y Col., 2004; Choi y Col., 2006; Thiruvengkatachari y Col., 2008; Anpo, 2000), característica que los hace muy efectivos para la oxidación de compuestos orgánicos.



La oxidación avanzada, es una buena alternativa a emplear en algunos procesos específicos, y en muchos casos es previo a un tratamiento biológico, para aumentar su

biodegradabilidad y disminuir su toxicidad, cuando sus componentes afectan negativamente a los microorganismos que degradarán la materia orgánica (Tusnelda y Col., 2005; Hincapie y Col., 2005; Andreozzi y Col., 1999). Como la destrucción total de los contaminantes no es siempre requerida, los POAs son especialmente usados en dos casos: (a) como un pre-tratamiento para transformar contaminantes refractarios, los cuales son contaminantes que presentan una degradación muy lenta y que tienden a resistir los tratamientos convencionales (surfactantes, fenoles, pesticidas), en compuestos más biodegradables. (b) como un post-tratamiento, para suavizar aguas antes de su descarga a los cuerpos receptores. La principal idea de la combinación es el uso de tecnologías más caras solo en el primer o último paso del tratamiento para reducir costos (Litter, 2005).

La oxidación avanzada dispone de una amplia gama de procesos que utilizan diferentes oxidantes energéticos como peróxido de hidrógeno, ozono, hipoclorito, radiación ultra violeta o la combinación de dos o más de estos reactivos, para la degradación de aguas residuales (Hincapie y Col., 2005). Esta tecnología permite destruir compuestos orgánicos persistentes que están contenidos en residuos industriales líquidos (Fernández y Col., 2005). En algunos casos, la oxidación avanzada tiene ventajas en la velocidad de degradación y en el tamaño de las instalaciones necesarias para el tratamiento, incidiendo esto último en una menor inversión. Otra ventaja de estos sistemas es la nula o escasa generación de lodos como resultado del tratamiento, lo que elimina un problema para su disposición final (Bayarri y Col., 2005).

La Figura 2.12 muestra la demanda química de oxígeno de las diferentes técnicas de oxidación para el tratamiento de aguas. Se puede observar que los POA's son sustentablemente más óptimos debido a su bajo consumo de oxígeno.

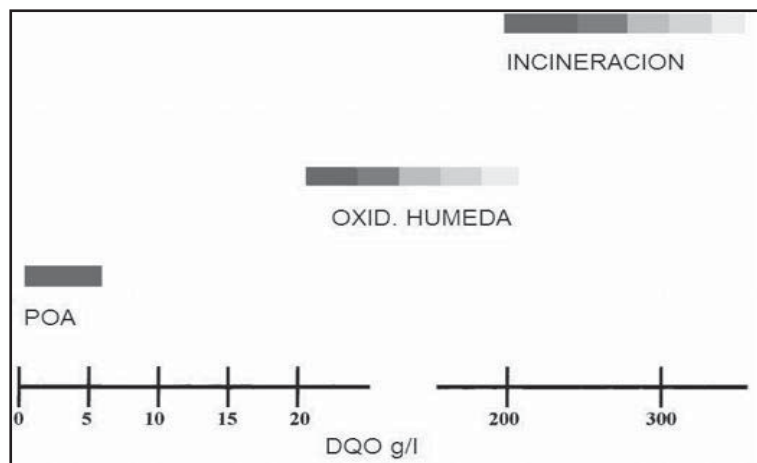


Figura 2.12. Sustentabilidad de las tecnologías para tratamientos de agua de acuerdo a los contenidos de demanda química de oxígeno (DQO) (Andreozzi y Col., 1999).

2.11. Fundamentos de la oxidación avanzada

Para producir cambios foto-químicos en una molécula, la irradiación de luz rango UV-visible debe ocurrir dentro del sistema. El espectro visible cubre onda entre 400 y 800 nm. El rango UV está usualmente dividido dentro de regiones; UV-A (también llamada luz UV-cercana, luz de onda larga ó luz UV-C (luz UV de onda corta) y VUV (luz ultravioleta de vacío). Como se muestra en la

Tabla 2.3, la radiación solar puede ser usada para algunas aplicaciones, pero debe ser tomado en consideración que sólo 3–5% de luz UV está presente en el espectro solar.

Tabla 2.3. Regiones del espectro electromagnético UV-Vis y sus aplicaciones en procesos foto-químicos de oxidación avanzada para tratamiento de agua (Litter, 2005).

Espectro	λ (nm)	Energía (kJmol^{-1})	Usos
UV-A*	315–400 (365)**	380–299 327	Casi todos los POAs foto-químicos
UV-B	280–315	427–380	Algunos POAs
UV-C*	190–280 (254, 185)	629–427 (471, 646)	Desinfección y esterilización, H_2O_2
VUV*	< 190 nm (172)**	> 629 695	Algunas aplicaciones

*Usado en aplicaciones ambientales **La longitud de onda más usada

2.12. Fotocatálisis

Desde que la descomposición de agua foto inducida sobre electrodos de TiO_2 fue descubierta (Fujishima y Honda, 1972), los fotocatalizadores basados en semiconductores han atraído gran interés. Uno en particular ha sido en aplicaciones sobre las cuales las moléculas orgánicas son fotodegradadas en agua o purificaciones de aire (Asahi y Col., 2001). La fotocatálisis con dióxido de titanio es un proceso promovido por energía UV, capaz de excitar a este semiconductor (catalizador) al grado de hacer que se comporte como un material conductor, en la superficie del cual se desarrollan reacciones de oxido-reducción, las cuales generan radicales libres muy reactivos (OH° , O_2° , HO_2°) (García y Col., 2006); mismos que reaccionan con las especies a su alrededor, rompiendo enlaces moleculares y reduciendo u oxidando las

moléculas hasta convertirlas en compuestos menos complejos, destruyen las bacterias e impiden su recuperación al causar daño celular irreversible (Arriaga y Col., 2003; Gelover y Col., 2004; Fujishima, 1997).

Los radicales hidroxilo son especies extraordinariamente reactivos; los cuales atacan a la mayor parte de de moléculas orgánicas con constantes de velocidad en el orden de $10^6-10^9\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$. También se caracterizan por una pequeña selectividad de ataque, lo cual es un excelente atributo para un oxidante utilizado en tratamientos de aguas residuales y para resolver problemas de contaminación; debido principalmente a la amplia gama de mezcla de compuestos que se pueden encontrar en el sistema a tratar (Andreozzi y Col., 1999). Las cinéticas parecen ser de primer orden con respecto la concentración del radical hidroxilo y del contaminante. Las constantes cinéticas están en el rango de $10^8-10^{10}\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, mientras que la concentración del radical incluso en estado estacionario, en estos procesos está entre 10^{-10} y 10^{-12} M. Por lo tanto la constante para reacciones de pseudo primer orden esta en el rango de $1-10^{-4}\text{s}^{-1}$ (Esplugas y Col., 2002).

2.12.1. Fundamentos de los procesos fotocatalíticos

La materia puede interactuar con la luz en un amplio rango de longitudes de onda y con diversos cambios en la estructura de las moléculas. Las radiaciones cerca al espectro visible o ultravioleta (240-700nm) interactúan con los electrones de una molécula creando reacciones del tipo redox; las cuales son las más importantes desde el punto de vista ambiental para la degradación de compuestos orgánicos.

La interacción de la luz con materia se da a escala molecular, donde ésta interactúa con un fotón entregado por la luz (ec. 2.22), excitándose. A representa el estado fundamental de la molécula, $h\nu$ es el fotón absorbido y A^0 la molécula en estado excitado (Garcés y Col., 2004).



Como se ha mencionado anteriormente, en los procesos de oxidación avanzada tradicionales se cree que el radical OH^\bullet es la principal especie oxidante, responsable de la degradación de la mayoría de los compuestos orgánicos estudiados; en el caso del empleo del TiO_2 el proceso de degradación mediante transferencia electromagnética ha sido de mucho interés por los huecos (h^+) producidos en la banda de valencia del semiconductor.

Las reacciones fotocatalíticas son clasificadas en dos categorías: reacciones “cuesta-abajo” y “cuesta-arriba”. Por ejemplo la foto-oxidación de compuestos orgánicos usando moléculas de oxígeno se lleva a cabo generalmente en una reacción de “cuesta-abajo”. La reacción procede irreversiblemente. En esta reacción un fotocatalizador trabaja como un disparador para producir O_2^- , HO_2 , OH^- y H^+ como especies activas para la oxidación en la etapa inicial. Este tipo de reacción es considerada como una reacción foto-inducida (ver Figura 2.13) y ha sido extensamente estudiada usando catalizador de dióxido de titanio. Por otro lado, la división de agua en H_2 y O_2 es acompañada por un largamente positivo cambio en la energía libre de Gibbs ($\Delta G^\circ = 237 \text{ KJ/mol}$), es decir, necesitará de una gran cantidad de energía para poder ser iniciada por poseer carácter endotérmico; y es denominada como una reacción “cuesta-arriba”. En esta reacción el fotón energético es convertido en energía química (ver Figura 2.13), como se ha visto en la fotosíntesis realizada por las plantas verdes. Es por eso que este proceso es llamado fotosíntesis química (Kudo, 2003).

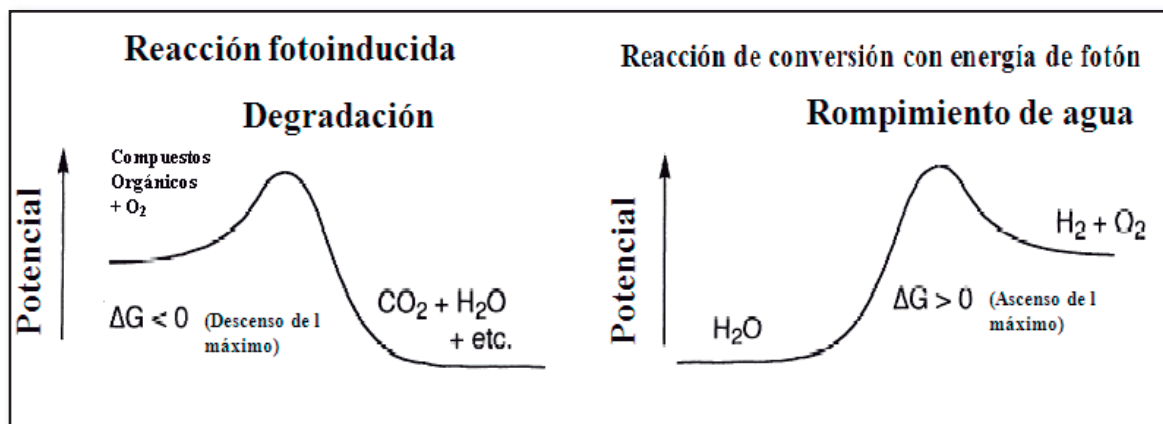


Figura 2.13. Tipos de reacciones fotocatalíticas (Kudo, 2003).

La fotocatalisis heterogénea está definida por Palmisano y Col., como un proceso catalítico durante el cual uno o más pasos de reacción ocurren por medio de los pares de electrones-huecos fotogenerados en la superficie de los materiales semiconductores iluminados por luz de energía apropiada. Esta amplia definición implica que ambos; la luz y el catalizador son necesarios en más de un medio homogéneo para inducir las conversiones químicas.

El mecanismo básico de la fotocatalisis heterogénea ha sido investigado por diferentes grupos de investigadores, (Hoffmann y Col., 1995; Fujishima, 1997; Anpo, 1997), y puede ser representado por el modelo de la banda gap de la Figura 2.2. En un sistema fotocatalítico heterogéneo, las transformaciones moleculares foto-inducidas ó las reacciones toman lugar en la superficie del catalizador. Dependiendo sobre donde ocurre la excitación inicial, la fotocatalisis puede ser generalmente dividida en dos clases de procesos. Cuando la foto-excitación inicial ocurre en una molécula del adsorbato la cual interactúa con el fondo del sustrato catalizador, el proceso está referido como una foto-reacción catalizada. Cuando la excitación toma lugar en el sustrato catalizador y el catalizador foto-excitado, entonces transfiere un electrón o energía dentro de un estado de campo de la molécula, el proceso es referido como una reacción sensitizada (Linsebigler y Col., 1995).

La banda de electrones de conducción (e^-) y los huecos de banda de valencia (h^+) se generan cuando una fuente de energía de luz más grande que su banda gap irradia al catalizador de TiO_2 . La fotogeneración de electrones puede reducir el sustrato orgánico o reaccionar con los electrones aceptores tal como el O_2 absorbido en la superficie del TiO_2 o disuelto en agua, reduciéndolo a un anión radical superóxido $O_2^{\bullet-}$ (Thompson, 2005).

En medio de todos los fotocatalizadores, el TiO_2 es por lejos el más ampliamente estudiado principalmente por su estabilidad química, no toxicidad y apropiadamente posicionado en los márgenes de la banda de valencia (BV) y de la banda de conducción (BC) (Fu y Col., 1996). Particularmente dos fases cristalinas del TiO_2 han sido utilizadas como un fotocatalizador; la fase rutilo y la fase anatasa.

En la Tabla 2.4 se puede observar que después del flúor el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) es el energético más oxidante.

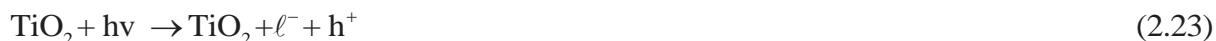
Otras foto-oxidantes que no sean los radicales OH pueden contribuir a la oxidación fotocatalítica con TiO_2 de algunos metales pesados. Algunos investigadores (Choi y Col., 2006), han reportado la oxidación de arsenito (As(III)) a arsenato (As(V)) en solución acuosa con TiO_2 en suspensión. La pre oxidación de As(III) a As(V) es recomendado en el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico, donde As(V) es menos tóxico y más fácil de remover con el uso de adsorbentes.

Tabla 2.4. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes (Litter, 2005; Caballero, 2003).

Especie	E_0 (V, 25°C)
Flúor	3.03
Radical Hidroxilo	2.8
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.7
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

2.12.2. Mecanismo de reacción en la fotocatalisis

Para el caso del TiO_2 , sometido a radiación con una longitud de onda inferior de 400 nm, se genera un exceso de electrones en la banda de conducción y huecos positivos h^+ en la banda de valencia (ec. 2.23) (Garcés y Col., 2004).



En la superficie del TiO_2 , los huecos reaccionan tanto con H_2O absorbida (ec. 2.24) como con grupos OH^- (ec. 2.25) para formar radicales hidroxilo (OH°).



Por su parte, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido (ec. 2.26) y peróxido de hidrógeno (ec. 2.27).



Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno generan más radicales hidroxilos mediante las siguientes reacciones (Peñuelas y Col., 2005):



2.12.3. Parámetros que influyen en el proceso de fotocatalisis con TiO_2

Existen varios parámetros que influyen cualitativa y cuantitativamente en el proceso de oxidoreducción fotocatalítico. A continuación se presentan los más importantes (Garcés y Col., 2004; Caballero y Col., 2003).

2.12.3.1 Longitud de onda e intensidad de la luz

El dióxido de titanio absorbe en longitudes de onda inferiores a 400 nm, con una absorbancia máxima aproximadamente a 340 nm, que corresponden al espectro

ultravioleta. Cualquier radiación de estas características tendrá la capacidad de generar en el semiconductor, pares electrón-hueco. La distancia de penetración de los fotones dentro de la partícula de TiO_2 es más corta cuanto menor es la longitud de onda, ya que son absorbidos por las moléculas del semiconductor con más fuerza. La gran mayoría de los estudios citados en la literatura han sido llevados entre longitudes de onda de 320-380 nm (Thiruvengkatachari y Col., 2008).

Debido a esto, la utilización de longitudes de onda más corta (UVC), generan pares electrón-hueco más cerca de la superficie, siendo menor el tiempo empleado para la migración de estos pares electrón-hueco hasta la superficie de la partícula y por lo tanto, menores las posibilidades para que ocurra la recombinación de los mismos antes de que se produzca en la superficie de la partícula las reacciones con las especies químicas presentes en el medio. En conclusión, el aprovechamiento de la energía absorbida es mayor cuanto menor es la longitud de onda empleada (Garcés y Col., 2004).

La Figura 2.14 muestra esquemáticamente la influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de reacción. El cambio de un orden parcial de 1 a 0,5 significa que la recombinación de los electrones de la banda de valencia (BV) y los huecos de banda de conducción (BC) comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio a un orden cero indica que el sustrato no puede generar más pares aun cuando aumente la intensidad de la radiación. De acuerdo con Kim y Hong, esto hace que dos regímenes puedan ser definidos con respecto a la intensidad de la luz sobre la velocidad de eliminación:

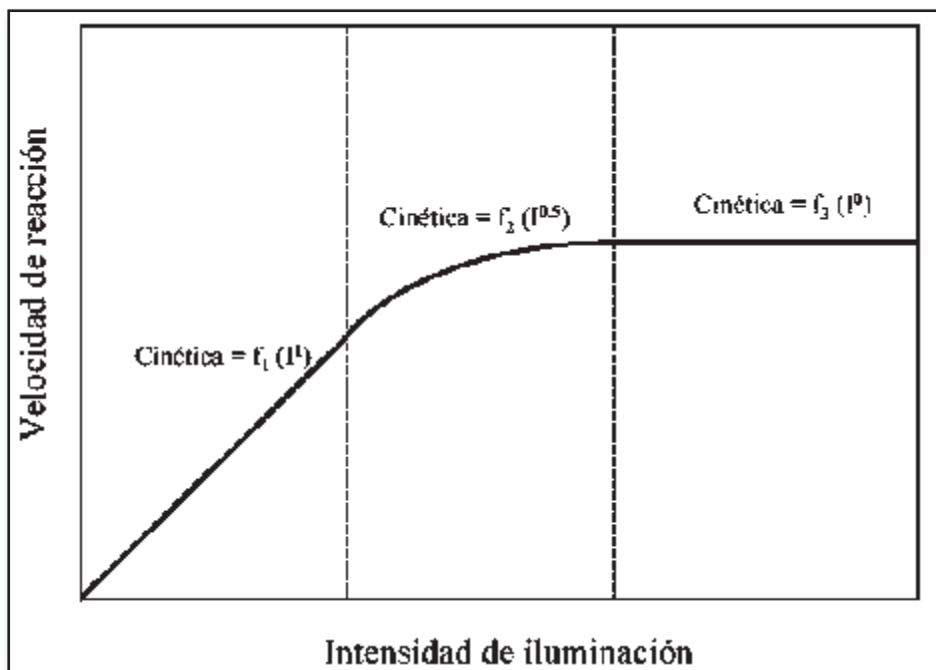


Figura 2.14. Velocidades de reacción en función de la intensidad de iluminación (Caballero, 2003).

1. Un régimen de primer orden en el cual el par electrón-hueco son consumidos más rápidamente por reacciones químicas que por recombinación, esto es a baja intensidad y alta concentración del componente orgánico.

2. Un régimen de medio orden en el cual la recombinación es el proceso más dominante, esto a alta intensidad y baja concentración de compuestos orgánicos reactivos.

Incluso a altas intensidades, la velocidad de eliminación llega a ser independiente de la intensidad y la velocidad de reacción llega a ser limitada por la transferencia de masa (Ohko y Col., 1999; Sun y Col., 2000).

2.12.3.2. Catalizador

En general, son características ventajosas para un fotocatalizador una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma definida de las partículas y una gran cantidad de porosidad interna. Normalmente se emplean polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos. La anatasa parece ser la fase cristalina

con mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido, entre otras razones, a la mayor capacidad de fotoadsorción de la anatasa por oxígeno molecular y sus formas ionizadas y a su baja rapidez relativa de recombinación de pares hueco-electrón. Las partículas están formadas por cristales que, en general, presentan una amplia variedad de defectos que determinan de manera importante su reactividad química. Con el fin de aumentar su eficiencia fotocatalítica, el TiO_2 ha sido dopado con diversos iones metálicos, y también se ha intentado sensibilizar el catalizador a longitudes de onda mayores (luz visible), empleando tintes o colorantes tanto orgánicos como organometálicos.

Si en el medio reactivo se cuenta con una gran cantidad del catalizador, mayor será en principio la eficiencia obtenida, debido al incremento de sitios activos. El efecto de la turbidez ocasionada por el incremento de partículas también aumenta, dificultando la difusión de la luz ultravioleta. Es por esto la necesidad de soportar el dióxido de titanio.

El dióxido de titanio producido por Degussa bajo el nombre comercial de P25, es el catalizador no soportado más empleado ya que hasta ahora ha mostrado una mayor efectividad. Sin embargo, posee un área superficial específica baja ($50 \text{ m}^2/\text{g}$), las dimensiones de partícula no son uniformes y cerca del 30% de su estructura cristalina es rutilo (Tian y Col., 2008).

2.12.3.3. Efecto del oxígeno

La presencia de oxígeno es esencial para que se produzca una oxidación efectiva, ya que actúa como aceptor de los electrones liberados en la fotoexcitación, evitando la recombinación del par hueco-electrón.

El oxígeno actúa como oxidante y se ha comprobado que cuando desaparece el oxígeno disuelto en el agua y no existe ninguna otra especie oxidante, el proceso fotocatalítico, se detiene totalmente.

2.12.3.4. Temperatura y pH

Normalmente, el proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido (pH 3-5) (Garcés y Col., 2004). El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador.

La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de un fotón.

La variación de la temperatura no afecta significativamente la velocidad de las reacciones fotocatalíticas. Aparentemente el pH no afecta notablemente este tratamiento ya que se han obtenido buenos resultados empleando TiO_2 a diferentes rangos de pH, pero también se ha comprobado que éste afecta el tamaño de las partículas, la carga superficial y las posiciones de los máximos y mínimos de las bandas del TiO_2 debido a su carácter anfotérico.

2.12.3.5. Concentración inicial del contaminante

La velocidad de reacción varía proporcionalmente a la fracción de superficie cubierta por el sustrato. Una de las ecuaciones más sencillas y usadas para describir la cinética del proceso fotocatalítico es la de Langmuir-Hinshelwood:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{\text{inicial}} = \frac{-kKC}{(1+KC)} \quad (2.31)$$

Esta ecuación modela originalmente un mecanismo de reacción en el que participan un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta. La ecuación (2.31) es una función implícita de la concentración y representa una transición gradual desde un comportamiento de primer orden a otro de orden cero al aumentar la concentración C (ver Figura 2.14). Los factores discutidos anteriormente (pH, temperatura, el catalizador, la intensidad de radiación, etc.) influyen sobre los valores

de k y K . Estos parámetros son también muy sensibles a la naturaleza del contaminante.

La reacción puede hacerse más compleja debido a la existencia de uno o varios compuestos intermediarios cinéticamente importantes. La ley cinética debe tomar en cuenta este hecho, que provoca una disminución en la velocidad el proceso de desaparición del reactivo de acuerdo con la ecuación 2.32, donde la del denominador corresponde a todos los compuestos intermediarios que aparezcan en el proceso.

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = \frac{-kKC}{(1 + KC + \sum K_i C_i)} \quad (2.32)$$

2.12.3.6 Calidad del agua a tratar

La presencia de turbidez, sólidos en suspensión y materia orgánica e inorgánica en el agua a tratar pueden restar eficiencia a la oxidación fotocatalítica con TiO_2 . La turbidez interfiere en la intensidad de la luz que puede llegar a la superficie del catalizador.

2.12.4. Ventajas de la fotocatalisis

De acuerdo con Garcés y Col., la fotocatalisis con TiO_2 , puede ofrecer ciertas ventajas:

✓ Es el único método que realmente destruye sustancias tóxicas hasta compuestos totalmente inocuos. En el caso de sustancias orgánicas, los subproductos que se obtienen son agua, CO_2 y simples ácidos inorgánicos.

✓ El proceso es capaz de destruir prácticamente cualquier tipo de sustancia orgánica, incluidas mezclas complejas. En este sentido, es capaz de descomponer incluso sustancias difíciles o peligrosamente tratables por otros métodos, como es el caso de dioxinas, bifenilos policlorados (PCBs), disolventes, pesticidas, colorantes, entre otras.

✓ Las sustancias contaminantes son eliminadas en un único proceso, sin necesidad de ser extraídas previamente del medio en que se encuentran disueltas.

✓ El aporte de energía necesario es muy pequeño, pues el proceso tiene lugar a temperaturas que oscilan entre 30 y 80° C, sin que su variación apenas si le afecte. Esta energía procede, además, de una fuente limpia y abundante como el sol.

✓ Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.

✓ En muchos casos, consumen mucho menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).

Capítulo III. Metodología

3.1. Materiales

El material empleado para la síntesis de la matriz de SiO₂ y la obtención del catalizador de TiO₂, se encuentra enlistado en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Material empleado durante la síntesis de SiO₂ y TiO₂.

Material	Características
Vasos de precipitado	50, 100, 150 mL
Pipetas graduadas	1, 5, 10 mL
Piseta	150 mL
Jeringa desechable	3,5 y 10 mL
Termómetro	0-200°C
Cápsulas de porcelana	10 mL
Agitador magnético	1 cm
Recipientes de síntesis	5 mL
Soporte universal	
Pinzas tres dedos	
Matraz Erlenmeyer	25 mL
Matraz de tres cuellos	
Condensador	
Manguera de látex	¼"

3.2. Equipo

✓ Parrilla de calentamiento con agitación magnética, de la marca IKA®, modelo C-MAG HS7.

✓ Estufa programable de la marca Isotemp Vaccum Oven, modelo 282 A, con sistema de vacío.

✓ Mufla de calcinación de la marca Jelrus de dos etapas, Temp-Master M.

✓ Baño ultrasónico de la marca Branson, modelo 2510.

Tabla 3.2. Reactivos utilizados en la síntesis de materiales de SiO₂ y TiO₂.

Reactivo	Características	Proveedor
Alcohol etílico (C ₂ H ₅ OH)	99.6% pureza	J.T. Baker
TEOS (C ₈ H ₂₀ O ₄ Si)	98% pureza	Aldrich
Acido nítrico (HNO ₃)	65.8% pureza	J.T. Baker
Agua desionizada	--	--
Alcohol isopropílico	98%	J.T. Baker
Butóxido de titanio	97%	Aldrich
Ácido sulfúrico	98%	J.T. Baker
Dietanolamina		Aldrich
Metanol	99%	J.T. Baker

3.3. Desarrollo experimental

3.3.1. Síntesis de las matrices de SiO₂

Para la obtención de la sílice, se pueden distinguir dos principales rutas de síntesis mediante el proceso Sol-Gel (Pierre, 1998). En la ruta polimérica la unidad elemental que se emplea es un precursor molecular, usualmente un compuesto órgano-metálico de tipo alcóxido M(OR)_n. En la ruta coloidal, la unidad elemental son nanopartículas de sólidos dispersos como un sol estable en un líquido. La estabilidad del sol está relacionada a la electrostática y las interacciones estéricas repulsivas (Klotz y Col., 1999).

Para la obtención de los monolitos de silica fue usado el método sol-gel, a una relación de agua/etanol/TEOS de 16/4/1 (Klein, 1985) como se describe a continuación:

1. En un vaso de precipitados se adicionó alcohol etílico, este se llevó a la parrilla de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 60°C, manteniendo agitación magnética constante de 1200 RPM.

2. Una vez alcanzada la temperatura de 60°C, se agregó el Tetra etil ortosilicato (TEOS). La solución formada se mantuvo bajo las mismas condiciones por un espacio de 15 minutos.

3. Posteriormente, se añadió una solución de hidrólisis que contenía agua desionizada y ácido nítrico a relación molar de 3.33:0.004 respectivamente, y se mantuvo constante a 60°C y 1200 RPM por un lapso de una hora.

4. Alcanzado el tiempo de agitación, la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente, sin velocidad de control.

5. Se tomaron alícuotas de 2.5 mL de la solución, las cuales fueron depositadas en recipientes de plástico (3 cm de diámetro y 2.5 cm de altura), los cuales fueron perforados de las tapas para permitir la evaporación lenta de los productos de las reacciones de hidrólisis y condensación.

6. Los frascos con el sol fueron colocados en interior de una caja de acrílico ventilada para evitar así deposiciones de polvos o contaminantes. Las muestras permanecieron dentro de la caja a condiciones de temperatura y presión ambiente hasta llegar al punto de gelado, y posteriormente la evaporación del solvente y formación de los monolitos. El tiempo transcurrido para alcanzar la gelación y formación de los monolitos fue de aproximadamente 20 días.

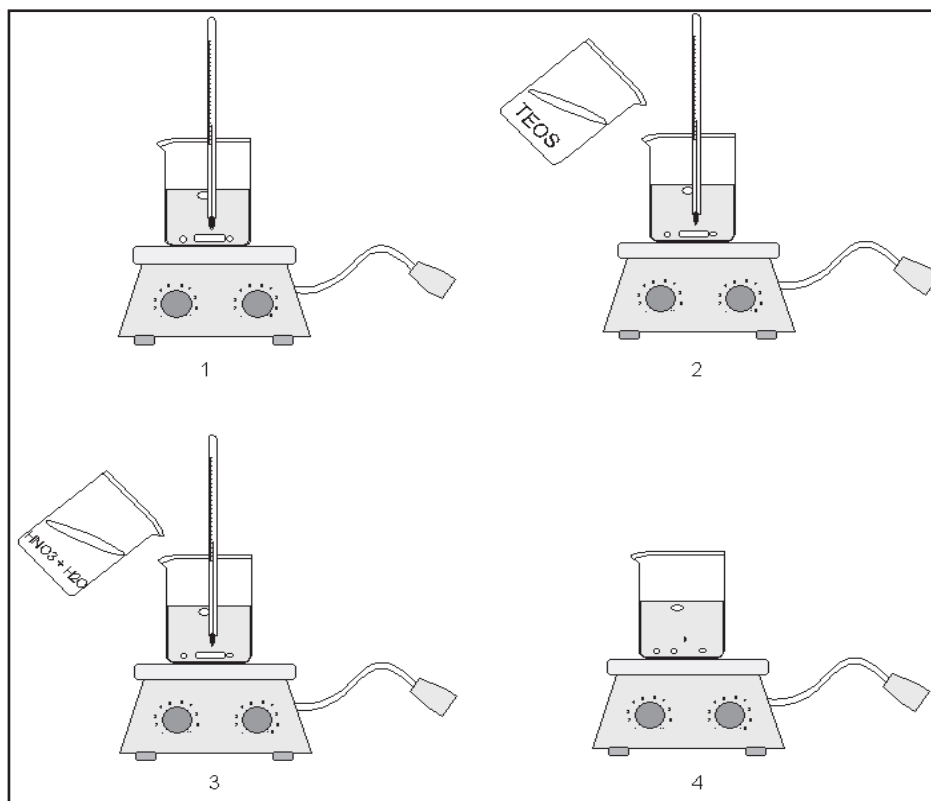


Figura 3.1. Esquema gráfico de la obtención de monolitos de SiO_2 .

3.3.2. Secado de monolitos de SiO_2

Las muestras obtenidas fueron secadas de temperatura ambiente hasta 100°C durante 14 horas para eliminar mediante evaporación los solventes remanentes o sin reaccionar. Zarzycki reportó que la geometría y tamaño de poro del monolito están altamente influenciados por el proceso de secado. El proceso de secado se desarrolló en un horno programable de la marca Isotemp Vaccum Oven, modelo 282 A, con sistema de vacío. El perfil utilizado por Hinojosa, 2005, para el secado de los monolitos fue aplicado en el presente trabajo y se muestra en la Figura 3.2. Este perfil es utilizado debido a los resultados obtenidos anteriormente en cuanto a eliminación de solventes y una preparación previa al tratamiento térmico posterior.

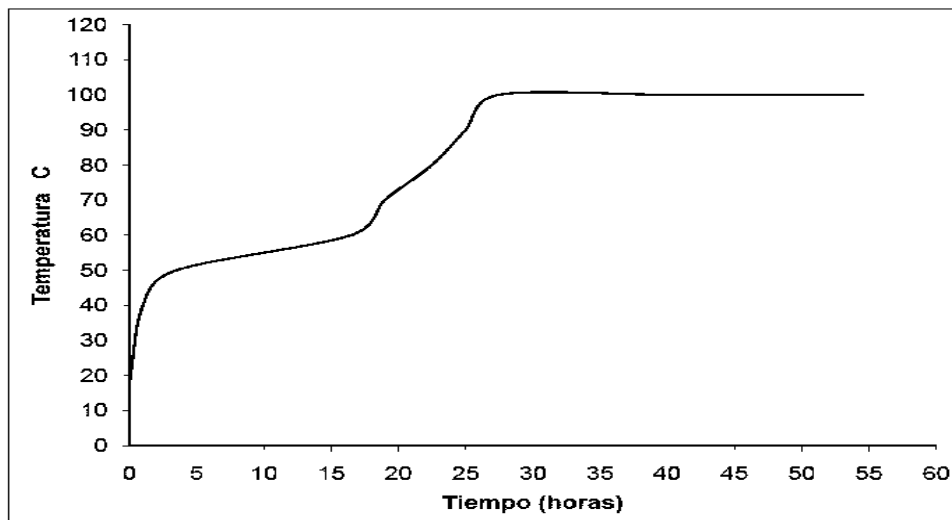


Figura 3.2. Perfil de secado de los monolitos de SiO_2 .

3.3.3. Calcinado de monolitos de SiO_2

La calcinación se realizó con la finalidad de eliminar productos indeseables y contaminantes que pudieran haber sido incorporados durante la síntesis, así como proporcionar resistencia mecánica y estabilidad térmica de los monolitos, eliminación de humedad y la generación de los grupos OH superficiales; los cuales son importantes para el anclaje de la película de titania mediante los puentes de oxígeno que se forman (Samuneva y Col., 1993). Éstos fueron calcinados en una mufla Jelrus de dos etapas de temperatura ambiente hasta 550°C , con una velocidad de calentamiento de $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ por un periodo de 6 horas para determinar su efecto en las propiedades estructurales de los monolitos (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

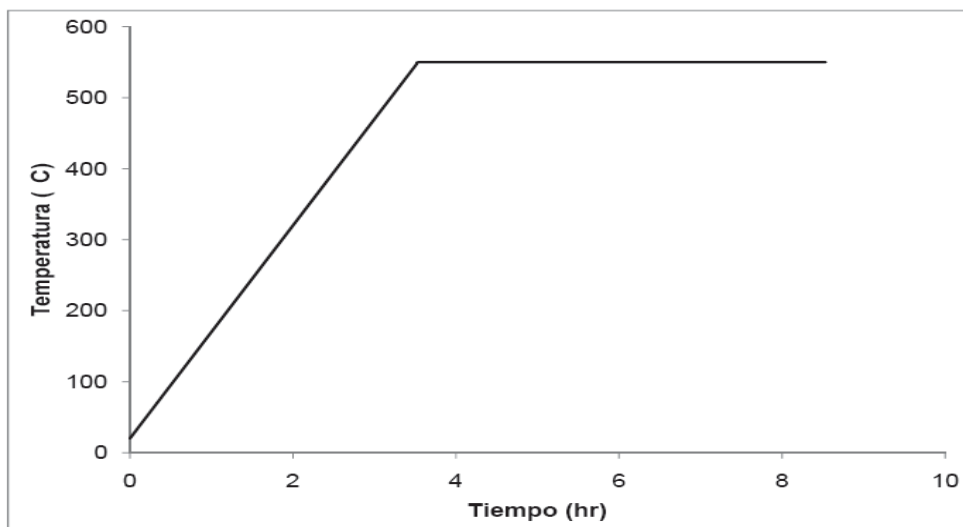


Figura 3.3. Perfil de calcinado de los monolitos de SiO_2 a $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.3.4. Síntesis de la solución de TiO_2 sin agentes de hidrólisis

Para el proceso de síntesis del sol de Ti, se empleó primeramente alcohol isopropílico dentro de un vaso de precipitados de 250 mL con agitación constante sobre parrilla de calentamiento hasta los 60°C . Una vez alcanzada la temperatura se adicionó el butóxido de titanio y se mantuvo en agitación constante y a una temperatura de 60°C por un tiempo de una hora. Pasado el tiempo se mantuvo en reposo el sol hasta alcanzar la temperatura ambiente para proceder a la impregnación de las pastillas de SiO_2 . La relación molar de alcohol: butóxido fue de 0.34:0.012, respectivamente.

3.3.5. Síntesis de la solución de TiO_2 mediante vía básica

Recientemente algunos estudios han concebido la preparación de fotocatalizadores sobre diferentes soportes (por ejemplo placas de vidrio o fibras de vidrio). La técnica más usada y eficiente para inmovilizar TiO_2 sobre los soportes es el Sol-Gel, previendo que los parámetros experimentales de esta técnica son perfectamente conocidos (Robert y Col., 1999).

A continuación se describe la síntesis de la solución de dióxido de titanio.

1. Se colocaron 10 mL de alcohol etílico en un vaso de precipitado de 50 mL para llevar a cabo una reacción de hidrólisis básica mediante el método de sol-gel.

2. Se añadió 1.46 mL de butóxido de titanio, la cual se mantuvo a una relación molar de 1:1 con respecto a el agua. El alcóxido de titanio se agrego rápidamente al sistema manteniendo agitación magnética constante a temperatura ambiente (Kato y Col., 1995).

3. Posteriormente, se adicionó gota a gota la solución catalizadora compuesta por la cantidad establecida de agua y dietanolamina, para una reacción básica a una relación de 4:5 respectivamente.

4. Una vez iniciada la reacción, el sol se mantuvo en agitación por un tiempo de dos horas. Transcurrido el tiempo de reacción se suspendió la agitación y se mantuvo en reposo durante dos horas.

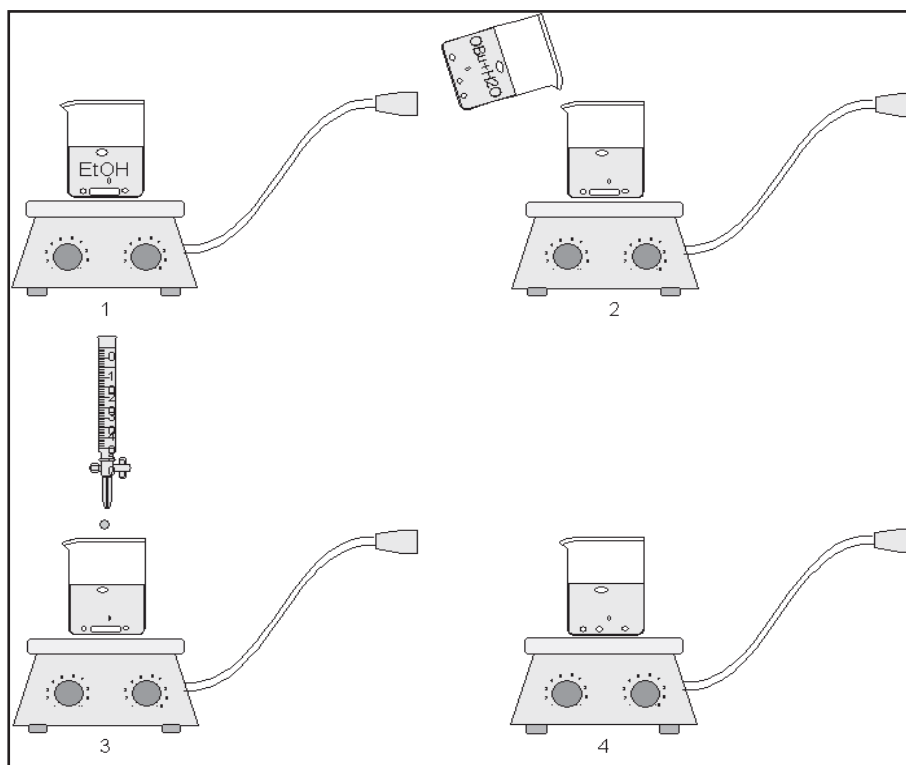


Figura 3.4. Esquema de la síntesis de TiO_2 .

3.3.6. Inmersión de los monolitos de SiO₂

La fijación de la titania se realizó en la superficie de las pastillas de SiO₂, mediante el proceso de inmersión. Aquí se estudió el efecto del tipo de solución precursora del sol de titanio (sin agente de hidrólisis y básica) sintetizada por el método Sol-Gel. Así mismo, también se estudió el efecto del tipo de agitación y el tiempo de inmersión de las pastillas en la solución de TiO₂. El procedimiento fue el siguiente.

1. Preparada la solución de titanio, se tomaron las pastillas de sílice y fueron colocadas en un vaso de precipitado con la solución, manteniendo agitación constante. Se uso parrilla con agitación magnética y agitación con ondas en baño de ultrasonido; esto a tres tiempos de exposición; ½, 1 y 3 hrs para cada uno de los métodos.

2. Transcurrido el tiempo indicado, las pastillas fueron retiradas de la solución para ser sometidas a un proceso de secado a temperatura ambiente, para eliminar la mayor cantidad de solvente remanente después de la impregnación.

3. Una vez secos los materiales, estos se llevaron a la estufa, para ser calcinados a 550 °C con una velocidad de calentamiento de 2.5°C/min, por un tiempo de 5 hrs. El calcinado se realizó bajo flujo de aire, para así proveer de una buena cantidad de oxígeno, que es indispensable para la formación adecuada del dióxido de titanio y la eliminación del carbón residual presente posiblemente por cadenas de alcoholes y/o alcóxido que no pudieron ser eliminados con una calcinación simple. Sin embargo, los tratamientos térmicos a altas temperaturas para promover la cristalinidad traen consigo un incremento en la aglomeración de partículas con una disminución severa en el área superficial e indeseadas transformaciones de fase; las cuales pueden causar un obvio decremento en la actividad fotocatalítica (Tian y Col., 2008).

4. Una vez calcinados los materiales, se dejaron enfriar sin control de velocidad, con este procedimiento se finalizó el primer ciclo. Se siguieron los pasos descritos en la figura 3.5 hasta completar un total de 3 ciclos, esto para tratar de incrementar la cantidad de titanio depositado en la superficie y con ello aumentar la cantidad de anatasa. La cantidad de ciclos de tratamiento (un ciclo = inmersión-secado-calcinación) fue estudiada para observar la influencia de la formación de titania sobre la superficie del soporte. (Kato y Col., 1995; Montoya y Col., 1990).

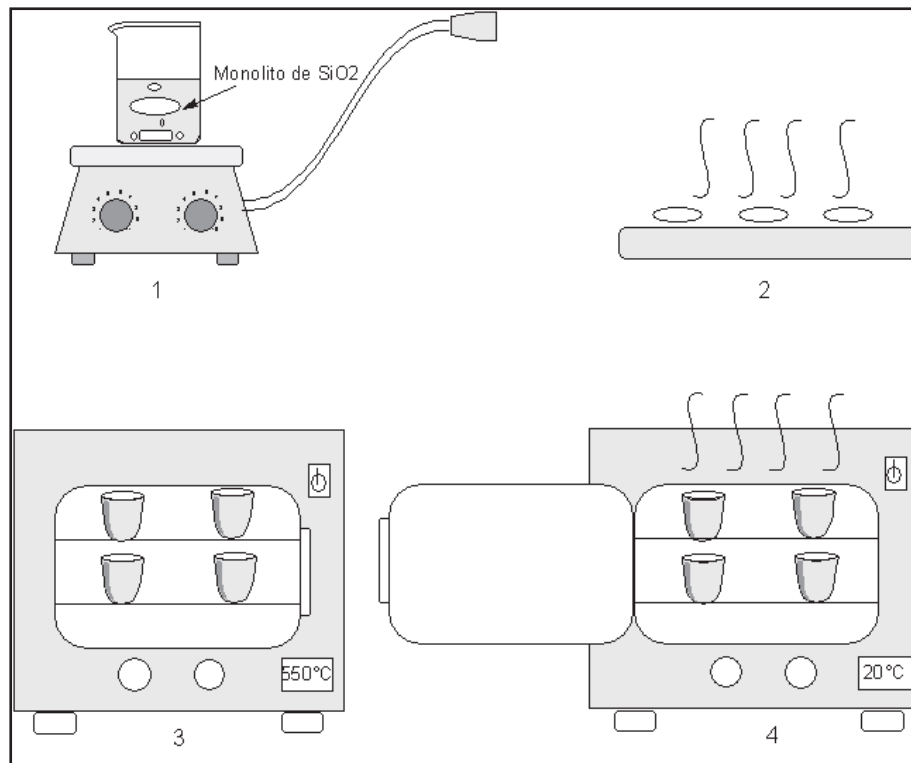


Figura 3.5. Ciclo de fijación de las películas de TiO_2 sobre monolitos de SiO_2 .

La siguiente tabla muestra la nomenclatura de los materiales sintetizados.

Tabla 3.3. Condiciones de síntesis de los materiales sintetizados.

Muestra	Ciclos de tratamiento (inmersión- secado-calcinado)	Tiempo de inmersión (hr)	Medio de agitación	
			Baño de ondas (B)	Parrilla(P)
3ST12B	3	½	B	-
3ST12P	3	½	-	P
3ST1P	3	1	-	P
3ST3P	3	3	-	P
4ST1P	4	1	-	P

3.4. Caracterización de materiales SiO₂-TiO₂

El proceso de caracterización de los monolitos de SiO₂ y de las películas de TiO₂ se llevó a cabo para determinar las características estructurales y texturales de los materiales obtenidos. Para tal efecto se utilizaron las siguientes técnicas: difracción de rayos X (DRX) para determinar la fase cristalina del dióxido de titanio, la cual se requiere que sea anatasa debido a que es la fase del dióxido de titanio que presenta actividad fotocatalítica. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para observar las características texturales y morfológicas de las muestras fue también utilizada. La técnica de XPS se incluyó para determinar energías de enlace de los materiales, área superficial a través del método BET y distribución de tamaño de poro.

3.4.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Se utilizó difracción DRX para determinar la presencia de las fases cristalinas de los materiales sintetizados. Se utilizó un difractómetro Avanzado Bruker 8 para llevar a cabo los análisis de difracción de rayos X y determinar la presencia de fase anatasa en el catalizador sintetizado. Los patrones fueron obtenidos usando radiación CuK α a 20kV y 20 mA. Los datos fueron almacenados en el intervalo de 2θ de 5-50° con un paso de 0.5°/min.

La difracción de rayos X es una poderosa técnica usada únicamente para identificar las fases cristalinas presentes en materiales y medir las propiedades estructurales (estado de deformación, tamaño de grano, epitaxia [arreglo de átomos que están dispuestos en forma de cristal simple], composición de la fase, orientación preferida y defecto estructural) de esas fases. La DRX también es usada para determinar el espesor de películas delgadas y multicapas; arreglos atómicos en materiales amorfos (incluyendo polímeros) y así como sus interfaces. Los rayos X son sólo una pequeña parte del espectro electromagnético con longitudes de onda (λ) del rango de 0.02 Å a 100 Å (Å = Angstroms = 10^{-10} m). Los rayos X son usados para estudiar cristales que tienen longitudes de onda en el orden 1 a 2 Å. La luz visible tiene

mucho más grande longitud de onda (4000-7200 Å) y por lo tanto los rayos X son mucho más energéticos (pueden penetrar más profundo dentro del material).

La DRX ofrece una exactitud incomparable en la medición de espaciamentos atómicos y es la técnica de elección para determinar estados de esfuerzo en películas delgadas. Esta técnica no es de contacto ni destructiva, lo cual la hace ideal para estudios *in situ*. Las intensidades medidas con DRX pueden proveer cuantitativamente información exacta sobre el arreglo atómico en las interfaces (ej. multicapas). Cuando el haz de rayos X se encuentra con el regular arreglo tridimensional de los átomos en un cristal, muchos de los rayos X estarán destructivamente interfiriendo con cada uno de los otros fuera, pero en algunas direcciones específicas interferirán constructivamente y reforzarán uno a otro. Son esos refuerzos de rayos son los que producen las características de los patrones de difracción de rayos X que son usados para la identificación del mineral.

Los cristales consisten de planos de átomos que son espaciados una distancia d , pero pueden ser resueltos en muchos planos atómicos, cada uno con un diferente espaciamiento d (ver Figura 3.6).

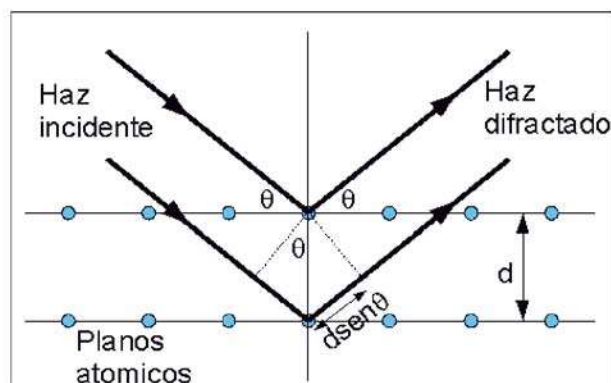


Figura 3.6. Características básicas de la DRX.

Cuando existe interferencia constructiva de la dispersión de rayos X por los planos atómicos en un cristal, se puede observar un pico de difracción. La condición

para interferencia constructiva de planos con espaciamiento d_{hkl} está dada por la ley de Bragg:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad \text{Ley de Bragg} \quad (3.1)$$

Donde θ_{hkl} es el ángulo entre el plano atómico y el haz de rayos X incidente (y difractado) (ver Figura 3.6). Para que la difracción pueda ser observada el detector debe estar posicionado tal cual el ángulo de difracción es $2\theta_{hkl}$ y el cristal debe estar orientado de tal forma que la normal al plano difractado es coplanar con los rayos X incidentes y difractados por lo que el ángulo entre el plano difractado y los rayos X incidentes es igual al ángulo de Bragg θ_{hkl} .

La DRX provee de una positiva identificación de fase. Esta identificación se realiza por comparación de la medición de los espaciamientos d en los patrones de difracción y a una inferior extensión con las intensidades integradas con conocidos estándares en la Junta del Comité en Estándares de Difracción de Polvos (JCPDS, por sus siglas en inglés) de Swathmore, Pennsylvania.

La Figura 3.7 es una representación gráfica de un difractómetro de rayos X. Un haz de rayos X que es filtrado a través de una rendija, la cual puede ser de diferentes metales, incide sobre un cristal que está montado sobre una mesa giratoria. Un detector se ubica como se muestra en la Figura 3.7. A medida que se gira el cristal, se emiten señales potentes cuando los ángulos que van pasando satisfacen la ecuación de Bragg (ec. 3.1). Cualquier conjunto de planos que contenga átomos y esté ubicado regularmente puede originar reflexiones, no solamente los que forman las caras de la celda unitaria. Así, el valor de d no es necesariamente la arista de la celda unitaria.

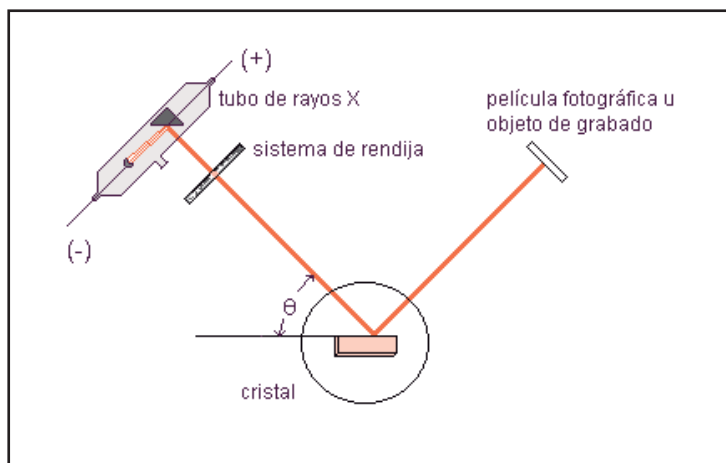


Figura 3.7. Difracción de rayos X sobre cristales.

3.4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) usa un haz enfocado de electrones de alta energía para generar una variedad de señales en la superficie de los especímenes sólidos. Las señales que se derivan de las interacciones muestra-electrón revelan información acerca de la muestra incluyendo morfología externa (textura), composición química, estructura cristalina y orientación de los materiales que componen la muestra. En muchas aplicaciones los datos son colectados sobre un área seleccionada de la superficie de la muestra y una imagen en dos dimensiones es generada, la cual expone las variaciones espaciales en estas propiedades. Las áreas de irradiación tienen un alcance de aproximadamente 1 cm a 5 micrones, en extensión pueden ser reflejadas en un modo de barrido usando técnicas de MEB convencionales (intervalos de magnificación de 20X a aproximadamente 30,000X, resolución espacial de 50 a 100 nm). El MEB es también capaz de llevar a cabo análisis de localización de puntos seleccionados sobre la muestra; esta aproximación es especialmente usada en determinaciones cualitativas o semi cuantitativas de composiciones químicas (usando EDS), estructura cristalina y orientación cristalina (usando EBSD).

Los electrones acelerados en un MEB acarrean cantidades significantes de energía cinética y esta energía es disipada como una variedad de señales producidas por las interacciones muestra-electrón cuando los electrones incidentes son

desacelerados en la muestra sólida (ver Figura 3.8). Esas señales incluyen electrones secundarios (los cuales producen las imágenes MEB), electrones retrodispersados, electrones retrodispersados difractados (que son usados para determinar las estructuras del cristal y la orientación de los minerales), fotones (característicos de rayos X que son usados para análisis elementales y rayos X continuos), luz visible (catodoluminiscencia) y calor. Los electrones secundarios y retrodispersados son comúnmente usados para visualizar muestras: los electrones secundarios son más valuados para mostrar morfología y topografía sobre las muestras; y los electrones retrodispersados son más valiosos para ilustrar contrastes y composición en muestras multifase (para una discriminación rápida de fase).

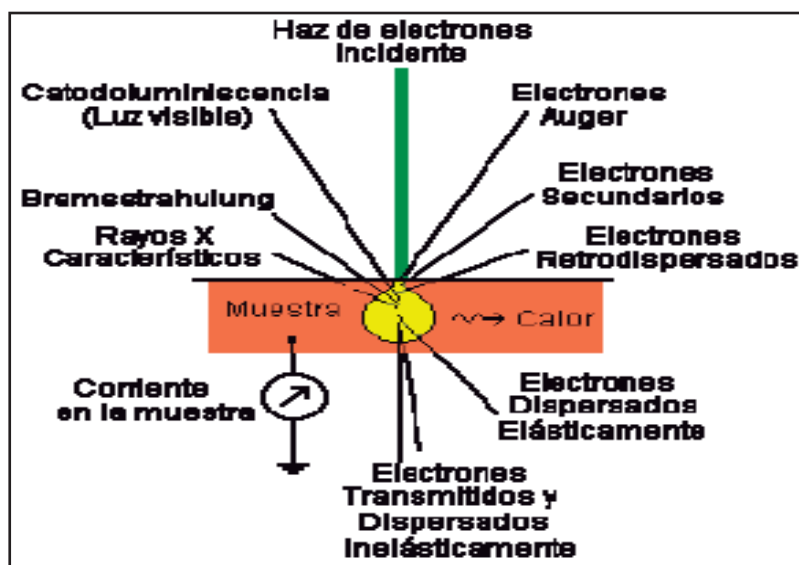


Figura 3.8. Interacciones del haz de electrones al incidir sobre una muestra.

En la Figura 3.9 se puede observar al área de trabajo de los microscopios electrónicos, tanto del MEB como del MET.

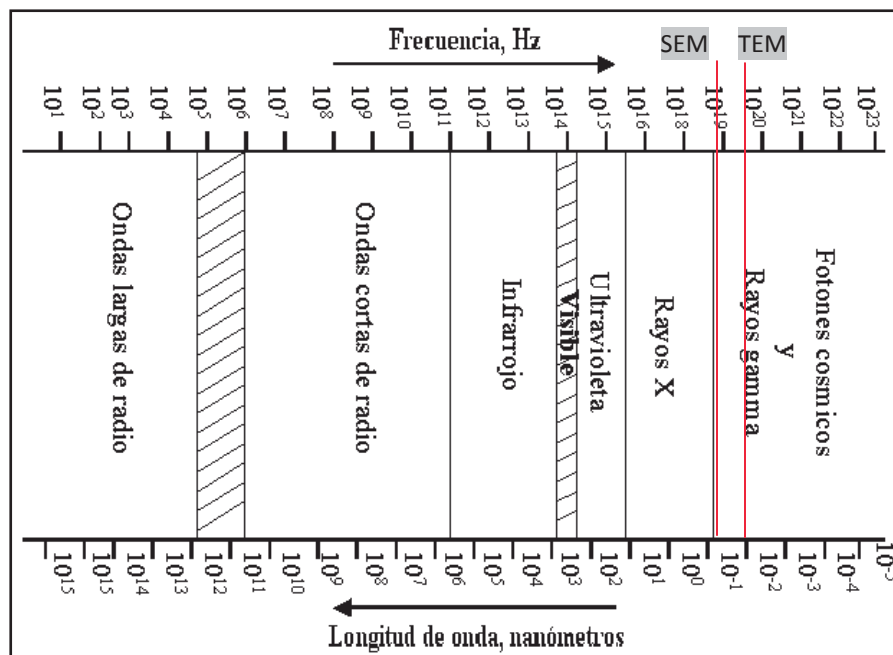


Figura 3.9. Longitudes de onda de los diferentes espectros de luz.

La microscopía electrónica se rige bajo ciertos principios físicos. Una de las leyes que avalan y fundamentan esta técnica es la Ley de Broglie; la cual establece la hipótesis de que las partículas tienen un comportamiento como ondas; y este comportamiento se define de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{Ecuación de De Broglie} \quad (3.2)$$

Donde:

λ = Longitud de onda.

h = Constante de Planck = 6.626×10^{-34} J s = 4.136×10^{-15} eV s.

p = Cantidad de Movimiento.

Un microscopio electrónico JEOL JSM-6510LV acoplado con espectrómetro de rayos X de energía dispersiva fue empleado para observar la morfología superficial del catalizador preparado y desarrollar análisis elemental del catalizador. Las muestras fueron recubiertas con oro (Au) por medio de la técnica de sputtering para poder asignarle propiedades conductoras y ser visualizadas mediante MEB.

3.4.3. Espectroscopia de foto-electrones de rayos X (XPS)

Es una técnica para estudiar sólidos, superficies e interfaces, permite caracterizar el ambiente químico de los metales en los catalizadores preparados, así como determinar las concentraciones atómicas de dichos compuestos, sus siglas en inglés son XPS, esta técnica involucra el análisis de energía de electrones fotoemitidos de una muestra con energías características de la composición elemental del blanco y su estado químico. Consiste en bombardear la superficie de la muestra con un flujo de rayos X, con la energía necesaria para poder excitar a todos los elementos químicos. Los fotones incidentes interactúan con los átomos en la región de la superficie mediante el efecto fotoeléctrico, causando la emisión de electrones.

Las muestras son expuestas a radiación monocromática de rayos X (típicamente con una energía de 1-2 keV, pero energías superiores a 10 keV también pueden ser usadas) y las energías características de los foto electrones emitidos son medidas para revelar información acerca de la composición elemental, distribución elemental y enlaces químicos característicos de la región cercana a la superficie.

La medición es llevada a cabo en una cámara de Ultra Alto Vacío. Fotones monocromáticos de rayos X, típicamente de una fuente de fotones de rayos X de Al-K α (1486.6 eV) o Mg-K α (1253.6 eV) hace brillar a la muestra para expulsar los foto electrones. Estos electrones tienen energías por encima de los 0 eV, casi la misma energía como los fotones incidentes, pero la mayoría son emitidos a una poca energía discreta que es característica de los elementos presentes en la muestra. Los foto electrones son colectados por un analizador de energía de electrones, tal como un analizador espejo hemisférico para producir un espectro del numero de electrones vs su energía cinética. El análisis de este espectro provee información cuantitativa acerca de la composición de la región cercana a la superficie de la muestra.

Aunque XPS generalmente solo revela información acerca de un punto en particular sobre la superficie de la muestra que es típicamente a través de 100 μ m to 1 mm, un número de diferentes enfoques puede ser usado para generar mapeos de la distribución elemental sobre un área amplia.

La resolución de energía de XPS puede ser tan buena como 0.2 eV, la cual es suficientemente sensible para detectar pequeños cambios químicos en la energía cinética de los foto electrones que resulta de variaciones en el ambiente químico de un elemento particular. Por el análisis de un pico de XPS, la contribución relativa desde diferentes estados químicos puede ser determinada, revelando importante información acerca de los enlaces químicos y atómicos de la muestra.

La resoluciones espacial y de energía son fuertemente dependientes en lo particular del tipo analizador de energía de electrones y fuente de rayos X usada. Sin embargo la resolución espacial puede ser tan buena como 10 μ m, la resolución de profundidad puede ser tan buena como 0.2 nm y la resolución de energía puede ser tan buena como 0.2 eV.

Para determinar de manera correcta la posición de los picos en XPS, previamente se debe calibrar la energía del espectrómetro. Para esta calibración se utilizan metales de alta pureza. Se calibra el equipo utilizando el pico del Cu $3/2$ (932.7 eV). Para corregir el corrimiento de los picos debido a los efectos de carga electrostática, se toma como referencia el pico 1s del carbono en 284.6 eV. Se utilizó un espectrómetro de foto electrones de rayos X JEOL, modelo JPS-9200 con una fuente monocromática de Aluminio con radiación de 1486.6 eV.

3.4.4. Medición de área superficial y distribución de tamaño de poro

Para las mediciones de área superficial y distribución de tamaño de poro fue necesario la utilización del equipo Autosorb-1, de Quantachrome.

Toda la materia está formada de átomos. En los gases, los átomos y moléculas son libres de moverse alrededor del espacio. En contraste, los átomos en sólidos son localizados en posiciones específicas por fuerzas eléctricas de atracción entre átomos vecinos. Pero los átomos más remotos (o superficiales) en el sólido tienen más pocos vecinos que los átomos debajo de ellos. Para compensar sus fuerzas eléctricas desbalanceadas, los átomos de la superficie buscan atraer moléculas de gas circundantes dando origen a un proceso llamado sorción de gases.

Antes de desarrollar los experimentos de sorción de gases, las superficies de los sólidos deben de estar libres de contaminantes como agua y aceite. La limpieza de la superficie (desgasificación) es llevada a cabo por colocación de una muestra del sólido dentro de una celda de vidrio y calentada bajo vacío. La Figura 3.10 ilustra como una particular de sólido conteniendo grietas y orificios (poros) de diferentes formas y tamaños puede verse después de su pretratamiento.

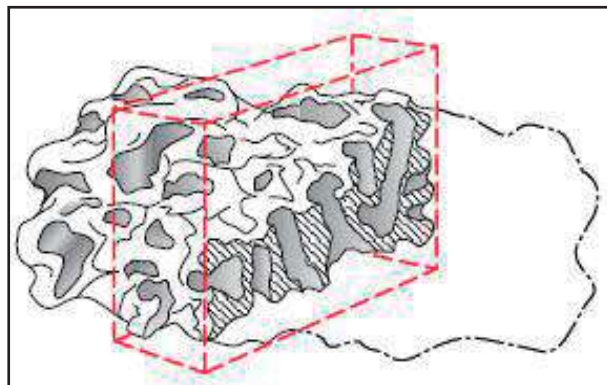


Figura 3.10. Sección de una partícula extensamente alargada de un sólido.

Una vez limpia, la muestra es llevada a temperatura constante por medio de un baño externo. Entonces, pequeñas cantidades de gas (el adsorbato) son admitidas en pasos dentro de la cámara de evacuación de la muestra. Las moléculas de adsorbato rápidamente encuentran su camino a la superficie de todos los poros en el sólido (el adsorbente). Esas moléculas pueden también saltar ó adherirse a la superficie. Las moléculas de gas que se adhieren a la superficie del sólido se dice que son adsorbidas. La fuerza con las cuales las moléculas adsorbidas interactúan con la superficie determina si el proceso de adsorción es considerado físico (débil) ó químico (fuerte).

La adsorción física (fisisorción) es la más común de los tipos de adsorción. Las moléculas fisisorbidas son completamente libres de moverse alrededor de la superficie de la muestra. Como más moléculas de gas son introducidas dentro del sistema, las moléculas de adsorbato tienden a formar pequeñas capas que cubren la entrada de la superficie del adsorbente. Basada en la bien conocida teoría de Brunauer, Emmett and Teller (BET), uno puede estimar el número de moléculas requeridas para cubrir la superficie del adsorbente con una monocapa la molécula adsorbida, N_m (ver Figura

3.11). Multiplicando Nm por el área transversal de una molécula de adsorbato obtenemos el área superficial de la muestra.

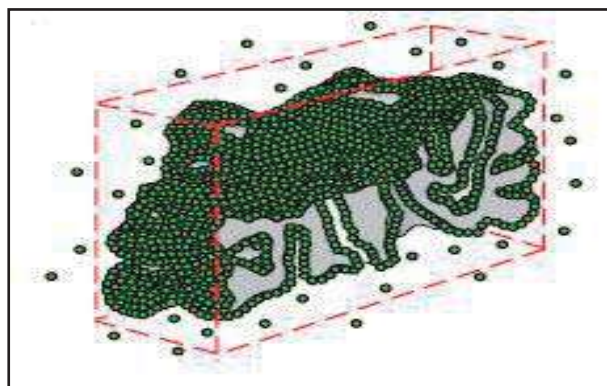


Figura 3.11. La monocapa de la molécula adsorbida; aproximadamente 15% saturación.

Continuando la adición de moléculas de gas más allá de la formación de la monocapa permite al apilamiento gradual de múltiples capas (ó multicapas) sobre la superficie de cada una de las otras. La formación de multicapas ocurre en paralelo a la condensación capilar (ver Figura 3.12). El último proceso es adecuadamente descrito por la ecuación de Kelvin, la cual cuantifica la proporcionalidad entre la presión de gas residual (ó de equilibrio) y el tamaño de capilares capaces de la condensación del gas dentro de ellos. Métodos computacionales como el realizado por Barrett, Joyner and Halenda (BJH) permite la computación de tamaños de poro desde presiones de gas en equilibrio. Uno puede por lo tanto generar curvas experimentales (ó isotermas) ligando el volumen de gas adsorbido con la presión de saturación relativa en el equilibrio, y convertirlo a una cumulativa ó diferencial distribución de tamaño de poro.

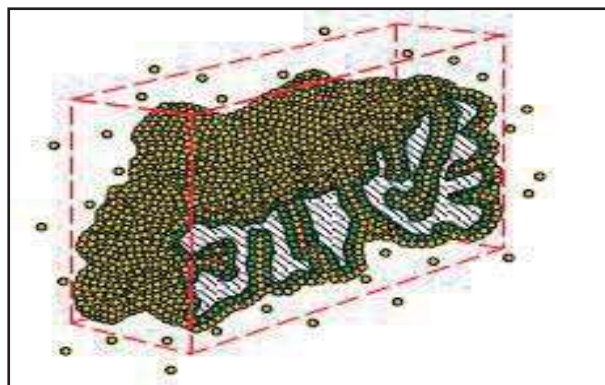


Figura 3.12. La multicapa/etapa de condensación capilar; aproximadamente 70% de saturación.

Como la presión de equilibrio del adsorbato alcanza la saturación, los poros tienden a llenarse completamente con el adsorbato (ver Figura 3.13). Conociendo la densidad del adsorbato, uno puede calcular el volumen que ocupa y, consecuentemente, el volumen total de poro de la muestra. Si en esta etapa uno revierte el proceso de adsorción mediante extracción de cantidades de gas conocidas desde el sistema en etapas, también se pueden generar isothermas de desorción. Desde que los mecanismos de adsorción y desorción difieren, las isothermas de adsorción y desorción raramente se superponen una con otra. La histéresis resultante permite dar la forma a la isoterma que puede ser mecánicamente relacionada a lo esperado de la particular forma de los poros.

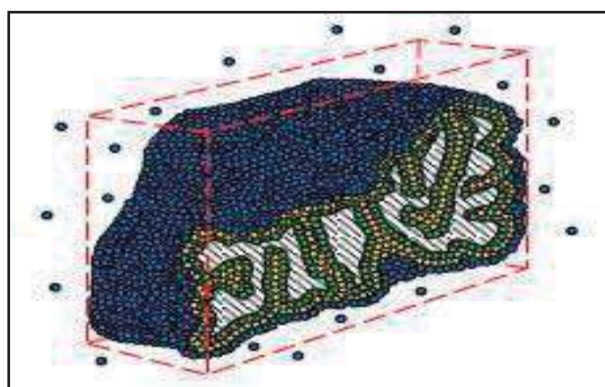


Figura 3.13. Llenado total del volumen de poro; aproximadamente 100% de saturación.

De acuerdo con Richards (Richards, 2006), cuando se tiene un sólido poroso se lleva a cabo una adsorción en multicapas y se puede observar diferentes isothermas (ver Figura 3.14). Los sólidos se pueden clasificar en:

- a) microporosos si el radio promedio de poro es $\leq 15 \text{ \AA}$
- b) mesoporosos si el radio de poro se encuentra entre $15 \text{ \AA} < r < 500 \text{ \AA}$ y
- c) macroporosos si el radio de poro se encuentra entre $500 \text{ \AA} \leq r < 1000 \text{ \AA}$

La forma de la isoterma de adsorción obtenida en V_{ads} contra P/P_0 nos da información de la forma y tamaño de poro en el sólido, y puede llegar a ajustarse a una de los siguientes cinco tipos:

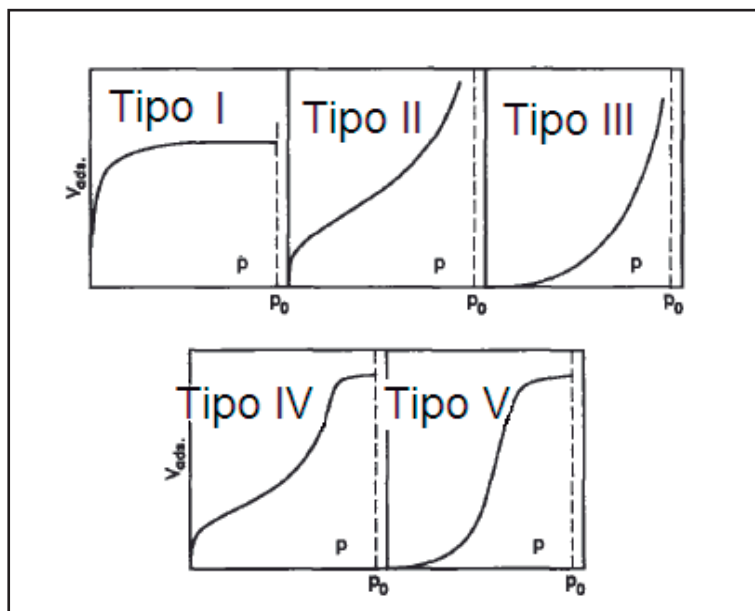


Figura 3.14. Los cinco tipos de isothermas de adsorción física.

I. La isoterma del tipo I ocurre solamente en sistemas donde la adsorción no procede más allá de una monocapa, y es encontrada en materiales porosos donde el tamaño de poro es de dimensiones moleculares (zeolitas y algunos carbones).

II. La isoterma del tipo II es observada muy comúnmente, siendo esencialmente la misma como en la isoterma del tipo IV excepto por ausencia del llenado capilar.

III. La isoterma del tipo III son raramente encontradas; son usualmente un signo de humectación del sistema (la adsorción de agua sobre una sustancia hidrofóbica como lo es el carbón puro).

IV. Los tipos IV y V son característicos de adsorción multicapa sobre adsorbentes altamente porosos, el aplanamiento de la isoterma cerca de la presión de vapor de saturación es debido al llenado de los capilares (Brundle y Col., 1992).

Si graficamos el volumen adsorbido (V_{ads}) y el volumen de desorción (V_{des}) contra P/P_0 (Figura 3.15) se pueden observar lazos de histéresis característicos que proporcionan información adicional de la forma de los poros.

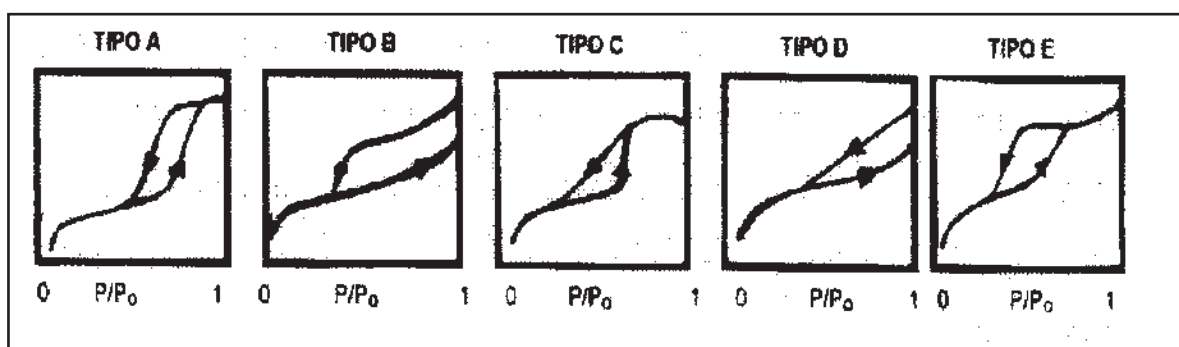


Figura 3.15. Lazos de histéresis de diferentes sistemas.

- ✓ El tipo A se presenta en poros cilíndricos abiertos en los extremos.
- ✓ El tipo B es característico de los poros en forma de rejilla o poros interplanares.
- ✓ El tipo C aparece en mezclas de poros cuneiformes con cuello estrecho en uno o en ambos extremos.
- ✓ El tipo D es de un tipo raro de histéresis poco frecuente.
- ✓ El tipo E aparece para poros tipo cuello de botella.

3.5 Sistema de reacción

Se realizaron pruebas de actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados mediante la oxidación selectiva de metanol para la obtención de formaldehído. Su utilizó el sistema de reacción descrito en la Figura 3.16.

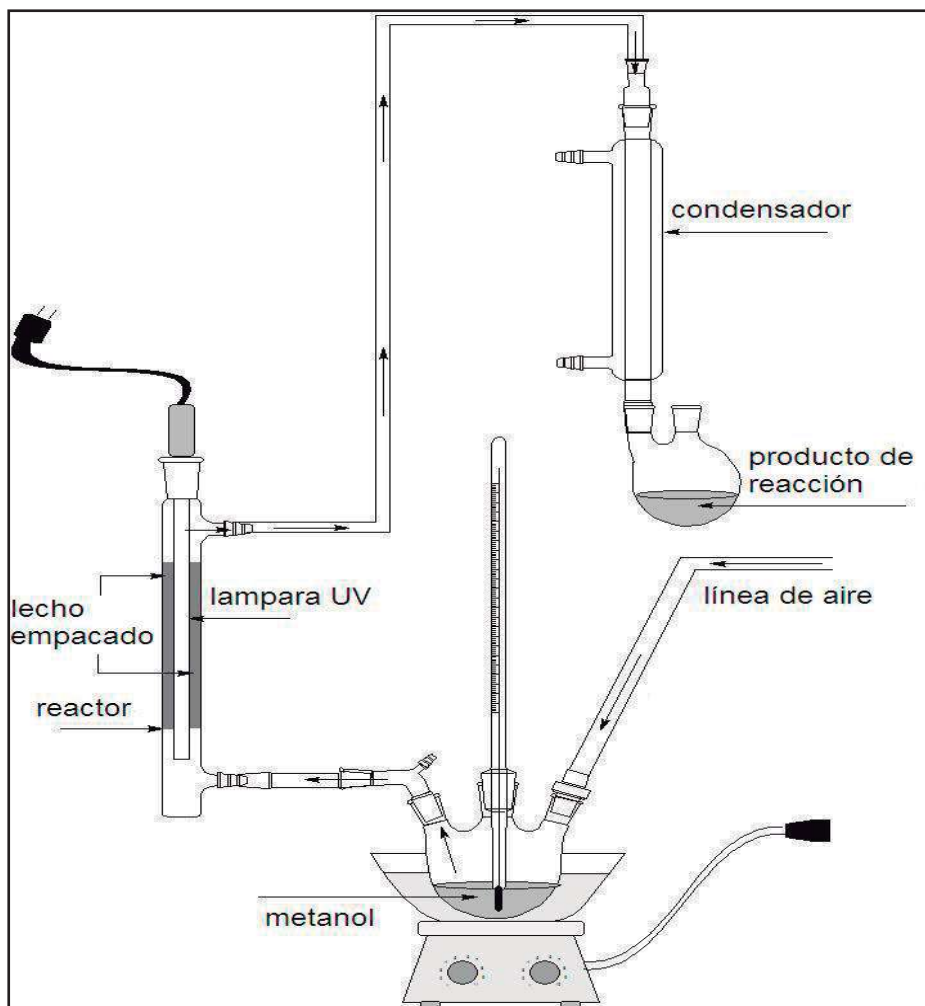


Figura 3.16. Arreglo del sistema de fotocatalítico de reacción.

El sistema de reacción consiste de un reactor de lecho empacado de una sola etapa, fabricado con tubo de Pyrex de una pulgada de diámetro nominal y con una altura de 30 cm. aproximadamente; para favorecer la transmitancia de la luz ultravioleta. Dentro de este se montó la lámpara de luz ultravioleta de 3/8 de pulgada de diámetro y con una altura total de 30 cm; potencia de 8 W y 254 nm de longitud de onda. Alrededor de esta se colocó el lecho de los monolitos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, utilizando el catalizador 3ST12P. El metanol fue colocado en un matraz de tres bocas, el cual yacía inmerso dentro de un baño maría a 65°C que es la temperatura de ebullición del metanol. Por una de las bocas se alimentó flujo de aire como gas de arrastre de la corriente de metanol en fase gas y los transportara a través del sistema. El aire también fungió como

reactivo. El flujo de aire que se utilizó fue de 20 ml/min, siendo este el óptimo después de las pruebas de flujo para observar el efecto del tiempo de residencia del metanol dentro del lecho fotocatalítico. Un termómetro fue colocado para medir constantemente la temperatura del metanol dentro del matraz.

Por último, la salida faltante del matraz fue directamente alimentada al reactor previamente aislado con papel aluminio para evitar fugas de luz UV. El producto de reacción fue arrastrado por flujo de aire hacia un condensador en el cual se ocurrió cambio de fase para almacenar el producto en un matraz de bola colocado en un baño de hielo para evitar la pérdida de formaldehído debido a su bajo punto de ebullición.

Por último, la salida faltante del matraz fue directamente alimentada al reactor previamente aislado con papel aluminio para evitar fugas de luz UV. El producto de reacción fue arrastrado por flujo de aire hacia un condensador en el cual se ocurrió cambio de fase para almacenar el producto en un matraz de bola colocado en un baño de hielo para evitar la pérdida de formaldehído debido a su bajo punto de ebullición.

3.5.1. Método sistemático de identificación de aldehídos

Los derivados más útiles de la identificación de aldehídos son las fenil-, p-bromofenil-, p-nitrofenil- y 2,4-dinitrofenilhidrazonas. El reactivo de dinitrofenilhidrazinas consiste básicamente en una solución de la dinitrofenilhidrazina en etanol acuoso y ácido sulfúrico.

Para la utilización de este procedimiento se preparo una solución de 2,4-dinitrofenilhidrazina de la siguiente manera: a 0.4 g de la 2,4-dinitrofenilhidrazina contenidos en un matraz Erlenmeyer de 25 mL se le adicionaron 2 mL de ácido sulfúrico concentrado. Se adicionan 3 mL de agua gota a gota con agitación hasta que la disolución sea total. A esta solución caliente se le añaden 10 mL de etanol al 95% (Shriner y Col., 1998).

A la solución resultante, se la añade una alícuota del producto de reacción obtenido para llevar a cabo la cristalización de la 2,4-dinitrofenilhidrazona (Figura 3.17).

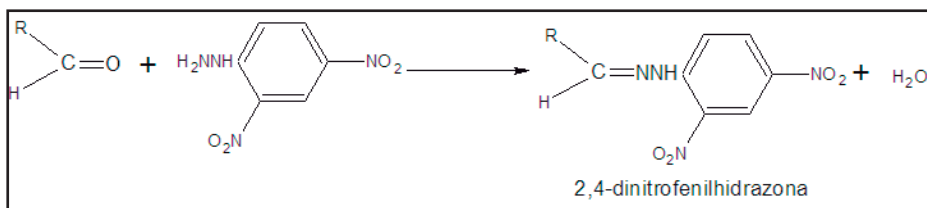


Figura 3.17. Reacción general de la 2,4-dinitrofenilhidrazina en presencia de aldehídos.

3.5.2. Espectroscopia UV-Vis

Los productos de reacción de la fotooxidación del metanol fueron analizados en un equipo UV-Vis, la cual es una técnica analítica que se encuentra dentro de la región ultravioleta del espectro, generalmente considerada en el rango de 200-400 nm y la región visible de 400 a 800 nm. Las energías correspondientes para esas regiones son de alrededor de 150 a 72 y 72 a 36 kcal/mol, respectivamente. Energías de esa magnitud corresponden con frecuencia a las diferencias de energías entre los estado electrónicos de muchas moléculas. Por ejemplo, los sistemas de enlace simple tienden a exhibir transiciones desde los orbitales de enlace sigma a los orbitales anti enlace sigma ($\sigma \rightarrow \sigma^*$), y ocasionalmente transiciones de los electrones no enlazados a orbitales anti enlace sigma ($n \rightarrow \sigma^*$), cuando los electrones no enlazados puede llegar a ser envueltos. En consecuencia, esas transiciones electrónicas moleculares pueden ocurrir cuando luz con energía de esa magnitud es absorbida por la molécula.

Las moléculas orgánicas contienen un cromóforo que absorbe la luz en el rango UV-Vis del espectro electromagnético (ver Figura 3.9). Cuando la longitud de onda de la luz iguala la energía de una transición, la luz es absorbida. El resultado es un espectro UV-Vis [absorbancia (A) vs. Longitud de onda (nm)]. Una vez que se da la absorción de energía, un electrón salta desde su estado fundamental a un estado excitado. El estado fundamental es solo un electrón pi (π) a un electrón no enlazado (n) en su orbital normal. El estado excitado es típicamente un orbital molecular pi anti enlace (π^*). Los picos en un espectro UV-Vis son comúnmente debidos a transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y/o $\pi \rightarrow \pi^*$.

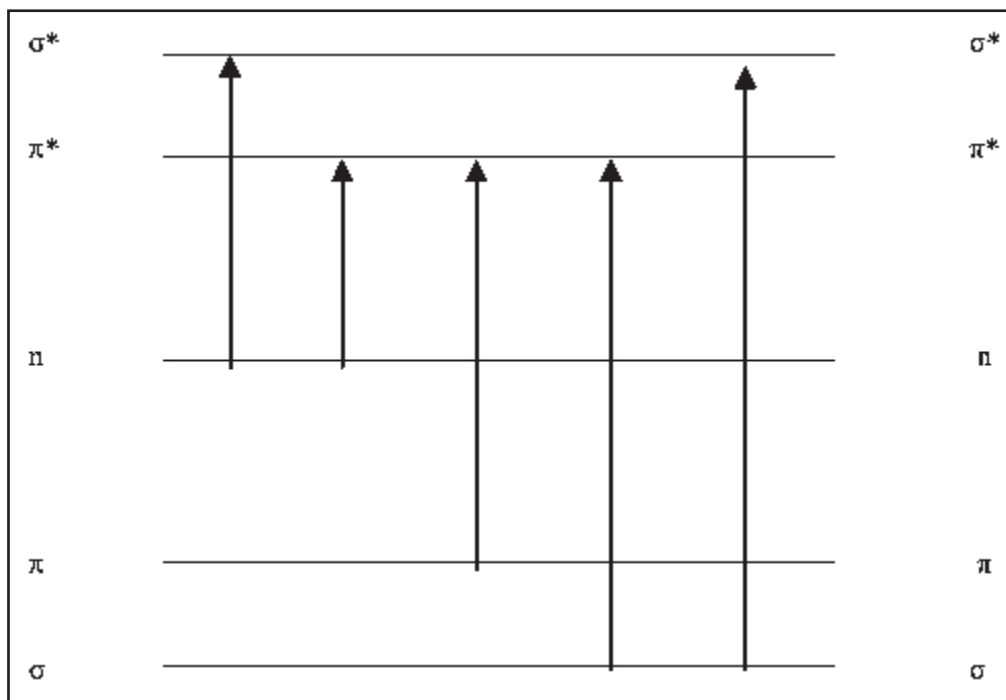


Figura 3.18. Niveles de energía electrónica y transiciones.

Para el análisis de resultados fue necesario crear una curva de calibración de formaldehído en metanol a diferentes concentraciones, la medición se utilizó un Espectrofotómetro UV-Vis Modelo 25 Perkin-Elmer.

Capítulo IV. Resultados

4.1. Obtención de los monolitos de SiO₂

En esta etapa, fueron obtenidos monolitos de SiO₂ después del proceso de envejecimiento durante el proceso sol-gel, con un diámetro de 15 mm y un espesor de 1 mm aproximadamente, La síntesis fue catalizada vía ácida, en la que el tetraetilortosilicato (TEOS) reaccionó con las moléculas de agua formando grupos siloxanos (ver Figura 4.1). La forma del monolito fue controlada y moldeada de acuerdo al recipiente contenedor del sol. La ventaja del proceso sol gel es la de obtener materiales con alto grado de pureza, óptimos para su uso en reacciones; como por ejemplo en fotocatalisis mediante la aplicación de luz ultravioleta (UV). En este estudio la relación de precursores utilizados durante la síntesis de los monolitos, mostró reproducibilidad de los experimentos, al compararse con trabajos previos usando las mismas relaciones (Hinojosa, 2006). En la Figura 4.1 se muestra la imagen de la síntesis del sol de silicio para la obtención de los monolitos.



Figura 4.1. Sistema de síntesis de los monolitos de SiO₂.

4.1.1. Efecto de la velocidad de calcinado en la estructura del monolito

Como se mencionó en la sección 3.3.3, se realizaron pruebas de calcinación con velocidades de calentamiento diferente para determinar su influencia en la estructura de los monolitos de SiO_2 . Primeramente, se inició un ciclo de calcinado con una velocidad de $5.5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar la temperatura de 550°C . El rápido ascenso de la velocidad de calentamiento provocó fisuras e incluso fracturas que provocaron el colapso de la estructura, esto se puede atribuir a los movimientos vibracionales de los enlaces Si-O, por el abrupto calentamiento del material, además del perfil altamente hidrofílico de las silicas, las moléculas de agua quedan atrapadas dentro de los poros del material; lo que puede ser también producto de fractura debido a la rápida evaporación de las moléculas.

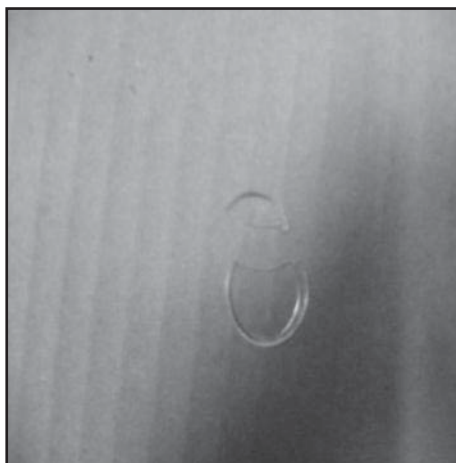


Figura 4.2. Monolitos de SiO_2 obtenidos con una velocidad de $5.5^\circ\text{C}/\text{min}$.

La segunda prueba de calcinado se realizó utilizando una velocidad de calcinado de $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar la temperatura de 550°C . Se obtuvieron materiales altamente transparentes y con una forma totalmente circular sin fracturas y fisuras apreciables (Figura 4.3), lo que provocó una organización más eficiente de los átomos. Este perfil lento de temperatura permite llevar a cabo una evaporación lenta para la eliminación de los solventes y dar origen a la porosidad del material. Esta porosidad es importante ya que serán los espacios para incorporar la titania mediante el proceso de inmersión.



Figura 4.3. Monolitos de SiO₂ obtenidos con velocidad de calentamiento de 2.5°C/min.

En el proceso rápido de sol-gel, la gelación ocurre en pocos minutos después de la colocación del sol viscoso dentro del recipiente contenedor, sin embargo, la viscosidad del gel aumenta directamente con el tiempo hasta obtener el xerogel. Esto puede ser atribuido a la formación de clústers (aglomerados) de Si(OH)*m*(H₂O)*n* debido al enfriamiento del sol en el molde. Algunos trabajos (Bryans y Col., 2000), reportan que los moldes son sellados para permitir envejecer el gel en el vapor del alcohol. El método considera evaporación prematura de solventes, por lo que muy poco alcohol está presente en el gel durante el proceso de envejecimiento. Bryans y Col. (Bryans y Col., 2000), reportan la síntesis de monolitos de SiO₂, usando moldes cubiertos con una película de parafilm; debido a su permeabilidad la evaporación del líquido del gel ocurre durante la etapa de envejecimiento. De esta manera, la evaporación ocurre a una velocidad lenta, lo suficiente para permitir los procesos de envejecimiento y sinterizado más lentamente posible.

4.2. Proceso de inmersión de los monolitos de SiO₂ dentro del sol de Ti

Una vez obtenidos los monolitos estos se sometieron al proceso de inmersión a diferentes tiempos (1/2, 1 y 3 hr) utilizando como medio de agitación parrilla con agitación magnética (P) y baño de ultrasonido (B) (ver Figura 4.4) para determinar su influencia en la formación de la película de TiO₂.

Kim y Col., han reportado el efecto de que las relaciones de agua: etanol afectan la formación de la fase anatasa.

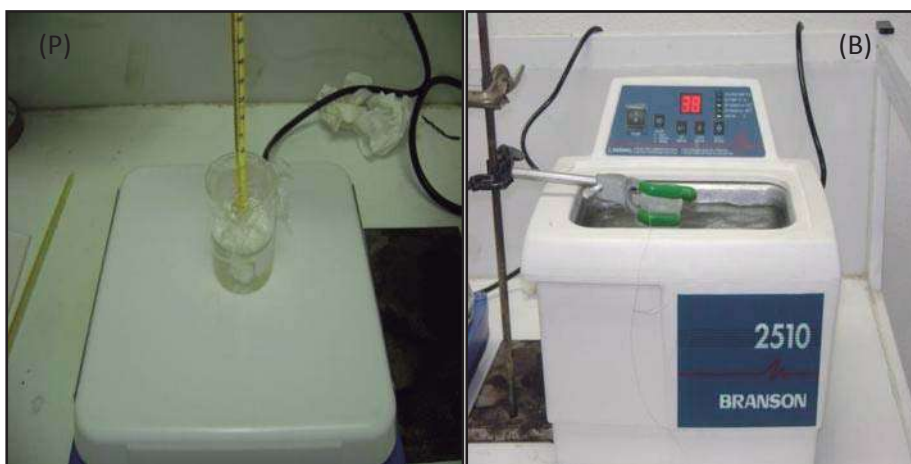


Figura 4.4. Medios de agitación utilizados para la deposición de la película de TiO_2 . Parrilla con agitación (P) y baño de ultrasonido (B).

El medio de agitación es un factor importante no solo en la formación de la película de TiO_2 , sino también en la estructura del soporte de sílica. Se inició el proceso con un tiempo de inmersión de $\frac{1}{2}$ hora en ambos medios de agitación ver Figura 4.4. La inmersión fue realizada dentro del sol de Ti (el cuál fue obtenido mediante vía básica y descrito en la metodología) a temperatura ambiente aprovechando una ventaja más de la técnica de Sol-Gel (Ingo y Col., 2001). Una vez concluido el tiempo de inmersión los monolitos fueron retirados de la solución y secados a temperatura ambiente para eliminar los restos de solventes, para su posterior proceso de calcinación a temperatura de 550°C .

Se observó que el tiempo de residencia de $\frac{1}{2}$, 1 y 3 horas, de los monolitos de SiO_2 en el baño de ultrasonido afecta directamente la estructura del mismo provocando una serie de fracturas que tuvieron efecto de colapso en el material de sílice. Esto puede ser atribuido a la rigidez de la estructura y a los movimientos vibratoriales de las moléculas de Si-O ocasionados por las ondas ultrasónicas. Posteriormente, se estudio el tiempo de inmersión a 1 y 3 horas, sometiendo los monolitos de Silicio en la solución de Titanio, para lo cual se observó que el medio de agitación de ultrasonido afecto

fuertemente la estructura del soporte. A estos tiempos de inmersión fueron observadas fracturas aún más frecuentes en los monolitos, provocando una disminución de la pastilla a trozos más pequeños debido al tiempo de exposición dentro del medio. Como resultado de este análisis en cuanto al medio de agitación fue necesario descartar los materiales inmersos en el baño de ultrasonido a 1 y 3 horas. Más adelante y de forma más detallada se realizará un estudio del monolito a $\frac{1}{2}$ hora bajo el mismo medio de agitación. Con la aplicación del tratamiento de ultrasonido como medio de agitación se pudo observar que al incrementar el tiempo de exposición de los monolitos hasta tiempos de 3 horas; éstos (monolitos) tendían a fracturarse con mayor frecuencia que con los tiempos de exposición más cortos, lo que se puede atribuir al efecto de la onda sobre el monolito rígido. Por otro lado, los monolitos que fueron inmersos en la solución de titanio en la parrilla con agitación a los tiempos en estudio ($\frac{1}{2}$, 1 y 3 horas), en dicho medio no presentaron fractura ó fisura. Con esto se puede concluir que el medio de agitación es un factor importante para la depositación de la película de TiO_2 sobre la superficie de los monolitos de SiO_2 . Después de estar inmersos en la solución de Titanio, los monolitos fueron secados a temperatura ambiente durante 24 horas y calcinados a 550°C para la obtención de la fase anatasa siguiendo el perfil de calcinación descrito en la Figura 3.3.

Después de determinar que el medio de agitación tenía influencia en la fijación de la película de TiO_2 , se procedió a estudiar si influía el número de ciclos de tratamiento en la cantidad de fase anatasa formada (ver Figura 4.5); para lo cual Kato y Col. (1995) y Montoya (1990), reportaron que la cantidad de ciclos (inmersión-secado-calcinado) de tratamiento tienen influencia en la cantidad de fase anatasa formada. Esto debido a que la cantidad de ciclos aumenta la cantidad de titanio sobre la superficie del sustrato.

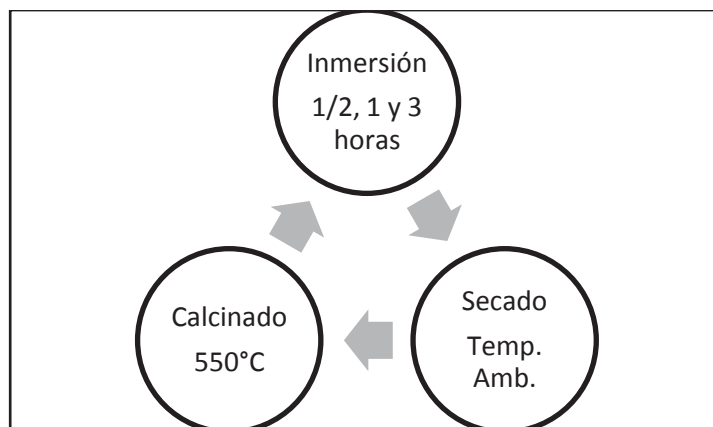


Figura 4.5. Ciclo de tratamiento utilizado para aumentar la cantidad de titanio.

Efectos mejorados de la actividad fotocatalítica de los materiales compuestos de TiO_2 han sido ampliamente investigados. Uno de los efectos más interesantes entre ellos es la obtención por combinación de materiales fotocatalíticamente inactivos como lo son el SiO_2 o Al_2O_3 (Miyashita y Col., 2001) y que proporcionan una alta área superficial al dispersar el catalizador sobre ellos. Los efectos mejorados de la actividad fotocatalítica del TiO_2 debido al mezclado o soportado con SiO_2 ya han sido reportados, uno de ellos es el trabajo de Anderson y Bard (1995), que concluyeron que la actividad mejorada del sol-gel de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ en la descomposición de rodamina-6G fue atribuida a la habilidad de adsorción de los sitios de SiO_2 y a la difusión de los oxidantes fotogenerados del dominio del TiO_2 sobre la superficie del SiO_2 , esto comparado con la utilización del TiO_2 puro.

4.3. Difracción de rayos X

Para aplicación de TiO_2 en procesos fotocatalíticos, se requiere obtener la fase cristalina anatasa (Linsebigler y Col., 1995), por lo que los difractogramas obtenidos se compararon con los reportados en la literatura para esta fase.

La calcinación mejora la cristalinidad de la partícula permitiendo organizar la estructura del material, lo que permite que sucedan cambios de fase para el TiO_2 amorfo. Brohan y Col. (1982), reportaron que el TiO_2 es transformado a anatasa a temperaturas superiores a 550°C bajo condiciones normales de presión ó a temperatura

ambiente por debajo de los 60 kbar. Algunos autores reportan que a temperaturas superiores a 550°C la fase anatasa cambia gradualmente a fase rutilo, con crecimiento del tamaño de partícula haciéndolo desfavorable para las reacciones de degradación fotocatalítica (Neppoliana, 2005). Es por ese motivo la ausencia de picos de rutilo en las películas de TiO₂ obtenidas (Lee y Col., 2005), debido a que los materiales fueron calcinados a 550°C y los picos coincidieron con las posiciones reportadas en la base datos del equipo para esta fase (Galindo, 2003).

En

la

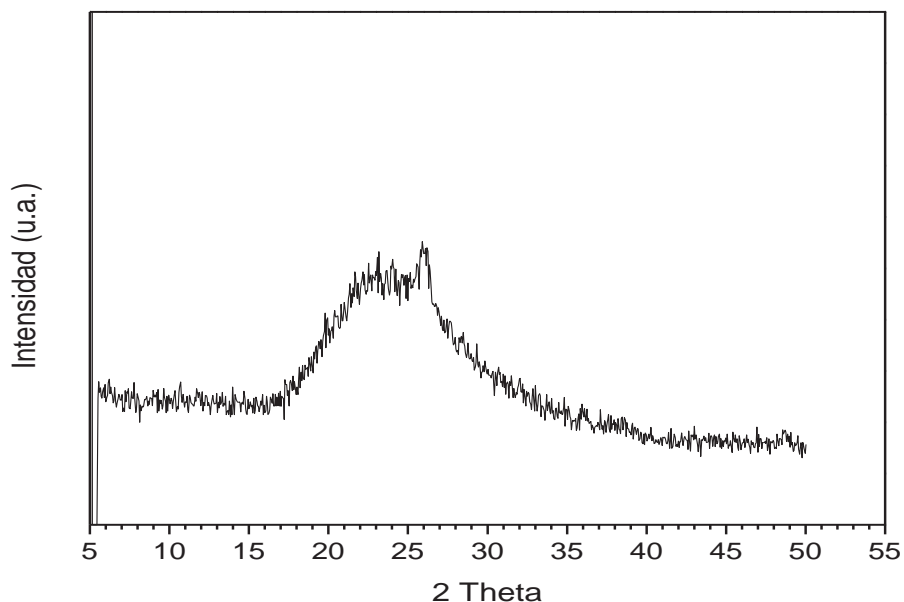


Figura 4.6 se muestran los resultados de difracción de rayos X de los monolitos de SiO₂ calcinados a 550°C por 5 horas. El tratamiento de secado de los monolitos se llevó a cabo a 100°C durante 14 horas bajo un perfil de calentamiento lento (ver Figura 3.2) y posteriormente calcinación a 550 °C. Se puede observar que no existen fases cristalinas presentes de SiO₂ debido a que las fases cristalinas del dióxido de silicio se forman calentando a temperaturas superiores a los 880°C (tridimita) y sigue bajo esta misma fase dentro de una zona de transición hasta los 1470°C donde la cristobalita es formada (Askeland, 1998). Se puede observar claramente en el ángulo 2θ comprendido entre aproximadamente 17-35°, la formación de un pico amplio asignado al amorfismo convencional de las silicas como ha sido reportado por Jongsomjit y Col. (2005).

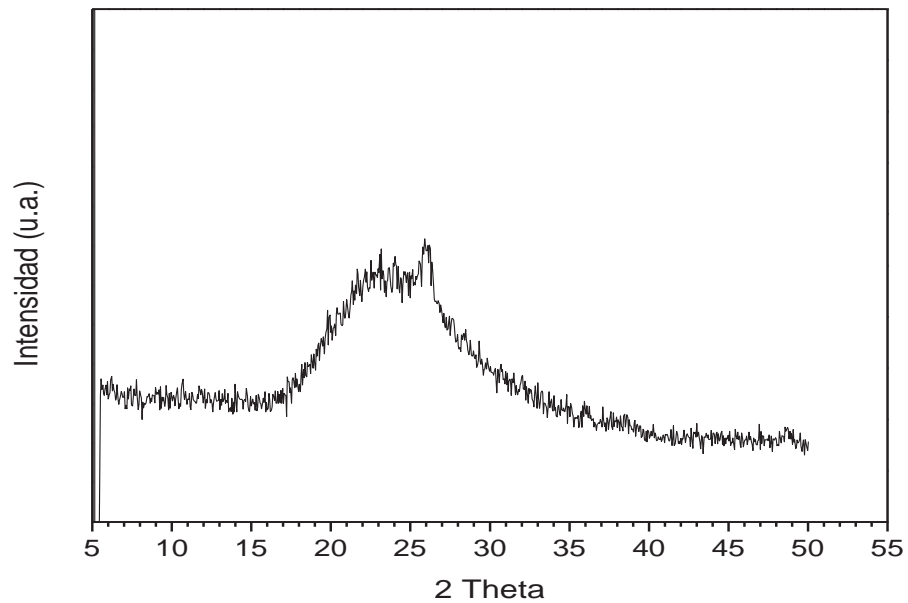
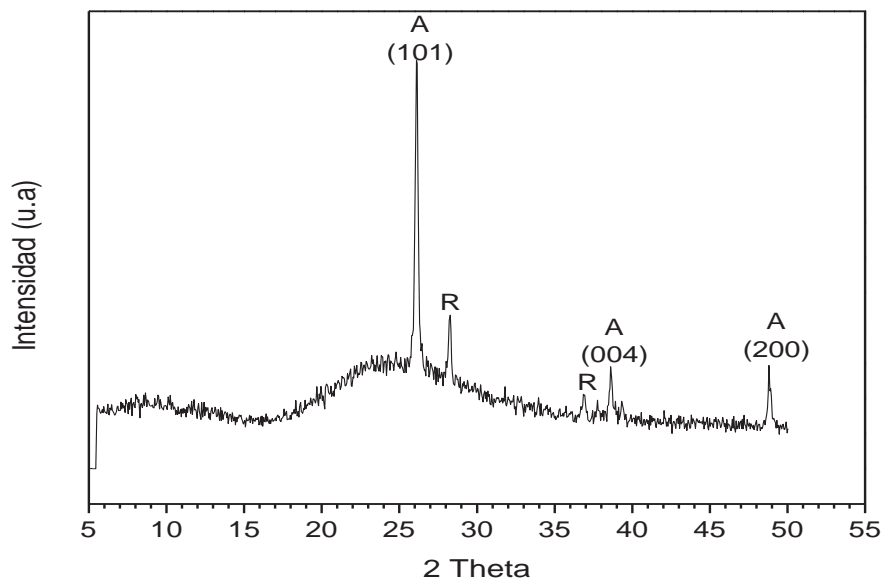


Figura 4.6. Diffractograma del monolito de SiO₂ calcinado a 550°C.

En

la



Figura

4.7 se muestra el patrón de difracción de la titania comercial (Degussa P25). Se puede observar la presencia de la fase anatasa (A) y la fase rutilo (R), en la que predomina la fase anatasa (relación de fase 3:1) de acuerdo con Ohno y Col. (2001); y con una

composición en porcentajes de 70:30% respectivamente. Este patrón es mostrado como referencia de comparación con los materiales sintetizados.

Todos los materiales sintetizados fueron calcinados bajo atmosfera de aire con la finalidad de favorecer la obtención del óxido de titanio. Además de ser un factor importante en la formación de carbón residual por remantes de compuestos orgánicos provenientes de los precursores de síntesis.

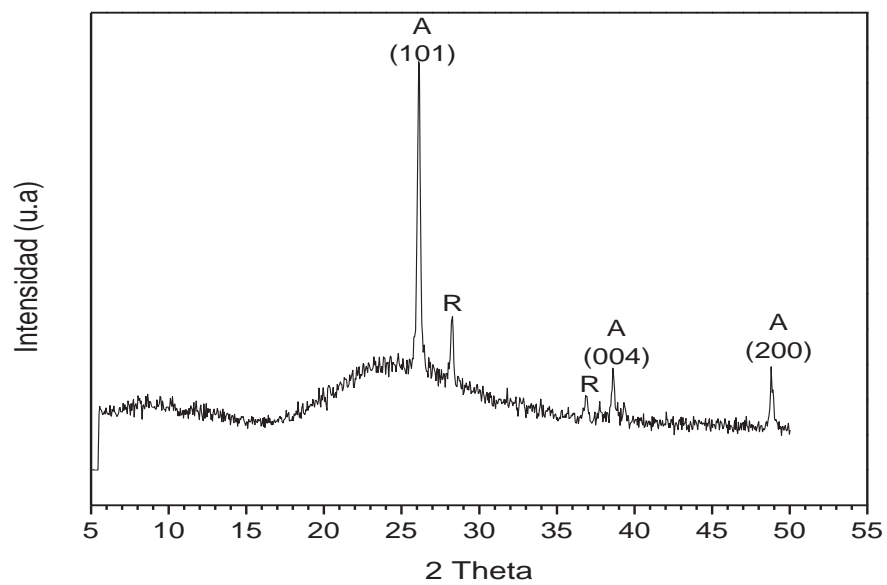
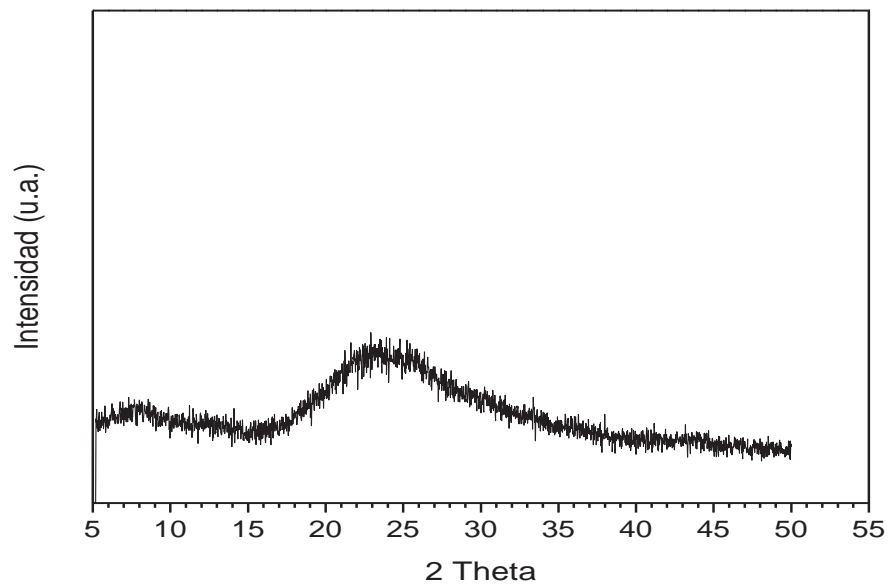


Figura 4.7. Patrón de difracción de TiO_2 Degussa P-25.

La



Figura

4.8 representa el patrón de difracción del material $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizado mediante vía ácida con tiempo de inmersión en la solución de titanio de 3 horas y calcinados a 550°C . El patrón de difracción no muestra presencia de fases cristalográficas del titanio, lo que puede ser debido a la formación de películas desordenadas sobre la superficie de los monolitos de SiO_2 .

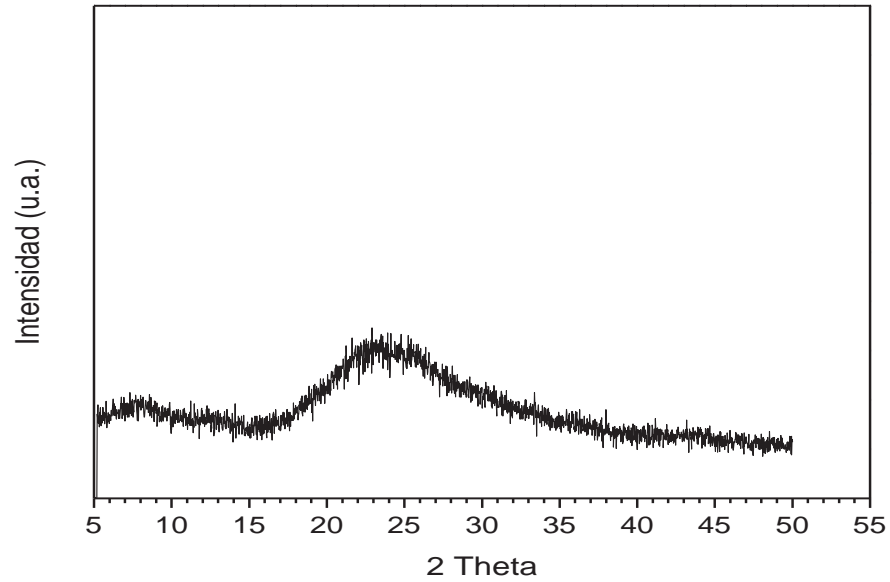
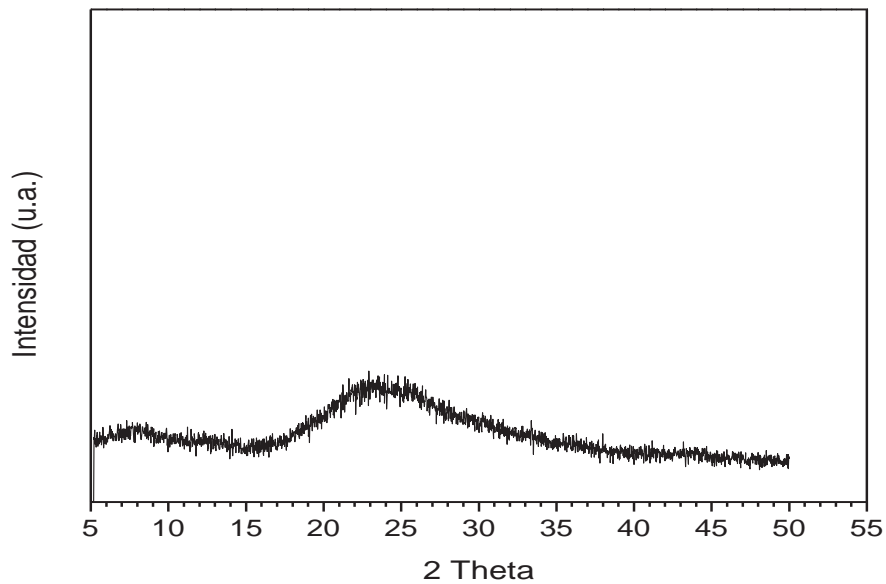


Figura 4.8. Patrón de difracción de materiales $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizados vía ácida a 3 hr de inmersión y calcinados a 550°C .

La



Figura

4.9 representa el patrón de difracción de los materiales $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ después de un ciclo de tratamiento y $\frac{1}{2}$ hora de tiempo de inmersión en la solución de Ti. Este patrón no

muestra aún presencia alguna de las fases cristalinas del TiO_2 , quizá debido a que con un ciclo de tratamiento no es el tiempo suficiente que permita una organización estructural sobre la superficie del monolito de SiO_2 o bien, a la formación de tamaños de cristal de fases de TiO_2 muy pequeños; que no son detectados por esta técnica (Warrier y Col., 2001).

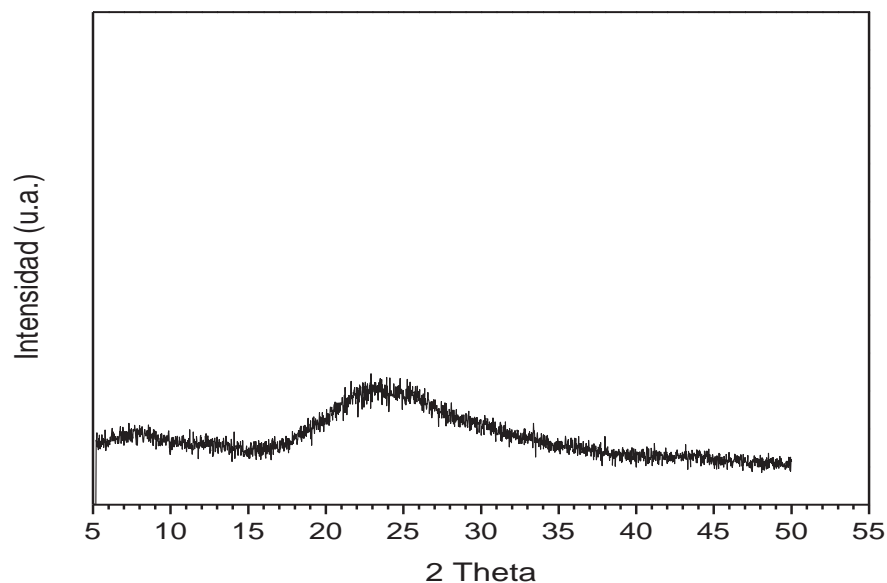
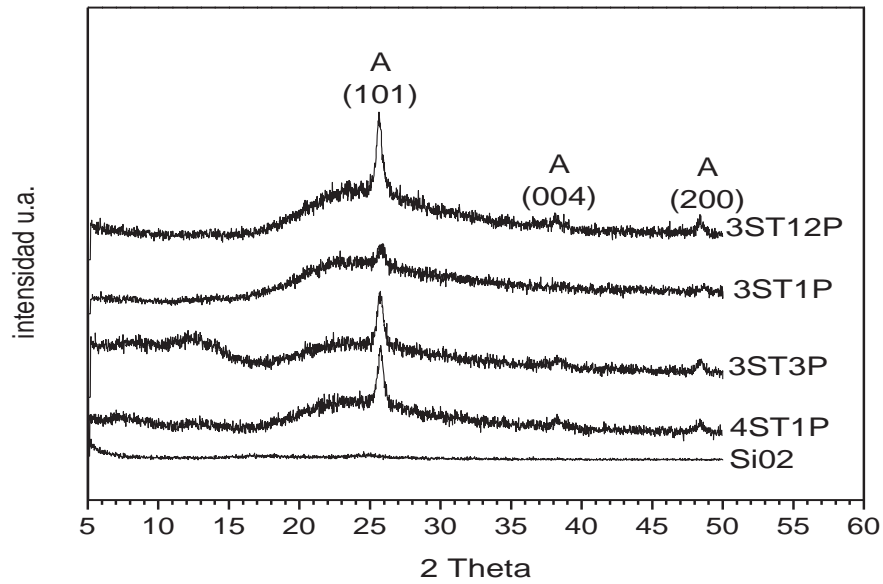


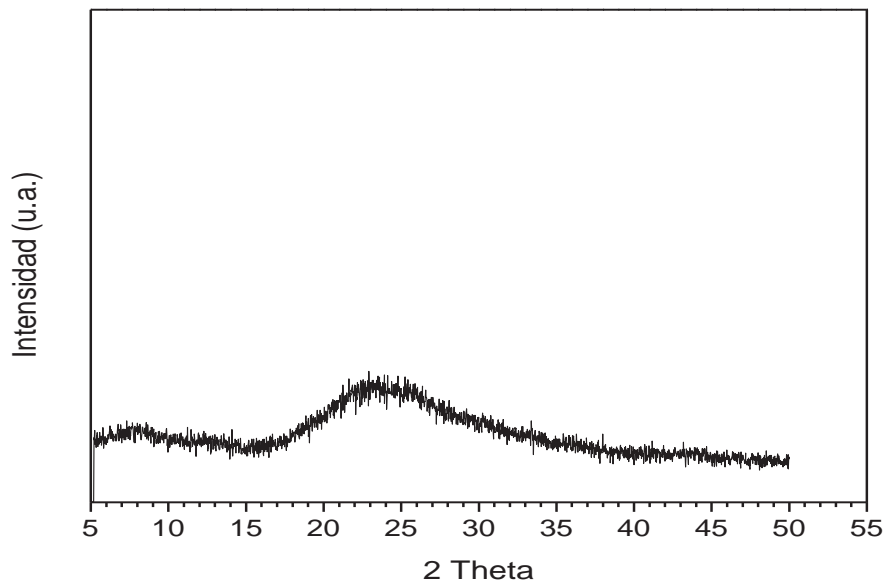
Figura 4.9. Patrón de difracción de rayos X de los materiales $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ después de un ciclo de tratamiento usando parrilla de agitación y tiempo de residencia de 1 hr sin agente de hidrólisis.

La



Figura

4.10 muestra el difractograma de los materiales silica-titania después de tres ciclos de tratamiento con $\frac{1}{2}$ hora de tiempo de inmersión dentro del sol de Ti, utilizando parrilla con agitación magnética (P) como medio de agitación del sol (3ST12P); y calcinados a 550°C . Comparando con la



Figura

4.9 se puede distinguir la presencia de la fase anatasa a 25.3, 37.8 y 48.5 en escala 2θ . El pico más intenso en 25.3° , corresponde a la dirección (101). A este tiempo y tratamiento de inmersión en el Sol de titanio no se observa la presencia de la fase rutilo, debido a que la presencia de silica inhibe la transformación de la fase anatasa a rutilo y coincide con lo reportado por Warriier y Col. (2001), siendo una de las principales ventajas de utilizar soportes para el TiO_2 , además de la eliminación de etapas de separación posteriores a su empleo.

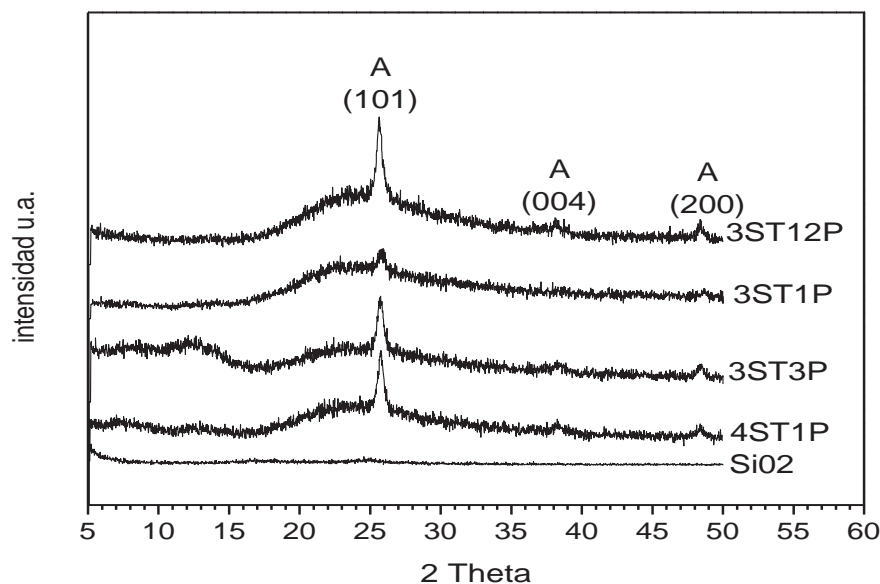
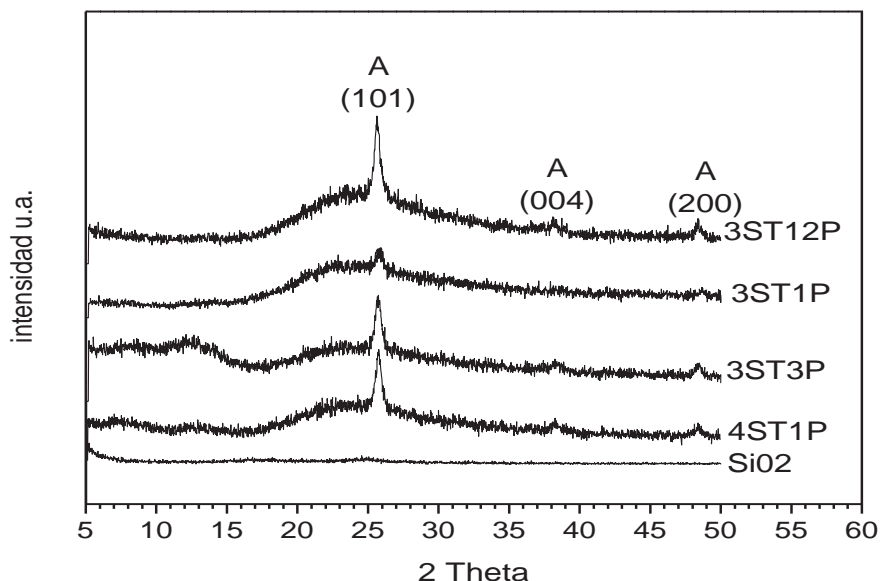


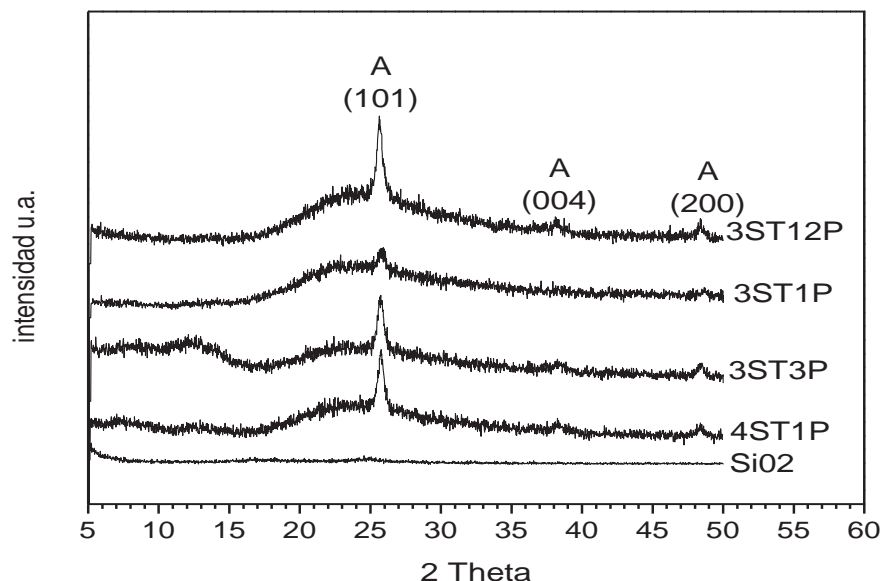
Figura 4.10. Patrones de difracción de rayos X de los materiales $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ obtenidos bajo las diferentes condiciones de síntesis y del soporte de SiO_2 .

El patrón de difracción de los materiales sintetizados mediante el uso de parrilla con agitación por un tiempo de 1 hora de inmersión y 3 ciclos de tratamiento (3ST1P) es mostrado en la



Figura

4.10. Se puede observar una disminución de la intensidad de los picos correspondientes a la formación de la fase anatasa. El patrón de difracción para los materiales $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizados, utilizando parrilla con agitación magnética (P); y con tiempo de inmersión de los sustratos de 3 horas dentro del sol de Ti (3ST3P) muestra los picos característicos de la fase anatasa. La intensidad del pico puede deberse al crecimiento del grano debido a la formación de aglomerados por efecto de la agitación y el tiempo de residencia, comparándolo con el tiempo de 1 hora y la misma cantidad de ciclos de tratamiento. El patrón de difracción de los materiales silica-titania después de cuatro ciclos de tratamiento, usando parrilla como medio de agitación y una hora de tiempo de residencia del monolito dentro del sol de Ti (4ST1P) también es presentado



en la

Figura 4.10. El aumento de los ciclos de tratamiento se llevó a cabo para determinar su influencia en la cantidad de la fase anatasa. El pico mayor de la fase anatasa presenta una formación bien definida con una intensidad ligeramente mayor a la de los otros patrones conteniendo esta misma fase cristalina.

4.4. Microscopía Electrónica de Barrido

La Figura 4.11 muestra la formación de la película de TiO₂ obtenida después de tres ciclos de tratamiento en baño de ultrasonido y con un tiempo de ½ hr de tiempo de residencia y calcinada a 550°C. En la micrografía se puede observar que la película es completamente homogénea con una superficie lisa en su totalidad. La ausencia de grietas puede atribuirse al efecto que ejerce la onda de ultrasonido sobre la superficie de la película al eliminar las asperezas formadas durante la incorporación del TiO₂. El análisis elemental realizado mediante EDS indica la presencia de Ti, Si y O; elementos principales de los materiales. Se observa un pico de Si a 2 keV bastante intenso, atribuido principalmente a una penetración del haz incidente sobre la película, lo que podría indicar un espesor delgado de la misma. Cabe resaltar que el baño con ondas de ultrasonido no fue considerado como un buen medio de agitación, debido a la baja resistencia mecánica que mostraron las muestras durante los tratamientos aplicados.

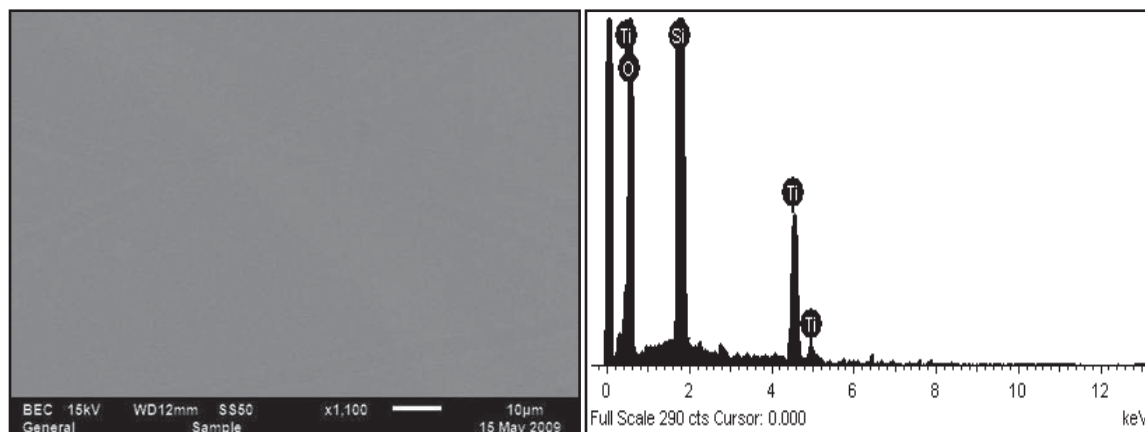


Figura 4.11. Micrografía MEB de la película de TiO_2 obtenida después de 3 ciclos de tratamientos usando baño de ultrasonido y $\frac{1}{2}$ hora de inmersión.

La micrografía MEB (Figura 4.12) de la película de TiO_2 obtenida después de 3 ciclos de tratamiento con media hora de tiempo de residencia dentro del sol de Ti, usando como medio de agitación parrilla (3ST12P), exhibe morfología homogénea con crecimiento lineal y superficie completamente lisa, que puede ser similar a la del baño de ultrasonido. La grieta mostrada en la esquina inferior derecha es la evidencia de la presencia de la película. El análisis EDS reveló la presencia de las especies de Ti y O, por lo que se asegura la presencia de la fase anatasa de acuerdo a lo obtenido en los patrones de DRX.

La buena adhesión de la película de TiO_2 sobre la superficie de los monolitos de SiO_2 , se debe en gran medida a la formación de los grupos siloxanos, mediante un enlace covalente por compartición de átomos de oxígeno siloxano con el Ti (Samuneva y Col., 1993). Esto puede explicarse en los siguientes términos: la superficie de la silica consiste de dos tipos de grupos funcionales: grupos silanoles ($\text{Si} - \text{O} - \text{H}$) y grupos siloxanos ($\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$). Los grupos silanoles son el sitio de actividad para cualquier proceso llevándose a cabo en la superficie; mientras los sitios siloxanos son considerados no reactivos. Los grupos silanoles poseen actividad de adsorción y presentan cierta actividad reactiva, cuando se da tratamiento térmico, la superficie de la silica se convierte en una superficie hidrofóbica debido a la condensación de la superficie de hidroxilos y la formación de grupos siloxanos (Londree, 2002).

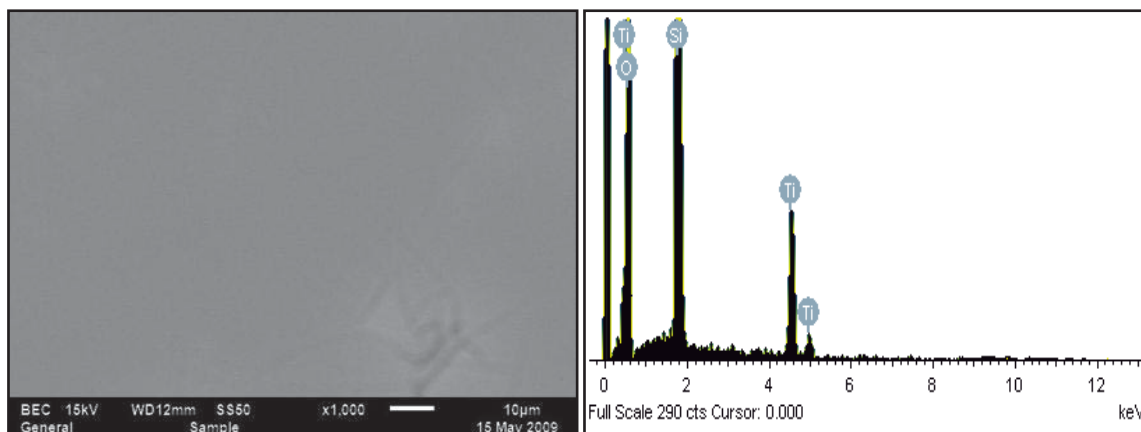


Figura 4.12. Micrografía MEB de la película de TiO_2 obtenida después de 3 ciclos de tratamientos usando la parrilla de agitación y $\frac{1}{2}$ hora de inmersión.

La Figura 4.13 muestra la micrografía de MEB de la muestra de 3 ciclos de tratamiento y 1 hora de tiempo de inmersión en parrilla de agitación magnética (3ST1P). En la que se puede observar que la película de TiO_2 sobre el monolito de SiO_2 presenta micro grietas, lo que puede indicar la heterogeneidad de la película debida principalmente a factores de estrés durante los procesos de secado y calcinado, así como a fenómenos de expansión. El estrés es provocado por reacciones químicas durante el secado por la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el soporte ($5 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}$) y la película de TiO_2 ($2.1\text{--}2.8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$) (Scott, 1985). Además se ha observado que el efecto de este fenómeno se vuelve mayor cuando el espesor de la película de TiO_2 incrementa.

La homogeneidad de las muestras mostradas en las Figura 4.11 y Figura 4.12 se relaciona a la ausencia de grietas desde que la formación cristalina ocurre, por un gran estrés compresivo generado, el cual es derivado del sinterizado de la película. Cuando el crecimiento del grano y la densificación de la película ocurren los efectos de estrés son reducidos, lo cual es visible al obtener películas con crecimiento homogéneo. El análisis elemental por EDS de la Figura 4.13 muestra la presencia especies de Ti y O. La ausencia de Si indica que debido a que el análisis EDS es puntual, el haz incidió sobre uno de los aglomerados formados durante el proceso. La presencia de especies

de oro (Au), hace referencia al recubrimiento utilizado para proporcionar los atributos conductores a las muestras para su análisis por MEB y EDS.

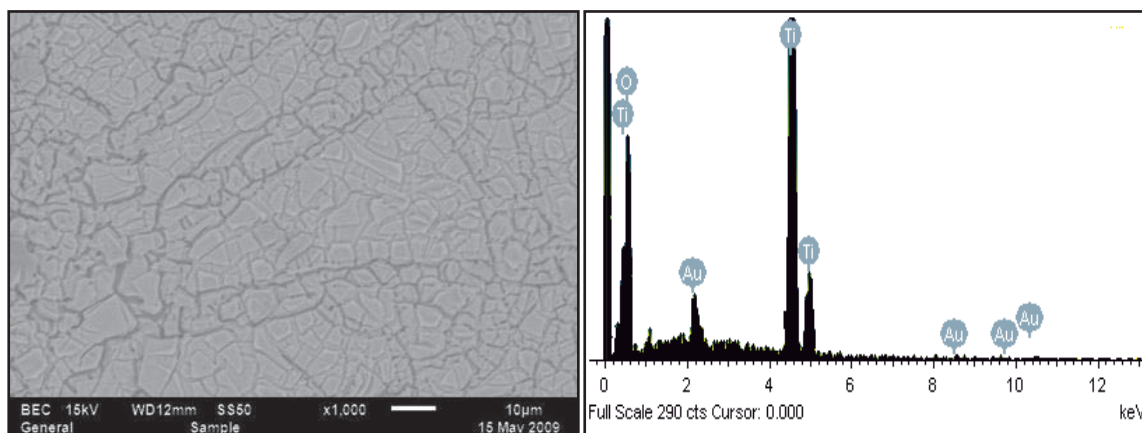


Figura 4.13. Micrografía MEB de película de TiO_2 obtenida después de 3 ciclos de tratamientos usando la parrilla de agitación y 1 hora de inmersión.

La Figura 4.14 muestra la morfología de la muestra para 3 ciclos de tratamiento y 3 horas de tiempo de inmersión usando parrilla con agitación (3ST3P). En comparación con la Figura 4.12 se puede hacer evidente la cantidad de material anclado en la superficie debido a la prolongación del tiempo de residencia formando aglomerados y grietas de la película de TiO_2 . Este incremento en la cantidad de catalizador depositado no se ve reflejado en los patrones de difracción mostrados en los análisis de DRX.

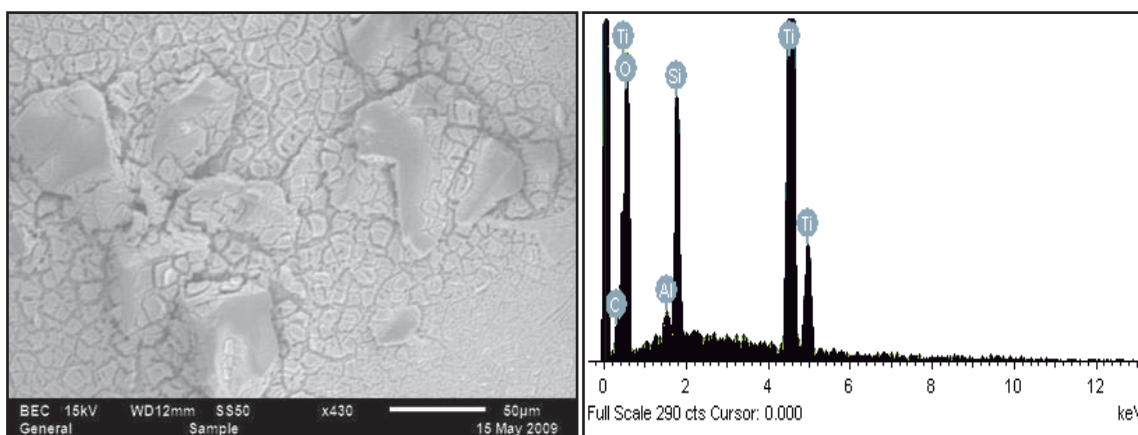


Figura 4.14. Micrografía MEB de película de TiO_2 obtenida después de 3 ciclos de tratamientos usando la parrilla de agitación y 3 horas de inmersión.

La Figura 4.15 corresponde a la película de TiO_2 después de cuatro ciclos de tratamiento y una hora de tiempo de inmersión bajo parrilla (4ST1P). La comparación del análisis EDS de esta figura con la Figura 4.13 confirma que el espesor de la película es una función directa del número de ciclos de tratamiento (Kato y Col., 1995). Balasubramanian y Col. (2003), reportaron que la extensión y frecuencia de las micro grietas se incrementa con el número de tratamientos.

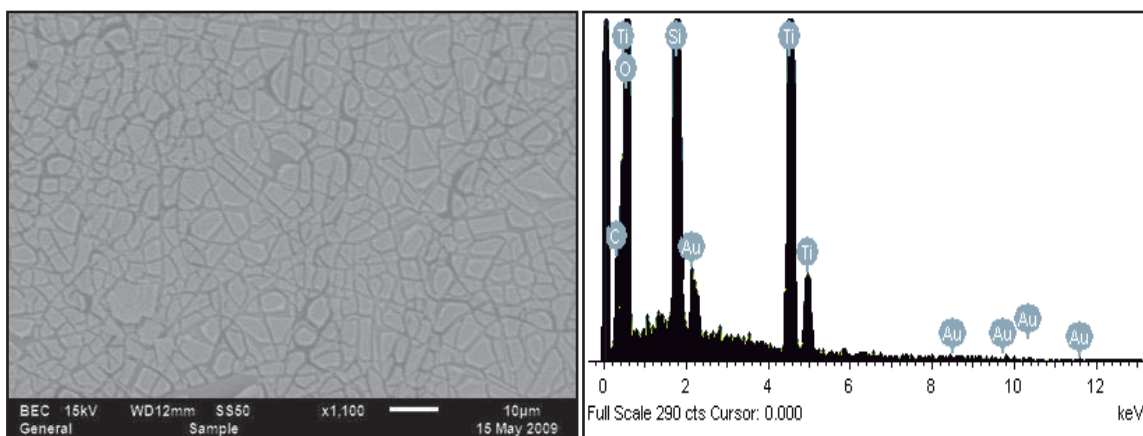
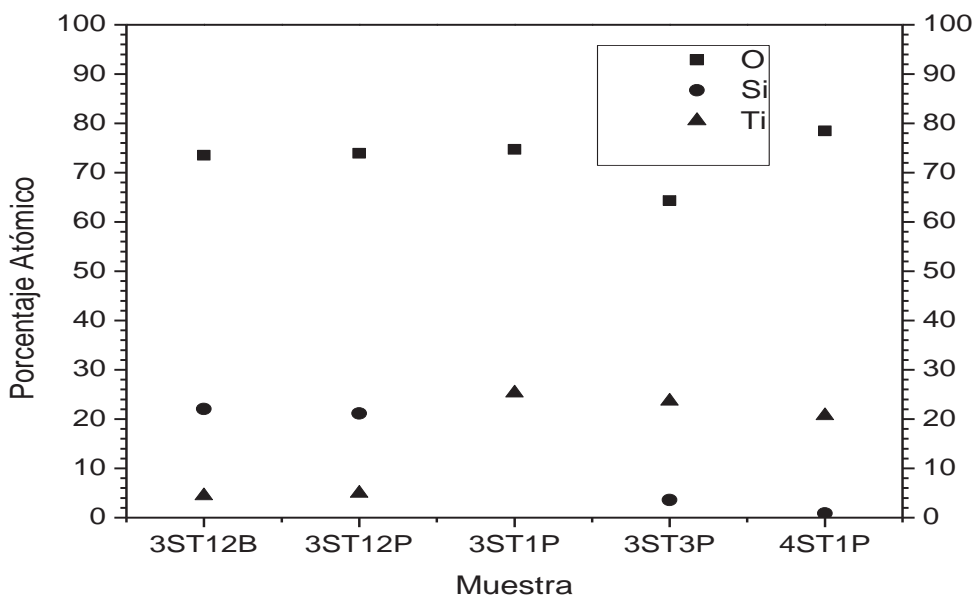


Figura 4.15. Micrografía MEB de película de TiO_2 obtenida después de 4 ciclos de tratamientos usando la parrilla de agitación y 1 hora de inmersión.

La Tabla 4.1 muestra la composición elemental mediante EDS de los materiales silica-titania sintetizados. El concentrado de los datos obtenidos es mostrado en la



Figura

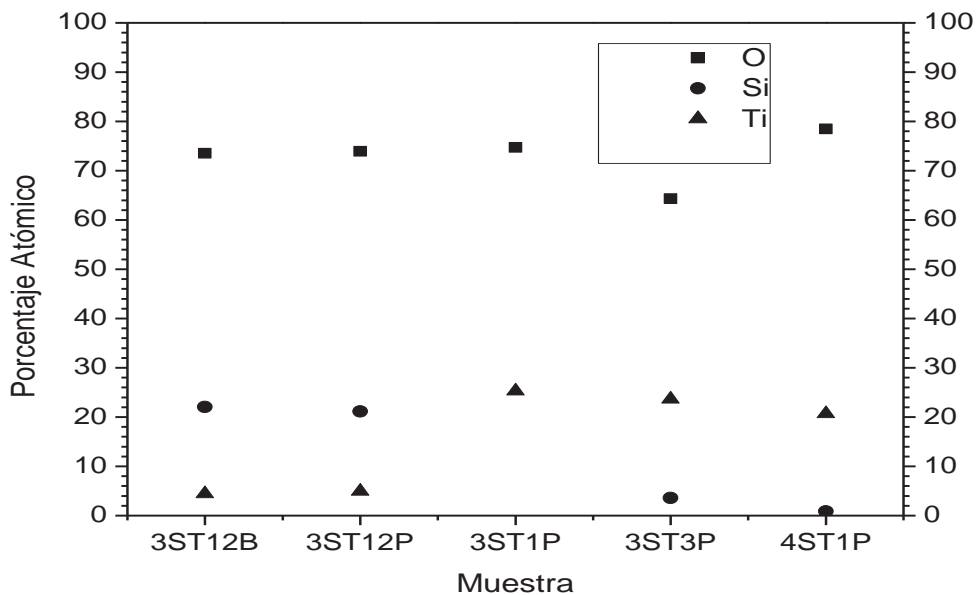
4.16.

Tabla 4.1. Composición elemental EDS de los materiales SiO₂-TiO₂ sintetizados.

Muestra	Ciclos	Tiempo de inmersión (hr)		Elemento Presente					
				Porcentaje en Peso			Porcentaje atómico		
				O	Si	Ti	O	Si	Ti
3ST12B*	3	½	B	58.58	30.84	10.57	73.52	22.05	4.43
3ST12P**	3	½	P	58.76	29.51	11.73	73.93	21.14	4.93
3ST1P	3	1	P	49.66		50.34	74.71		25.29
3ST3P	3	3	P	43.41	4.24	47.76	64.32	3.58	23.64
4ST1P	4	1	P	55.28	1.04	43.68	78.45	0.84	20.71

*B significa que la muestra ha sido preparada por baño de ondas, **P significa que la muestra ha sido sintetizada por parrilla con agitación

La



Figura

4.16 muestra la distribución elemental de los materiales caracterizados por EDS, se puede observar que los materiales sintetizados con tiempos de inmersión cortos (1/2 hora) muestran mayor porcentaje superficial de SiO_2 , lo cual puede estar atribuido con el espesor de la película, y por tanto esto hace suponer que a mayor tiempo de inmersión incrementa el espesor de la película de TiO_2 .

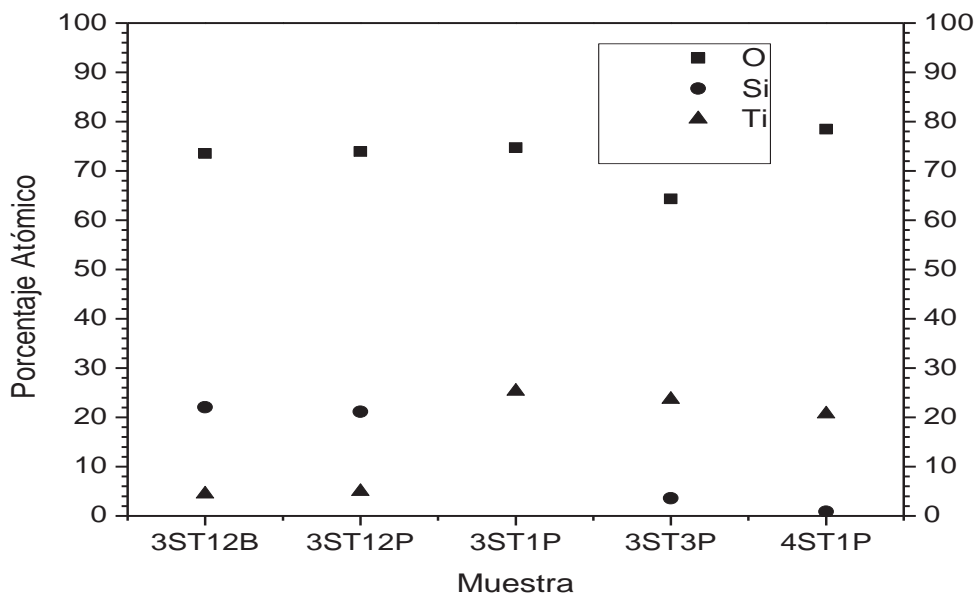
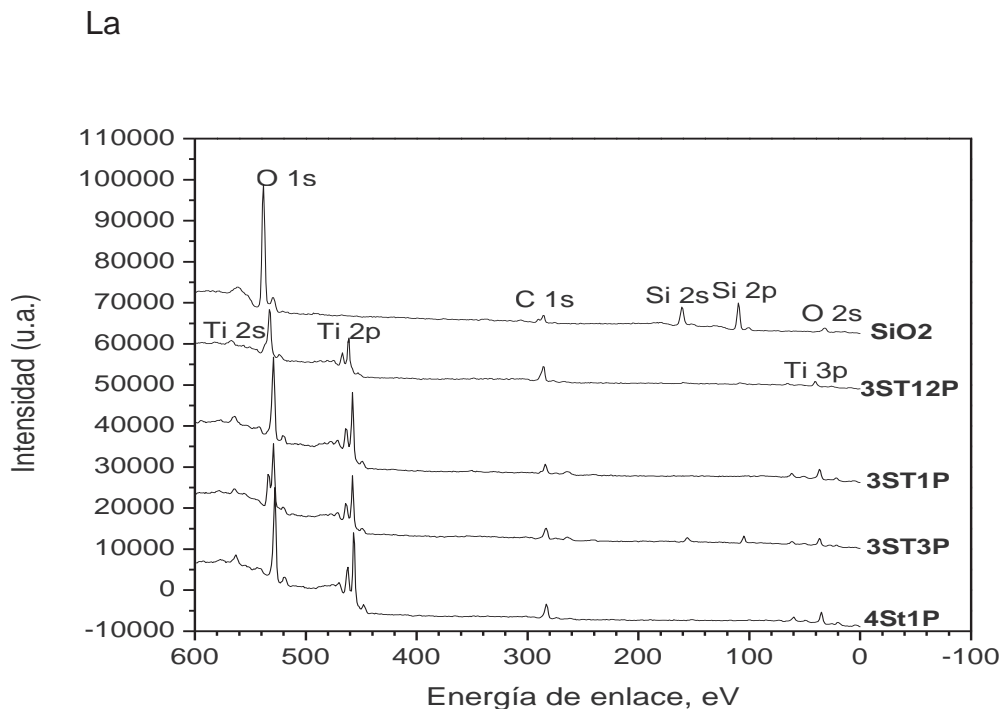


Figura 4.16. Distribución elemental de los materiales descritos en la tabla 4.1.

4.5. Espectroscopia de Foto Electrones de rayos X (XPS)

Los espectros XPS de los materiales sintetizados fueron referidos al pico de C1s (285 eV), resultado del carbón adventicio.



Figura

4.17 muestra el espectro de la superficie del sustrato de SiO₂, el cual consiste de elementos como C, O y Si. La presencia de carbón adventicio es usada para la calibración del equipo. Para análisis adicionales, se examinaron tres áreas del espectro de XPS: la región de C1s cercana a 285 eV, la región de O1s cercana a 538 eV y la región de Si2p a 110 eV. El espectro de XPS de la película de TiO₂ tratada a 550°C después de tres ciclos de tratamiento y media hora de tiempo de residencia en parrilla con agitación magnética (3ST12P) es mostrado también en a figura. El fotoelectrón del Ti2p aparece claramente a una energía de enlace a 460.9 eV, O1s a 532.9 eV, C1s a 285 eV y el Si2p a 108 eV. Además se distinguen los picos de XPS de Ti2s, Ti3s, Ti3p, Si2s y O2s. En el espectro XPS de la superficie de la película de TiO₂ calcinada a 550°C y con 3 ciclos de tratamiento y 1 hora de tiempo de inmersión (3ST1P) se puede observar la presencia de C, O, Ti y Si. La disminución en la intensidad de los picos de Si, puede ser atribuida al crecimiento de la película de TiO₂, el cual no es muy significativo en cuanto a la cantidad de fase anatasa presente, lo cual concuerda con lo mostrado en la difracción de rayos X y MEB.

El espectro XPS de la película de TiO₂ obtenida después de tres ciclos de tratamiento y 3 horas de tiempo de residencia (3ST3P) es mostrado también en la

Figura 4.17. Se puede observar la presencia de los cuatro elementos principales de los materiales sintetizados; C, O, Si y Ti. La presencia de titanio bajo diferentes orbitales (Ti3p, Ti3S, Ti2p, Ti2s), indican la formación de compuestos bajo diferentes estados de valencia del Ti. El espectro de XPS para la película de TiO₂ formada después de cuatro ciclos de tratamiento y 1 hora de tiempo de residencia (4ST1P) se muestra también en la **Figura 4.17**. El análisis del espectro revela la existencia de elementos como el C, O y Ti. La falta del Si comparado con los espectros anteriores, puede deberse al crecimiento de la película de TiO₂ debido al incremento de la cantidad de ciclos de tratamiento, lo cual está de acuerdo con lo reportado por Balasubramanian y Col. (2003), y que coincide con lo revelado en la imagen de MEB y el espectro EDS obtenidos en la Figura 4.15, la cual puede apreciarse el incremento de las micro grietas que son producidas al aumentar el espesor de la película de TiO₂, interfiriendo con la penetración del haz de rayos X y limitándolo a la medición del sustrato de SiO₂.

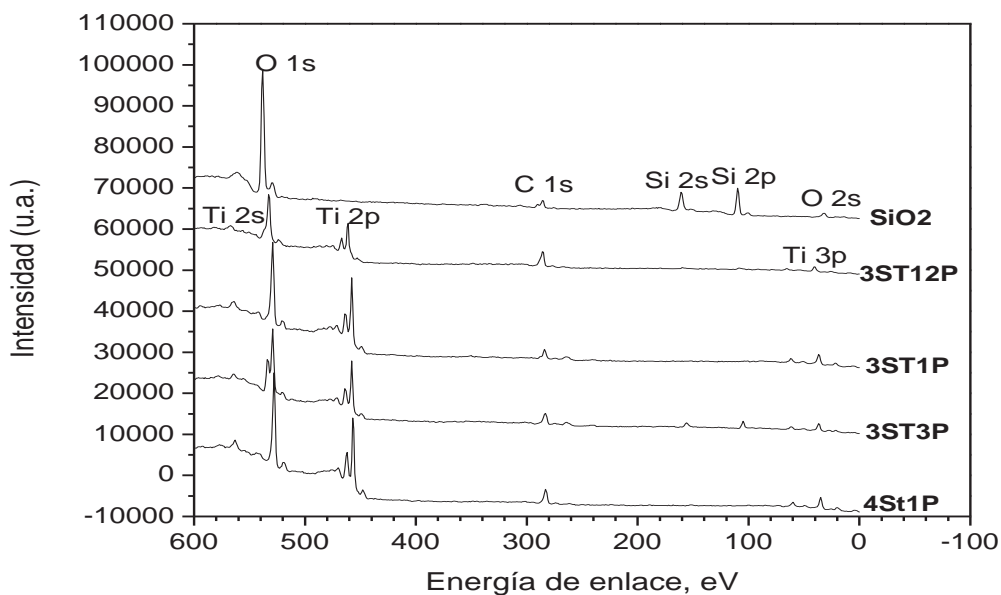


Figura 4.17. Análisis XPS de los espectros de los materiales a base de SiO₂ y SiO₂-TiO₂ obtenidos a las diferentes condiciones de síntesis.

Los espectros de alta resolución del nivel del núcleo del soporte de SiO₂ son mostrados en la Figura 4.18. La Figura 4.18-a, muestra el espectro de alta resolución

para el carbón (C1s). Especies superficiales carboníceas asociadas con grupos C=O (Chen y Col., 2003), C-O y C-Si, también pueden ser identificadas por su compuesto correspondiente en el espectro de XPS a 289.6, 285.9 y 283 eV respectivamente (Plyuto y Col., 2006). La señal de oxígeno detectada a 285.9 eV (C-O), se sugiere que es debida a uniones débiles de especies de oxígeno. La presencia de SiC indica que es formado en la etapa de crecimiento inicial del monolito de SiO₂ (Huang y Col., 2002).

La Figura 4.18-b, es representativa del espectro XPS de alta resolución del O1s. El espectro observado a 537.9 eV está relacionado al enlace formado del silicio con los radicales hidroxilo superficiales, característico de las silicas después de los tratamientos térmicos. Por último, se observa que a energía de enlace de 531.5 eV, el pico puede ser atribuido a diferentes compuestos de carbonos oxidados debido a alguna contaminación o la presencia de compuestos orgánicos (Geng y Col., 2006).

La Figura 4.18-c, muestra el espectro XPS del Si2p. La muestra refleja dos picos característicos a 109.2 y 104 eV, asignados a SiO₄ (Chao y Col., 1997; Ingo y Col., 2001) y a SiO₂ respectivamente (Libertino y Col., 2008). La presencia de ligaduras Si-O_x a 104 eV indican la presencia de una atracción fuerte entre el oxígeno y los compuestos de silicio.

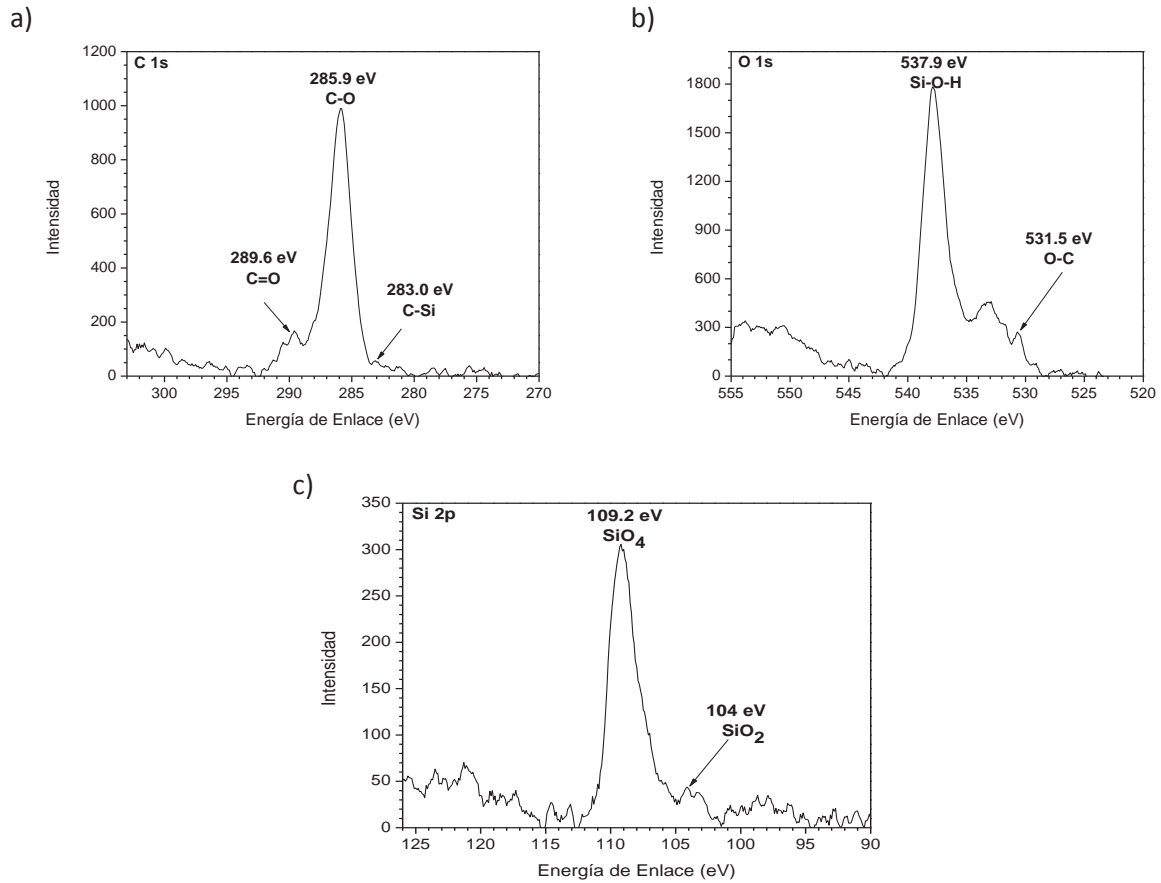


Figura 4.18. Espectros XPS de alta resolución para C1s (a), O1s (b) y Si (c); del monolito de SiO₂.

La

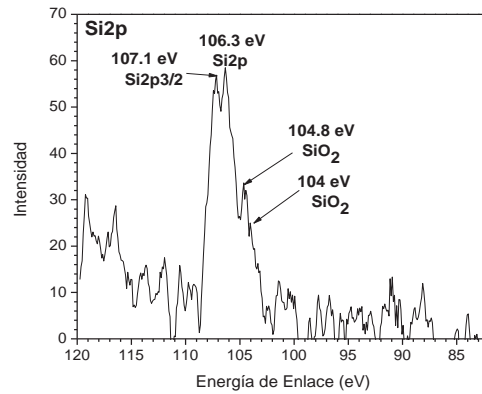
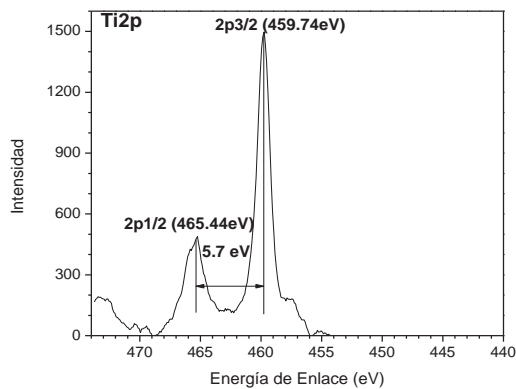


Figura 4.19 muestra los espectros de XPS de

alta resolución de C1s, O1s, Si2s y Ti2p. El espectro XPS del carbón C1s (ver

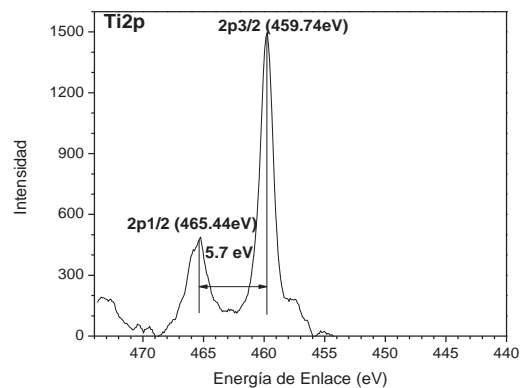
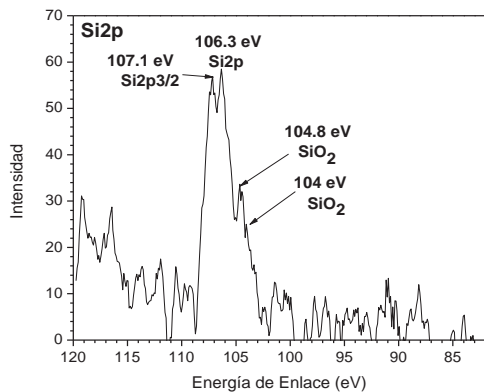


Figura 4.19-a), muestra las señales para el carbón (C) y el oxígeno (O). Se puede observar la existencia de la ligadura de C-C a una energía de enlace de 284.04 eV, lo que representa la calibración del equipo con carbón adventicio. La formación de ligaduras de C-O a una energía de enlace de 286.5 eV, sugiere la presencia de agua fisisorbida o ligaduras débiles de especies de oxígeno, como resultado de la existencia

de compuestos orgánicos presentes. El espectro de oxígeno O1s representado en la

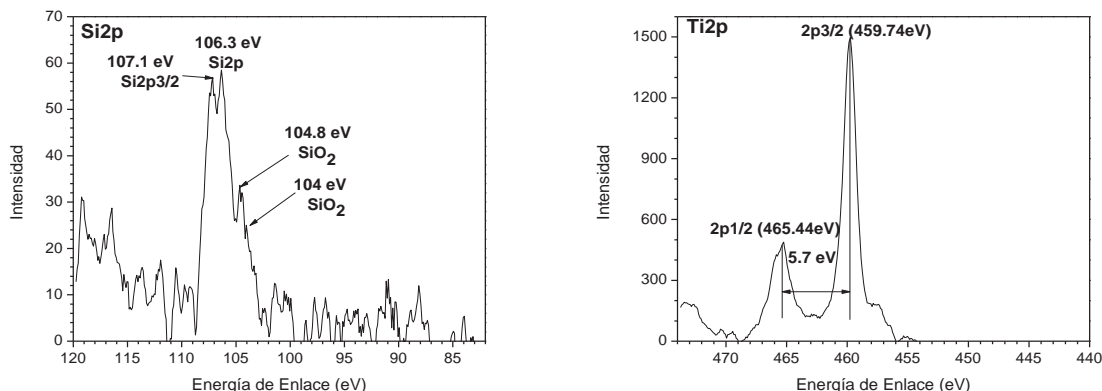


Figura 4.19-b, muestra la formación de diferentes ligaduras químicas de oxígeno, lo que representa la formación de óxidos de los metales en relación (Si y Ti) por energías de enlace. A energía de enlace de 535.7 eV, es observada la presencia del dióxido de silicio (Pan y Col., 2002). A 530.7 eV de la energía de enlace se puede observar un enlace de O-Ti, formando el dióxido de titanio (Ingo y Col., 2001; Marín y Col., 2008). Lo cual concuerda con los resultados obtenidos mediante rayos X, donde se puede observar la formación de la fase anatasa.

El espectro XPS de alta resolución de Si2p está representado en la

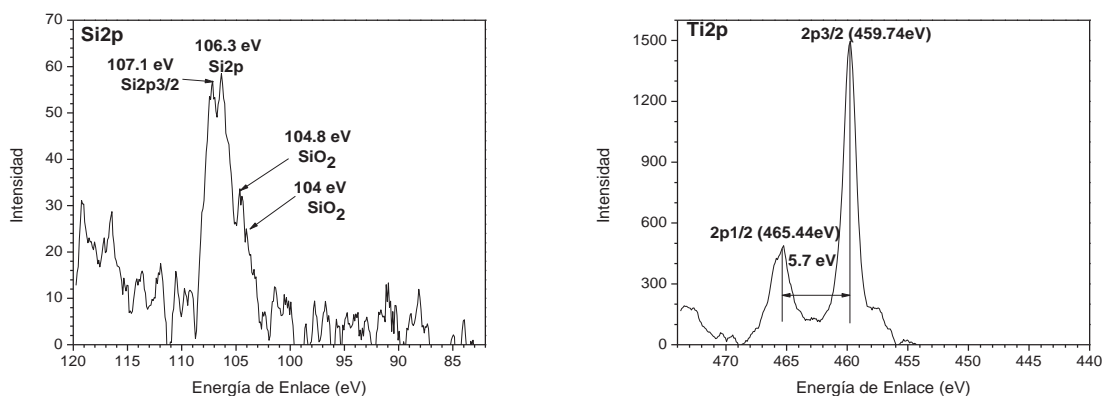


Figura 4.19-c. Se pueden determinar la presencia de diferentes enlaces de Si a energías de enlace de 107.1, 106.3 104.8 y 104 eV. La presencia de la señal a 104 eV es asignada a la presencia de SiO_2 (Libertino y Col., 2008). La variación en la energía de enlace de 104 en lugar de 103.4 como es reportado en la literatura, puede ser debido a la diferencia de carga entre el SiO_2 y el TiO_2 .

La

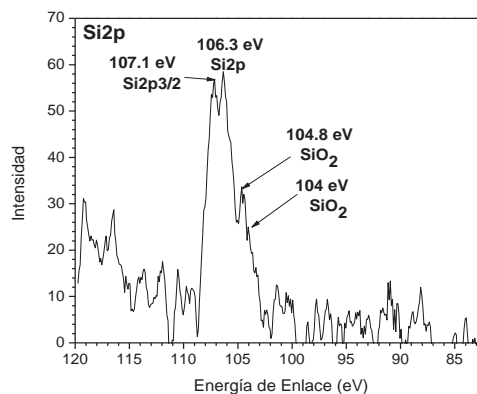
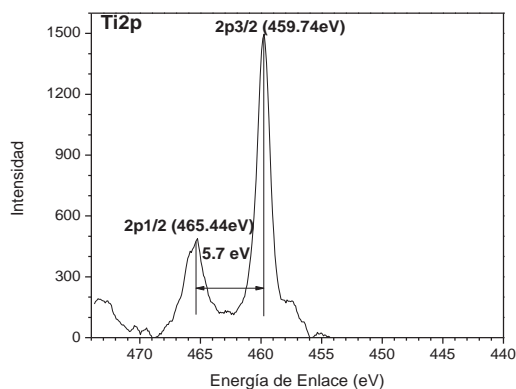


Figura 4.19-d, revela el espectro XPS del

titanio Ti2p obtenido en la superficie del TiO₂. Dos picos pronunciados son observados a energías de enlace de 465.44 y 459.74 eV, representativos de los estados Ti2p1/2 y Ti2p3/2 respectivamente. La división de los picos mostrados fue de 5.7 eV, lo cual indica un estado de oxidación del titanio de +4 (Bange y Col., 1991; Yu y Col., 2001). Se pueden comentar dos posibles causas del proceso de reducción del titanio, a) Durante la calcinación el carbón arriba de 500°C atrae al oxígeno de la atmosfera circundante a la capa de la red, lo cual hace que el Ti (IV) sea reducido a Ti (III), también una pequeña cantidad de Ti (IV) es reducida a Ti (II); b) la segunda causa puede ser por la difusión de algunos iones de Si desde el substrato, lo cual puede causar uniones o una alternancia de los aniones de oxígeno en la red de TiO₂, naturalmente el proceso dispone el acortamiento de los enlaces O-Ti y estimula la reducción de Ti (IV) a su estado de valencia más bajo (Yu y Col., 2001).

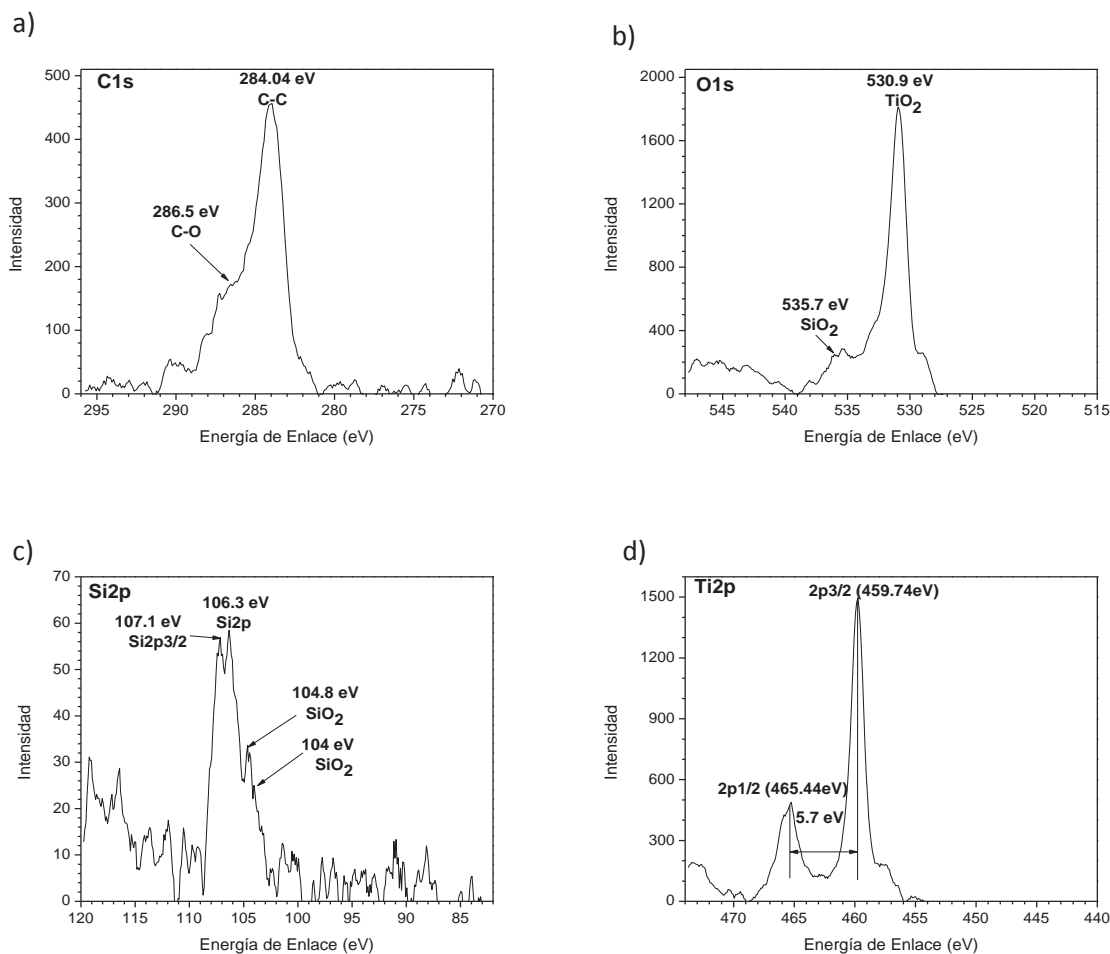


Figura 4.19. Espectros XPS de alta resolución para C1s (a), O1s (b), Si (c) y Ti (d); de los materiales $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ después de 3 ciclos de tratamiento y $\frac{1}{2}$ hr de tiempo de residencia.

El espectro XPS para C1s para los materiales 3ST1P revela la formación de uniones de carbón a energías de enlace a 284.04, 288.3 y 288.9 eV. La ligadura de C-C es observada a 284.04. La presencia de ligaduras de especies carbonosas asociadas con C=O pueden ser identificadas a 288.3 eV (Plyuto y Col., 2006). La distinción de señales a 533.7, 531.1 y 529.07 eV indica la presencia de interacción del oxígeno mediante la formación de ligaduras de óxidos de silicio (O-Si), compuestos orgánicos presentes (O-R) y óxido de titanio (TiO_2); respectivamente. El pico observado a 529.07 eV es característico de de óxidos de metales en transición (Martínez y Col., 2007). La energía de enlace de 104 eV es relacionado al SiO_2 (Libertino y Col., 2008). La señal del Ti2p está asociada con dos picos a 463.57 y 457.87 eV, con una separación

energética de 5.7 eV, la cual es representativa de la división de la órbita de giro para $Ti2p_{1/2}$ y $Ti2p_{3/2}$. Esto es una característica típica de la energía de enlace de Ti en TiO_2 estequiométrico (Chakraborty y Col., 2005).

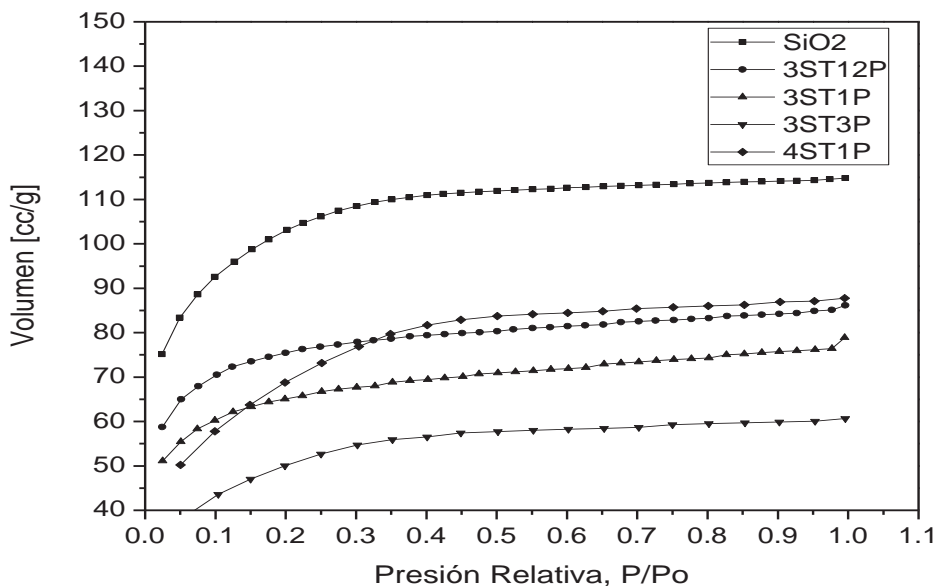
En los materiales 3ST3P se puede distinguir a una energía de enlace de 287.8 eV la presencia del enlace C=O, es debido al enriquecimiento de la composición de oxígeno dentro de la película de TiO_2 , después del ciclo de calcinado (Cheng y Col., 2006). La región del espectro XPS para el O1s muestra el pico a 529.6 eV, el cual es asignado a la presencia de óxido de titanio (Lee y Col., 2005). La ligadura del enlace C-O fue detectada a 531.5 eV. La presencia de un pico a 534.6 eV, representa la formación de óxido de silicio. Se pueden observar tres picos característicos a 105.7, 103.0 y 99.8 eV, lo que sugiere la presencia de $Si2p_{1/2}$, SiO_2 y $Si2p_{3/2}$ respectivamente, este último asignado al enlace Si-Si (Huang y Col., 2002). El espectro de alta resolución para el $Ti2p$ identifica dos picos característicos de $Ti2p_{1/2}$ y $Ti2p_{3/2}$, a 464.17 y 458.47 eV, respectivamente. El pico observado a 458.47 eV puede ser identificado como el del Ti (IV) del TiO_2 (Konishi y Col., 2004).

Para los materiales 4ST1P se representa el espectro del O1s; dentro del cual se distinguen tres espectros característicos a 534.6, 531.1 y 529.03 eV. En enlace de O-R a 531.1 eV puede ser atribuido a diferentes hidrocarburos oxidados como producto de alguna contaminación (Geng y Col., 2006) durante el proceso de calcinado dentro del horno de calentamiento debido a que materiales con diferentes elementos eran calcinados usando el mismo equipo. La presencia de enlaces de Si-O y Ti-O a 534.6 y 529.03 eV son representativos de SiO_2 y TiO_2 . La presencia de ambos metales sugiere una interacción entre ellos, por la formación de enlaces O-O. La variación de la energía de enlace de 5.7 eV entre los picos característicos para $Ti2p_{1/2}$ y $Ti2p_{3/2}$, indica la presencia de Ti (IV).

Los espectros XPS de alta resolución y que son discutidos en esta sección pueden ser contemplados en los apéndices complementarios donde se da de manera más detallada la información gráfica al respecto (ver Apéndice I. **Espectros XPS para los materiales SiO_2 - TiO_2 sintetizados.**

4.6. Medición de área superficial (BET) y distribución de tamaño de poro

Las isothermas de adsorción de nitrógeno para los materiales sintetizados, son mostradas en la



Figura

4.20. De acuerdo a la clasificación de Brunauer, Deming, Deming, y Teller (BDDT), las isothermas mostradas corresponde a isothermas del tipo I de acuerdo la clasificación de la Figura 3.14; característica de sólidos microporosos obtenidos mediante reacciones de hidrólisis ácidas. Se puede observar que el material que presenta el mayor volumen de adsorción corresponde a los monolitos de SiO_2 . También es posible observar que a medida que se incrementa el tiempo de inmersión del monolito en el sol de Ti este volumen de adsorción disminuye, lo cual puede estar relacionado con los espacios ocupados por el Ti en la estructura de SiO_2 , ya que el comportamiento de la isoterma es similar a la de los monolitos de SiO_2 .

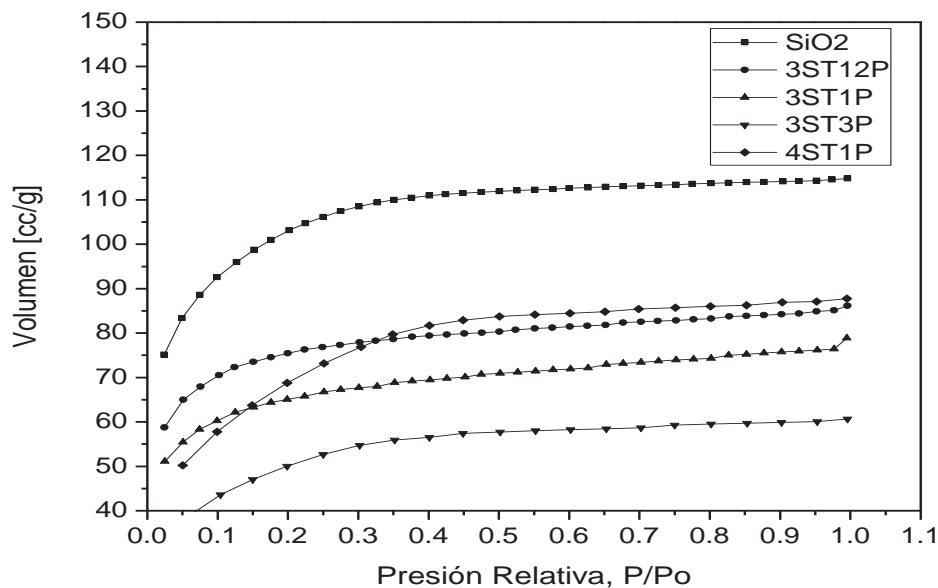
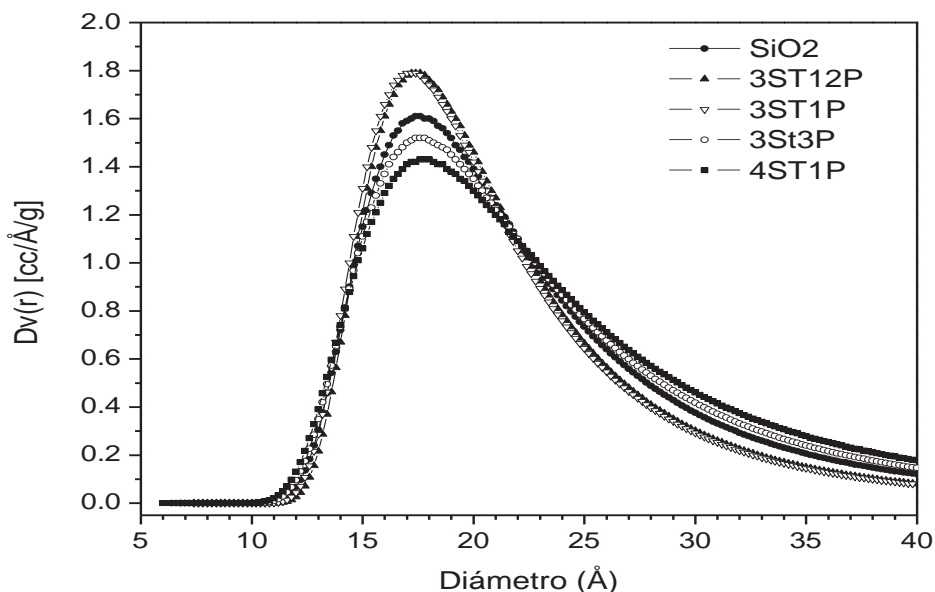


Figura 4.20. Isotermas de adsorción de nitrógeno para el monolito de SiO_2 y los materiales $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ calcinados a 550°C .

El desplazamiento en la relación de P/P_0 de la isoterma de adsorción de 0.0495 para los monolitos de SiO_2 hasta 0.097 para los materiales que tiene TiO_2 (material 3ST3P) puede ser atribuido a la fijación de las capas de TiO_2 sobre la superficie de SiO_2 .

La distribución del tamaño de poro para los monolitos de SiO_2 y los materiales $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ calcinados a 550°C , fue obtenida mediante el método de Dubinin-Astakhov (DA), característico para materiales microporosos, y es presentada en la



Figura

4.21. Es posible observar que para todas las muestras la distribución de diámetro de poro va desde 12 hasta 35 Å, con diámetro promedio de poro de 18 Å, que de acuerdo a la clasificación de la IUPAC correspondiente a materiales con estructura microporosa. Si los poros son demasiado pequeños, entonces todas las moléculas adsorbidas permanecen bajo la influencia de las fuerzas superficiales y hay pocas moléculas adsorbidas por las fuerzas intermoleculares entre ellas, conduciendo a la condensación. Dicho de otra manera, la adsorción llevada a cabo en materiales de poro pequeño es casi totalmente superficial (Burgess y Col., 1989).

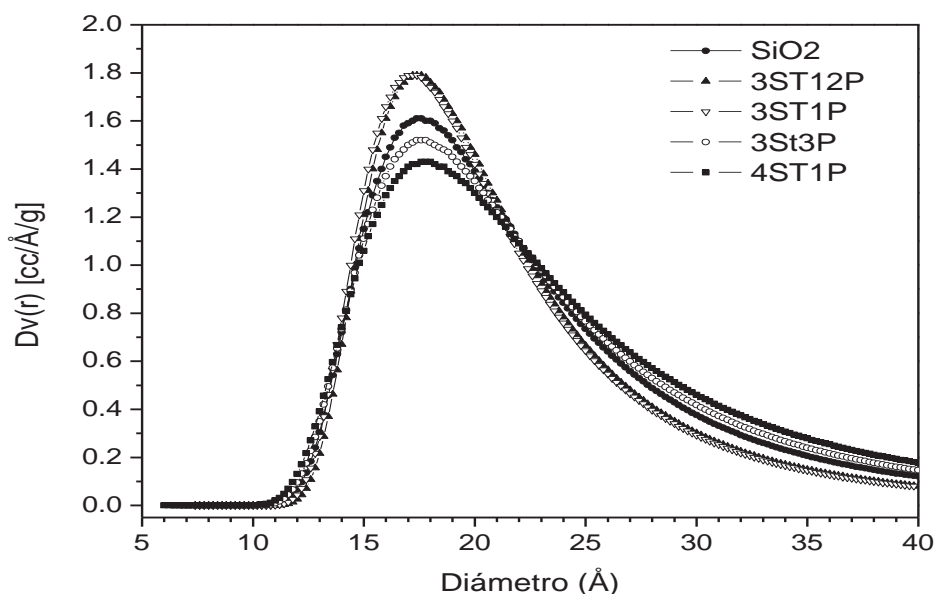
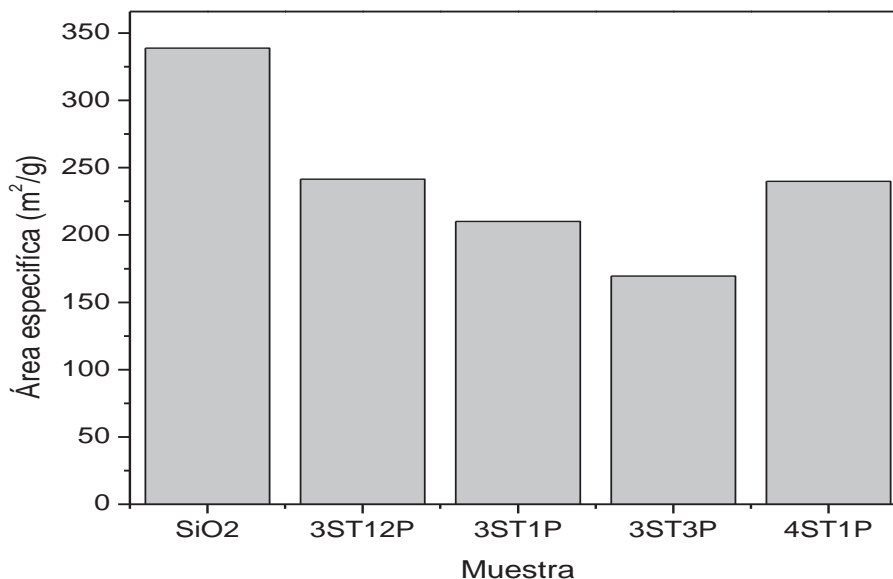


Figura 4.21. Distribución de tamaño de poro de los materiales sintetizados.

Otsuka y Col. (2008), reportaron que el radio (poro) y la porosidad disminuyen y que el área específica aumenta cuando la velocidad de secado es incrementada en los materiales de sílica-titanio.

En la **¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida.** se encuentran reportados los resultados de diámetro de poro obtenido por el método Dubinin-Astakhov (DA) y área superficial por el método BET. Se puede apreciar que la máxima área obtenida para los materiales corresponde a los monolitos de SiO_2 ($338.9 \text{ m}^2/\text{g}$) y que ésta tiende a disminuir a medida que se incrementa el tiempo de inmersión en el sol de Titanio hasta en aproximadamente un 50 %, como es el caso de la muestra 3ST3P, esto disminución puede ser debida al incremento de capas de TiO_2 sobre la superficie de SiO_2 , las cuales ocupan espacios específicos en la estructura de los monolitos de SiO_2 , además se puede relacionar con la disminución del volumen de adsorción observado en las isotermas de adsorción. Sin embargo, es importante mencionar que aunque el área superficial disminuye, la distribución de tamaño de poro se mantiene e incluso el diámetro promedio. En la



Figura

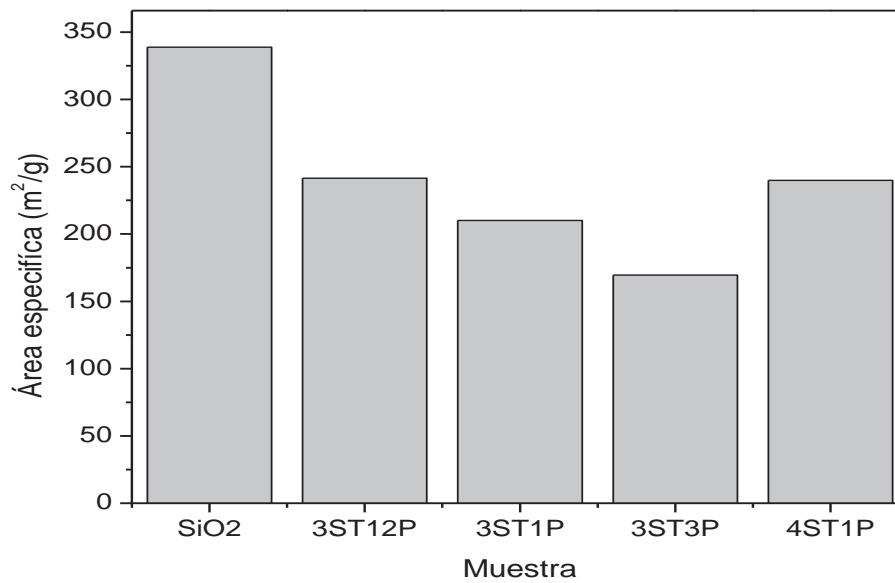
4.22 se reporta a manera de resumen el comportamiento de las áreas superficiales específicas para los materiales sintetizados. Las gráficas BET multipunto se apreciar en el Apéndice II. Análisis BET multipunto de los materiales SiO₂ y SiO₂-TiO₂ sintetizados.

Tabla 4.2. Área superficial y diámetro de poro de los materiales sintetizados.

Nombre Muestra	Diámetro de poro Promedio (Å)	Área superficial (m ² /g)
SiO ₂	18	338.9
3ST12P	18	241.4
3ST1P	18	210
3ST3P	18	169.5
4ST1P	18	239.9

La disminución en el área superficial es principalmente debido al colapso de los poros en polvos de TiO₂ que es causado por la transformación de titania amorfa a titania con fase cristalina anatasa.

La



Figura

4.22 muestra las áreas superficiales específicas para los materiales sintetizados. Las gráficas BET multipunto se pueden ver en el Apéndice II. **Análisis BET multipunto de los materiales SiO₂ y SiO₂-TiO₂ sintetizados.**

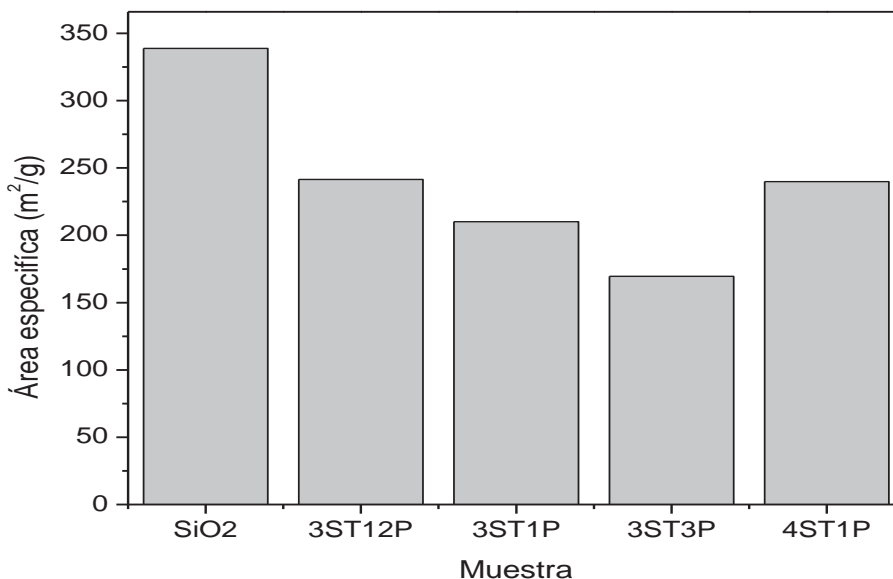


Figura 4.22. Área superficial obtenida de los materiales de SiO₂ y SiO₂-TiO₂ sintetizados.

4.7. Reacción de reducción de 2,4-dinitrofenilhidrazina mediante el método sistemático de identificación de aldehídos

Las muestras sintetizadas a los diferentes tiempos de inmersión en la solución de titanio fueron probados en la reacción de la oxidación selectiva de metanol para la obtención de formaldehído de acuerdo al esquema de reacción mostrado en la Figura 3.16, en el cual el condensador fue sustituido por un contenedor con la solución de 2,4-dinitrofenilhidrazina, en el que la corriente proveniente del reactor fue directamente burbujeada en la solución para atrapar el formaldehído. De acuerdo a esta técnica analítica de identificación de aldehídos, la presencia de micelas en forma de precipitados indicó la formación de la 2,4-dinitrofenilhidrazona, lo que indica la formación de formaldehído durante la reacción (Shriner y Col., 1998). Grob y Barry (2004), mencionan en su libro que esta técnica es una alternativa asistencial para la identificación de los grupos funcionales de compuestos orgánicos.

La Figura 4.23 muestra la fotografía obtenida después de la reducción de la 2,4-dinitrofenilhidrazina, mediante el método sistemático de identificación de aldehídos, en

la cual se presenció el crecimiento de las micelas de 2,4-dinitrofenilhidrazona, de acuerdo a la reacción mostrada en la Figura 3.17. La identificación se dio mediante la precipitación de partículas de color rojo oscuro, que indican la presencia del compuesto aldehído.



Figura 4.23. Solución indicativa de la reducción de 2,4-dinitrofenilhidrazina con la presencia de formaldehído utilizando los materiales 3ST12P.

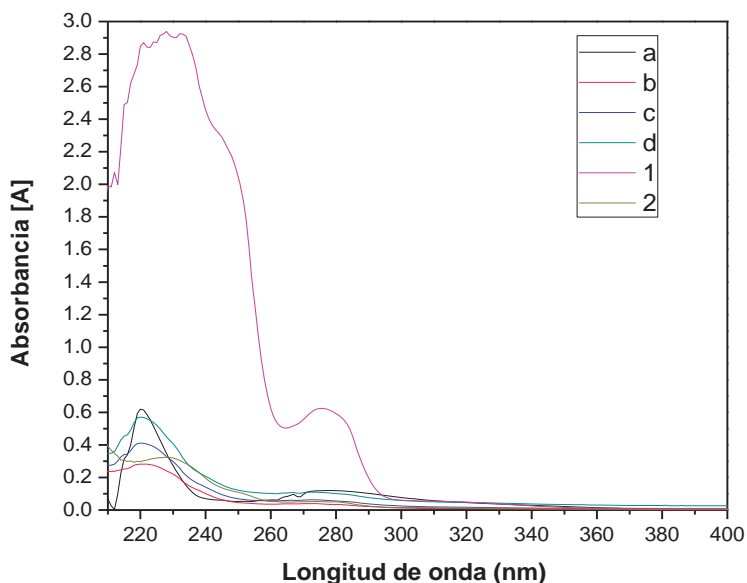
4.8. Espectroscopia UV-Vis

Debido a que la reacción de reducción de 2,4-dinitrofenilhidrazina es un método visible para identificar el formaldehído se realizó espectroscopia UV-Vis para corroborar esta formación, para lo cual fueron preparadas diversas soluciones de formaldehído en metanol con la finalidad de preparar una curva de calibración y poder determinar los productos de reacción, resultados que se muestran en la Figura 4.24. Se puede observar que a una longitud de onda de 220 nm se presenta la absorbancia máxima de las curvas, coincidiendo con el rango de absorción de los aldehídos que se encuentra dentro de los 208-242 nm (Avellaneda, 2009).

La Tabla 4.3 muestra las soluciones empleadas para el ajuste de la curva de calibración.

Tabla 4.3. Soluciones de calibración.

Muestra	Absorbancia	Dilución	Concentración (mol/L)
a	0.6188	Puro	1.38306E-05
b	0.2813	4 mL de metanol + 0.25 mL de 6	3.86868E-05
c	0.4115	3.5 mL de 7 + 0.5 mL de 6	5.06354E-05
d	0.5701	3.5 mL de 8 + 0.5 mL de 6	7.5449E-05

**Figura 4.24.** Espectros UV VIS para la determinación del contenido de formaldehído.

Los cuatro niveles de estándares de calibración fueron preparados en el rango de $1.38306\text{E-}05$ a $7.5449\text{E-}05$ mol/L. Los resultados muestran un coeficiente de correlación de 0.9181. La curva de calibración es mostrada en la Figura 4.25 y en base a ella se determinó una concentración de $1.43919\text{E-}05$ mol/L para la disolución de la curva 2 que corresponde a una muestra tomada de reacción para el catalizador 3ST12P dentro del reactor de lecho empacado, la cual tiene un factor de dilución de 46, que proporcione una concentración total de formaldehído de 0.000662026 mol/L, o lo que es lo mismo 0.019880629 gr/L de formaldehído. Stokke y Col., (2006), obtuvieron formaldehído mediante la foto oxidación de metanol, usando composites de silica-titania dentro de un reactor de lecho empacado, con concentraciones de 0.28 ppm con una

eficiencia del 27% de remoción de metanol. Esto nos indica que los valores obtenidos en nuestro sistema nos arroja resultados superiores a los reportados por Stokke.

La curva 1, representa una dilución de 2 mL de producto en 1.5 ml de metanol, se calculó una concentración de 45.7345E-05 mol/L, con lo que se respalda la mayor absorbancia para esa curva a 220 nm. Esto indica mayor del 37% de concentración de formaldehído. Por lo tanto, se puede decir que el catalizador 3ST12P presentó buena conversión de metanol, incluso por encima de algunas concentraciones ya reportadas.

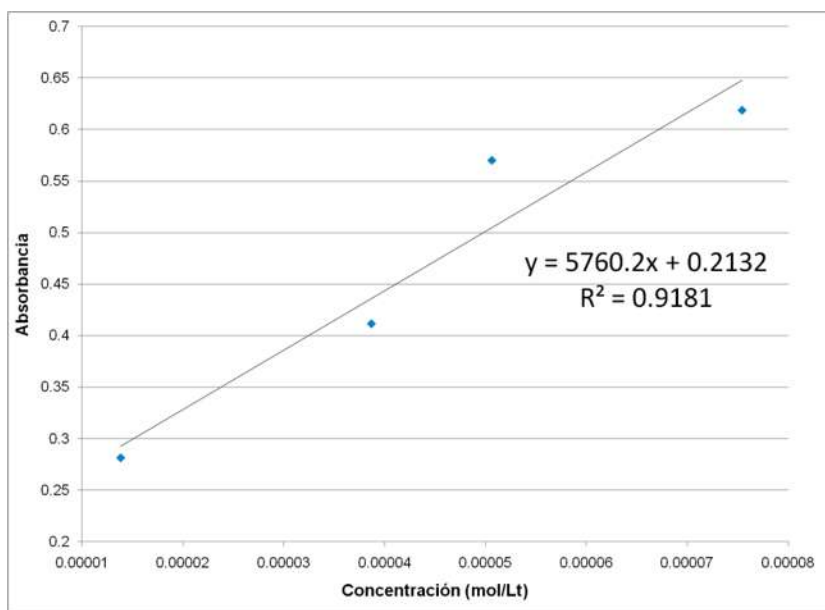


Figura 4.25. Gráfica de calibración.

Capítulo V. Conclusiones

- El control de la velocidad de secado de los monolitos de SiO_2 durante el proceso de envejecimiento del gel, permitió la obtención de materiales con diámetros de poro definidos en el rango de mesoporosidad como lo indicaron los resultados de isotermas de adsorción y porosidad, con una forma estructural bien definida de acuerdo al recipiente contenedor donde se realizó el secado.
- El uso de la dietanolamina para la obtención de las películas de dióxido de titanio, permitió obtener películas con una buena transparencia y con una excelente fijación al sustrato de silica.
- El medio de agitación es importante para la síntesis de los materiales. El uso del baño de ultrasonido no es recomendable para este tipo de materiales, debido a la rigidez que presentan y su pobre estabilidad estructural ante las ondas ultrasónicas, que provocan la fractura de la estructura. El tiempo de contacto para este medio de agitación indica que la frecuencia y cantidad de fracturas aumenta directamente con el tiempo de exposición.
- El tiempo de inmersión de los monolitos de SiO_2 dentro del sol de Ti, afecta la homogeneidad y espesor de la película de titania; así como la cantidad de fase anatasa presente sobre los monolitos de silica. Un mayor tiempo de exposición en el sol de Titanio no está directamente ligado a la cantidad de fase cristalina anatasa obtenida; esto de acuerdo a los resultados obtenidos por difracción de rayos X. El tiempo de exposición del monolito de SiO_2 de $\frac{1}{2}$ hora dentro del sol de Ti, presenta la mayor cantidad de fase anatasa, indicando que la adsorción de la silica es mejor a tiempos cortos de exposición, obteniendo de esta manera mayor área superficial específica.
- La cantidad de ciclos de tratamiento son proporcionales al espesor de la película de titania, específicamente a la fase anatasa.
- El efecto de la temperatura de secado y calcinado, son un factor importante en la formación de micro grietas en la película de TiO_2 de acuerdo a los resultados de MEB. La presencia de estas microgrietas, está ligado a la diferencia en los coeficientes térmicos de los materiales. La cantidad de ciclos de tratamiento también aumenta la frecuencia de las grietas

- Los análisis de XPS revelan la presencia de titanio 4+ en las películas sintetizadas. La existencia de la relación Si-O-Ti, puede ser observada también en los resultados de XPS. Esto nos indica una eficiente fijación de la película de titania al monolito de SiO₂, mediante la interacción de los grupos hidroxilos superficiales y la formación de enlaces covalentes de O.
- Los análisis de fisisorción indican la presencia de materiales microporosos, esto de acuerdo a las isothermas del tipo I obtenidas. La adición de la titania tiene resultados negativos en el área superficial, debido a que a medida que se incrementa el tiempo de contacto con el sol de Ti, el área disminuye hasta en un 50 % para tiempo de 3 horas, sin embargo el diámetro de poro se mantiene prácticamente constante e independientemente al tiempo de inmersión.
- La presencia de formaldehído como producto de reacción de la foto oxidación de metano fue observada mediante la identificación sistemática de aldehídos. La reducción de la 2,4-dinitrofenilhidrazina a 2,4-dinitrofenilhidrazona es el indicativo de la obtención de formaldehído. Se determinó una concentración final del producto de reacción de 1.43919E-05 mol/L, mediante la aplicación de la técnica de UV VIS, que es un valor alto comparado con otros sistemas previamente reportados en la literatura.

Apéndice

Apéndice I. Espectros XPS para los materiales $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizados.

Espectros XPS del C1s, O1s, Si2p y Ti2p de los materiales 3ST1P.

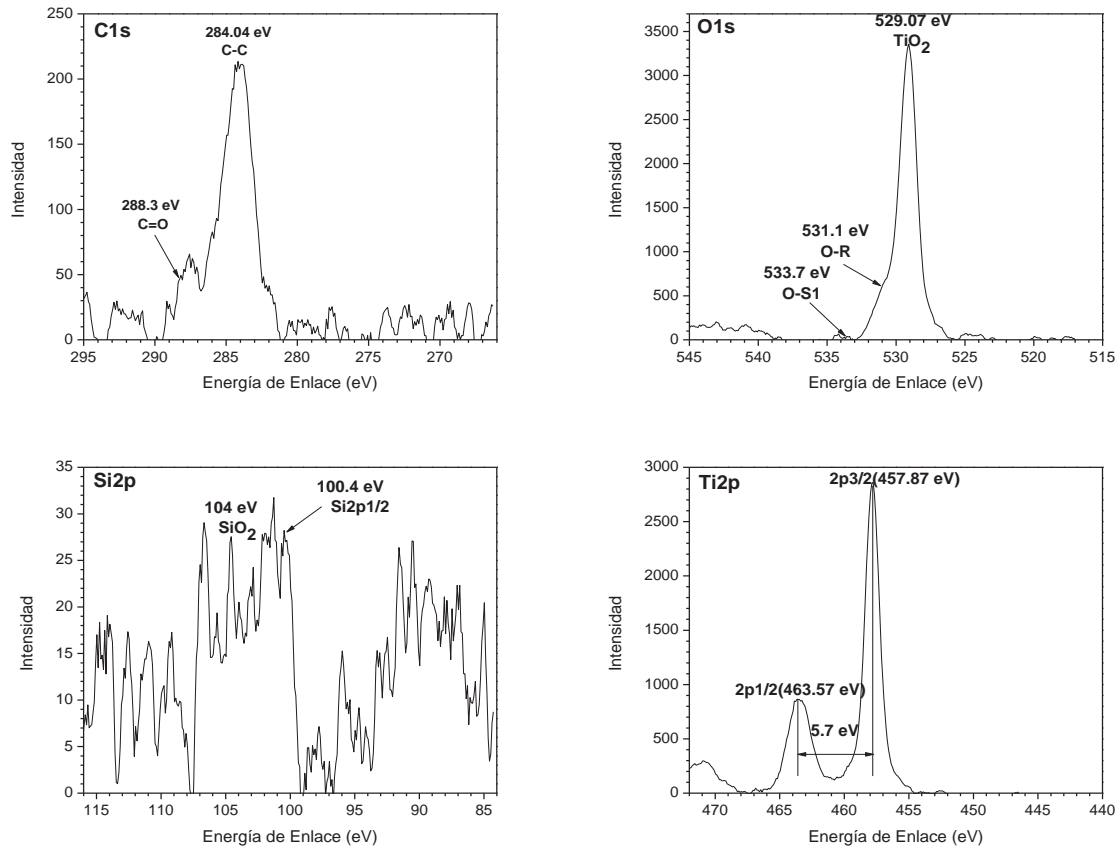


Figura I.1.

Espectros XPS del C1s, O1s, Si2p y Ti2p de los materiales 3ST3P.

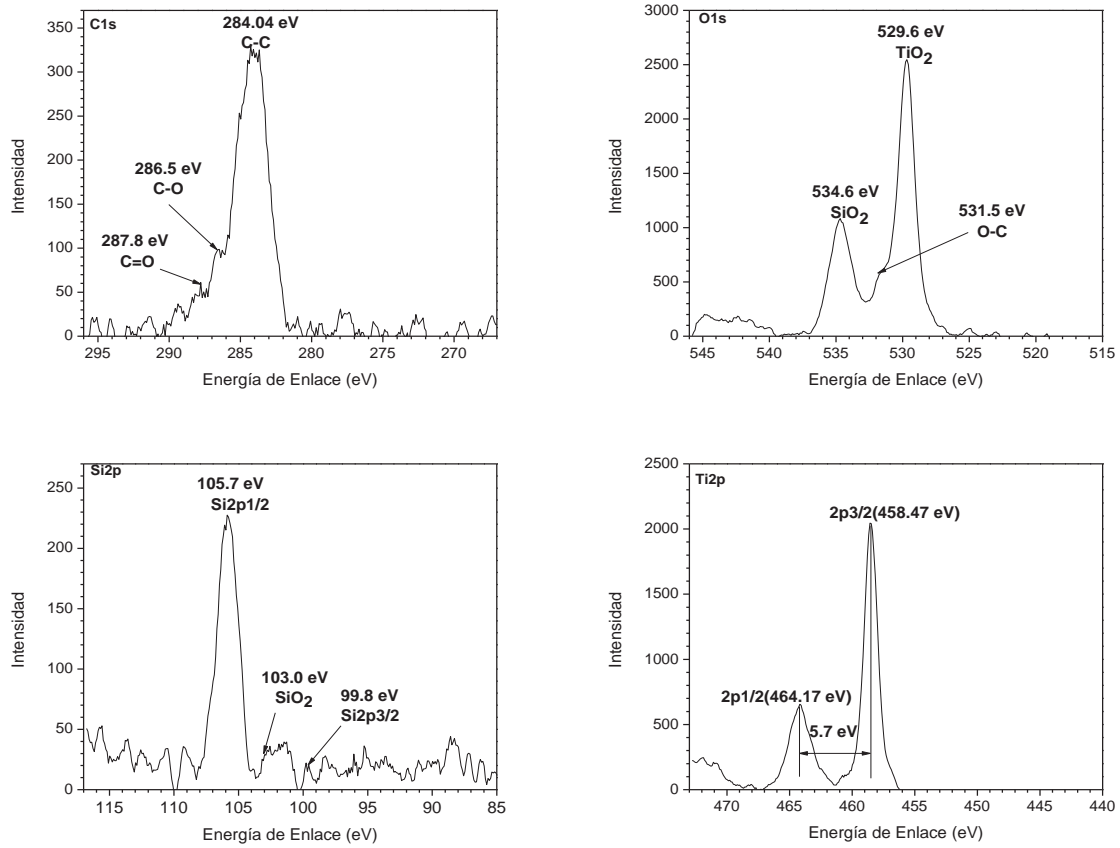


Figura I.2.

Espectros XPS del C1s, O1s y Ti2p de los materiales 4ST1P.

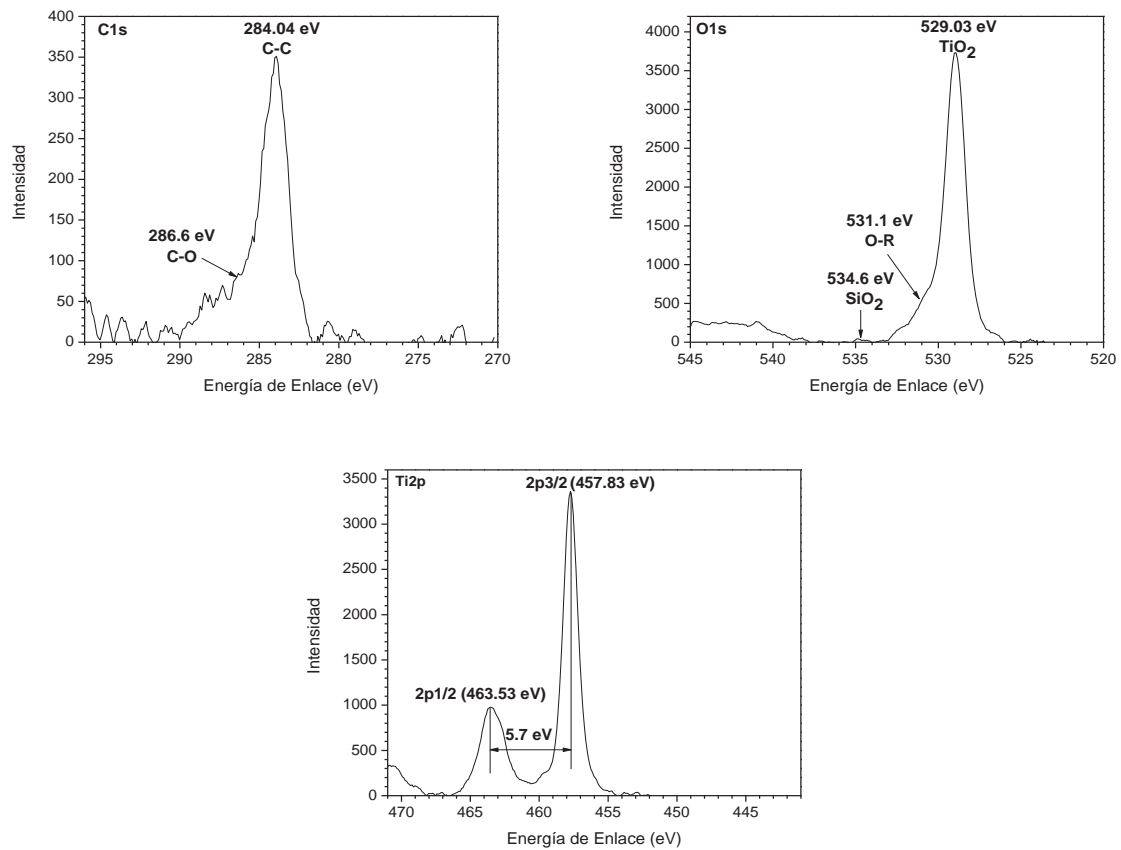


Figura I.3.

Apéndice II. Análisis BET multipunto de los materiales SiO_2 y $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizados.

Gráfica BET multipunto del monolito de SiO_2 .

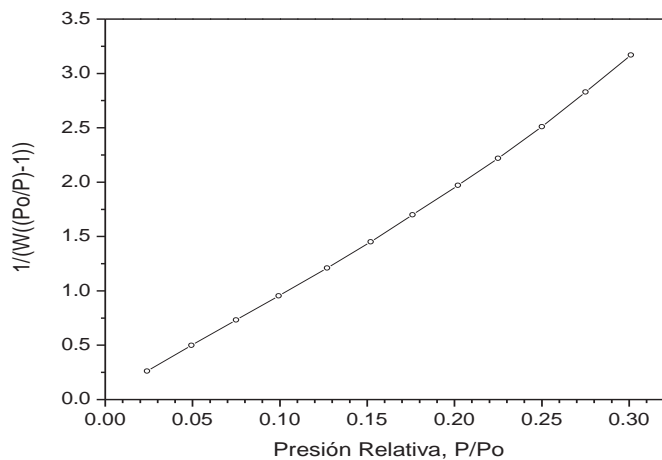


Figura II.1

Gráfica BET multipunto de los materiales $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 3ST12P.

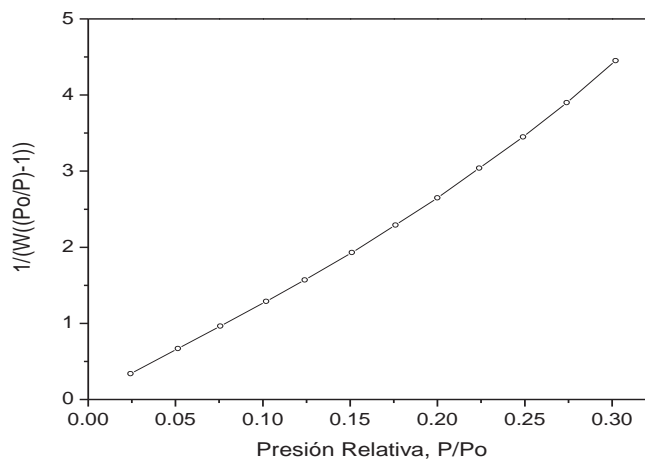


Figura II.2

Gráfica BET multipunto de los materiales $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 3ST1P.

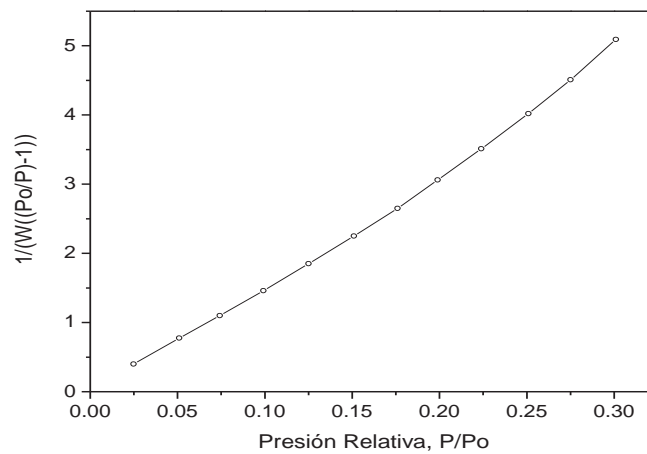


Figura II.3.

Gráfica BET multipunto de los materiales $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 3ST3P.

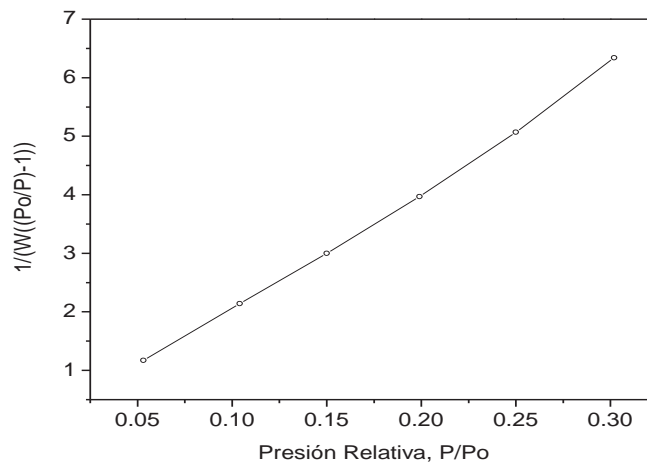


Figura II.4.

Gráfica BET multipunto de los materiales $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 4ST1P.

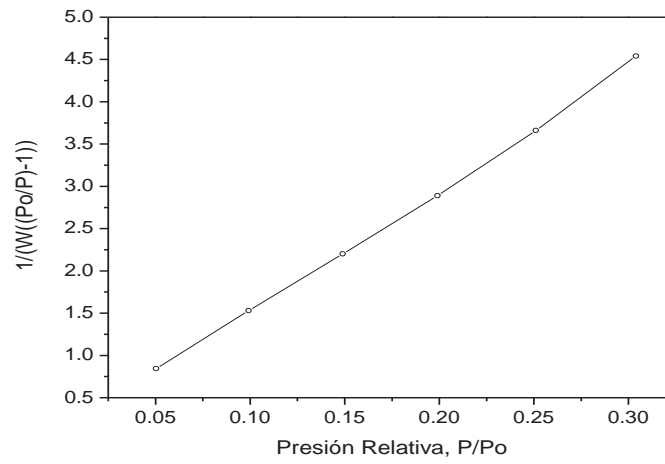


Figura II.5.

Bibliografía

- Anderson, C., & Bard, J. (1995). An improved photocatalyst of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ prepared by a sol-gel synthesis . J. Phys. Chem. 99 , 9882-9885.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., & Marotta, B. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today 53, 51–59.
- Anpo. (2000). Utilization of TiO_2 photocatalysts in green chemistry. Pure Appl. Chem. 72, 1265–1270.
- Anpo, M. (1997). Photocatalysis on titanium oxide catalysts Approaches in achieving highly efficient reactions and realizing the use of visible light. Catalysis Surveys from Japan 1, 169 – 179.
- Arriaga, M. S. (2003). Degradación fotocatalítica de clorofenoles con TiO_2 por sol-gel, influencia de la temperatura y ph.
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., & Taga, Y. (2001). Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. Science Vol 293 , 269-271.
- Askeland, D. (1998). Ciencia e Ingeniería de los Materiales 3 Edición. México: Thomson Editores.
- Avellaneda, Y. <http://www.slideshare.net/yolimaryari/uv-visible>.
- Balasubramanian, G., Dionysiou, D., Suidan, M., Subramanian, B., Baudin, I., & Lainé, J. (2003). Titania powder modified sol-gel process for photocatalytic applications. J. Of Mat. Sc. 38 , 823-831.
- Bange, K., Ottermann, C., Anderson, O., & Jeschkowski, J. (1991). Thin Solid films 197,279.
- Bayarri, B. G. (2005). Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by TiO_2/UV : Kinetics, actinometries and models. Catalysis Today 101, 227–236.

- Bennett, R., & McCavish, N. (2005). Non-stoichiometric oxide surfaces and ultra-thin films: characterisation of TiO₂. Topics in Catalysis Vol. 36, Nos. 1–4 , 11-19.
- Bordes, M. (2007). Determinación de la función fotocatalítica de recubrimientos sobre soporte cerámico. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 46, 6, 273-279.
- Brinker, C. y. (1990). Sol-Gel Science. 1a Edición. USA: Academic Press.
- Brohan, L., Verbaere, A., & Tournoux, M. (1982). La Transformation TiO₂(B) to anatase . Mater. Res. Bull. 17 , 355–61.
- Brundle, R., Evans, C., & Wilson, S. (1992). Encyclopedia of Materials Characterization. USA: Manning Publications Co.
- Bryans, T. B. (2000). Microstructure and Porosity of Silica Xerogel Monoliths Prepared by the Fast Sol-Gel Method. Journal of Sol-Gel Science and Technology 17, 211–217.
- Burgess, C., Everett, D., & Nuttall, S. (1989). Adsorption hysteresis in porous materials. Pure & Appl. Chem., Vol. 61, No. 11 , 1845-1852.
- Caballero, P. G. (2003). Técnicas de tratamiento de aguas. Universidad Autónoma de Madrid , 1-67.
- Candal, R. R. (2004). Materiales para Fotocatalisis y Electrofotocatalisis, en Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Madrid: B. Sánchez Cabrero y M.A. Blesa, Editorial CIEMAT, 2 Ed.
- Chakraborty, S., Bera, M., Bhattacharya, S., & Maiti, C. (2005). Current conduction mechanism in TiO₂ gate dielectrics. Microelectronic Engineering 81 , 188–193.
- Chao, T., Kennedy, M., & Katsoulis, D. (1997). Patente nº 5605982. United States.

- Chen, M., Zamora, P., Som, P. P., & Osaki, S. (2003). Cell attachment and biocompatibility of polytetrafluoroethylene (PTFE) treated with glow-discharge plasma of mixed ammonia and oxygen. *J. Biomater. Sci. Polymer Edn*, Vol. 14, No. 9 , 917-935.
- Cheng, Y., Lin, K., Hung, Y., Cheng, C., Syao, K., & Lee, M. (2006). Study of ion bombardment effect for Al₃ films. *Applied Surface Science* 252 , 6375–6378.
- Cho, C., Kim, D., & Kim, D. (2003). Photocatalytic Activity of Monodispersed Spherical TiO₂ Particles with Different Crystallization Routes. *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 [7] , 1138–45.
- Choi, W. (2006). Pure and modified TiO₂ photocatalysts and their environmental applications. *Catalysis Surveys from Asia* , Vol. 10, No. 1, 16-28.
- Demeestere, K. D. (2007). Heterogeneous Photocatalysis as an Advanced Oxidation Process for the Abatement of Chlorinated, Monocyclic Aromatic and Sulfurous Volatile Organic Compounds in Air: State of the Art. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 37, 489–538.
- Dillert, R., Cassano, A., Goslich, R., & Bahnemann, D. (1999). Large scale studies in solar catalytic wastewater treatment. *Catalysis Today* 54 , 267–282.
- Dimitriev, Y. I. (2008). History Of Sol-Gel Science And Technology (Review). *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* , 43 181-192.
- Ding, X., Qi, Z., & He, Y. (1995). Grain growth enhanced by anatase-to-rutile transformation in gel-derived nanocrystalline titania powders . *J. Mater. Sci. Lett.* 14 , 21.
- Esplugas, S. G. (2002). Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research* 36, 1034–1042.

- Fernández, M., Wang, X., Belver, C., Hanson, J., & Rodriguez, J. (2007). Anatase-TiO₂ Nanomaterials: Morphological/Size Dependence of the Crystallization and Phase Behavior Phenomena. *J. Phys. Chem. C.* 111, 674-682.
- Fernández, P. B. (2005). Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors. *Catalysis Today* 101, 345–352.
- Fernández, P., Blanco, J., Sichel, C., & Malato, S. (2005). Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors. *Catalysis Today* 101, 345–352.
- Fox, M. D. (1993). Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.* 93, 341–357.
- Fu, X. C. (1996). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 97, 181.
- Fujishima, A., & Narasinga, T. (1997). Recent advances in heterogeneous TiO₂ photocatalysis. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* , Vol. 109 No.6 471-486.
- Fujishima, Y., & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor. *Nature (London)* 238 , 37-38.
- Galindo, F. (2003). *Propiedades Fisicoquímicas y Catalíticas de Óxidos Mixtos de TiO₂-CeO₂ Sol-gel.* México: Tesis Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa.
- Garcés, L. M. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación* 1, 83-92.
- Gárces, L. R. (2005). Evaluación de la fotodegradación sensibilizada con TiO₂ Y Fe³⁺ para aguas coloreadas. *Revista Lasallista De Investigación* 1, 54-60.
- García, R., Marielena, R., Sandoval, G., Robles, S., & Moctezuma, E. (2006). Fotodegradación de fenol utilizando titania y titania sulfatada obtenidas por sol.gel. *Memorias del Congreso Interamericano de Ingeniería Química* , 1-11.

- Gelover, S. L. (2004). Desinfección de agua mediante fotocatalisis solar. Anuario IMTA, 77-82.
- Geng, S., Zhang, S., & Onishi, H. (2006). XPS Applications in Thin Films Research. Obtenido de Nanyang Technological University: <http://www3.ntu.edu.sg/mae/research/programmes/thinfilms/pdfpapers/mt-17-234.pdf>
- Grob, R., & Barry, E. (2004). Modern Practice Of Gas Chromatography. Canada: John Wiley & Sons, Inc.
- Hincapie, M. M. (2005). Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances. *Catalysis Today* 101, 203–210.
- Hinojosa, N. (2006). Obtención y Caracterización de Materiales Híbridos a base de Quitosano-SiO₂.
- Hoffmann, M. M. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews* 95, 69-96.
- Huang, B., Chen, L., & Chen, K. (2002). The analyses on the surface properties of the annealed-diamond membrane. *Materials Science and Engineering B* 95 , 111-115.
- Ingo, G. R. (2001). Thermal and microchemical characterisation of sol-gel SiO₂, TiO₂ and xSiO₂–(1–x)TiO₂ ceramic materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 66, 37-46.
- Jongsomjit, B., Ngamposri, S., & Praserttham, P. (2005). Role of titania in TiO₂–SiO₂ mixed oxides-supported metallocene catalyst during ethylene/1-octene copolymerization. *Catalysis Letters* Vol. 100, Nos. 3–4 , 139-146.

- Juang, A. (2003). Effects Of Surface Modification On Charge-carrier Dynamics at Semiconductor Interfaces. Pasadena, California.: California Institute of Technology.
- Kato, K., Tsuzuki, A., Torii, Y., & Taoda, H. (1995). Morphology of thin anatase coatings prepared from alkoxide solution containing organic polymer, affecting the photocatalytic decomposition of aqueous acetic acid. *Journal of Material Science* 30 , 837-841.
- Kim, S., & Hong, S. (2002). Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* , 305-315.
- Kim, Y. K. (2005). Microstructure and Photocatalytic Property of SiO₂-TiO₂ Under Various Process condition. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 33, 87–91.
- Kim, Y., Whang, C., Lee, W., & Kim, Y. (2002). Photocatalytic property of SiO₂/TiO₂ nanoparticles prepared by sol-hydrothermal process. *J Electroceram* 17 , 899-902.
- Klein, C. (1985). Sol-Gel Processing of Silicates . *Ann Rev. Mater. Sci.*15 , 227-248.
- Klotz, M. A. (1999). Tailoring of the Porosity in Sol-Gel Derived Silica Thin Layers. *Bull. Korean Chem. Soc.* 20, 879-884.
- Kogure, T. U. (1999). Formation of TiO₂ (B) Nanocrystallites in Sol–Gel Derived SiO₂–TiO₂ Film. *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [11], 3248–50.
- Konishi, K., Kubo, T., & Nakahira, A. (2004). Characterization of Some Properties of TiO₂ on Ti surface. 14th International Conference on the Properties of Water and Steam in Kyoto , 391-394.

- Konstantinou, I. T. (2003). Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. *Applied Catalysis B: Environmental* 42, 319–335.
- Kontos, A. A. (2005). Efficient photocatalysts by hydrothermal treatment of TiO₂. *Catalysis Today* 101, 275–281.
- Kudo, A. (2003). Photocatalyst materials for water splitting. *Catalysis Surveys from Asia*, 31-38.
- Laughlin, B. S. (2000). Using Sol-Gel Chemistry to Synthesize a Material with Properties Suited for Chemical Sensing. *Journal of Chemical Education*, 77-79.
- Lee, M., Park, S., Lee, G., Ju, G., & Hong, S. (2005). Synthesis of TiO₂ particles by reverse microemulsion method using nonionic surfactants with different hydrophilic and hydrophobic group and their photocatalytic activity. *Catalysis Today* 101, 283-290.
- Libertino, S., Aiello, V., Scandurra, A., Renis, M., & Sinatra, F. (2008). Immobilization of the Enzyme Glucose Oxidase on Both Bulk and Porous SiO₂ Surfaces. *Sensors* 8, 5637-5648.
- Linsebigler, M., Lu, G., & Yates, J. (1995). Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* 95, 735-758.
- Litter, M. (2005). Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *Hdb Env Chem Vol. 2, Part M.*, 325–366.
- Liu, J., Yang, J., Yang, Q., Wang, G., & Li, Y. (2005). Hydrothermally stable Thioether-Bridged Mesoporous materials with Void defects in the pore walls. *Advanced functional Materials* 15, 1297-1302.
- Liu, Y., Chen, H., Zhang, L., & Yao, X. (2002). Preparation and Characterization of Porous Silica Films by a Modified Base-Catalyzed Sol-Gel Process Containing

- PVA: I. The Precursor Solution Synthesis. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 25, 95-101.
- Londeree, D. (2002). *Silica-Titania Composites for Water Treatment*. Florida: Tesis de Maestría, University of Florida.
- Luan, Z., Maes, E., van der Heide, P., Zhao, D., S., R., Czernuszewicz, R., y otros. (1999). Incorporation of Titanium into Mesoporous Silica Molecular Sieve SBA-15. *Chem. Mater.* 11, 3680-3686.
- Machida, M., Norimoto, K., & Watanabe, T. (1999). The effect of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ photocatalyst. *Journal Of Materials Science* 34, 2569–2574.
- Malato, S. J. (2002). Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental* 37, 1–15.
- Marín, J., Navío, J., Rios, L., & Restrepo, G. (2008). Soporte de Nuevas Películas de TiO₂ y TiO₂/SiO₂ sobre Gránulos de Poliéster para Aplicación en Fotocatálisis. *Información Tecnológica* Vol. 19 (6), 9-20.
- Martínez, A., Acosta, D., & López, A. (2003). Efecto del contenido de Sn sobre las propiedades físicas de películas delgadas de TiO₂. *Superficies y vacío* 16 (1), 5-9.
- Martínez, E., Sakatani, Y., Boissière, C., Grosso, D., Fuertes, A., Fraxedas, J., y otros. (2007). Nanostructured Titanium Oxynitride Porous Thin Films as Efficient Visible-Active Photocatalysts. *Advanced Functional Materials* 17, 3348–3354.
- Mendoza, O., Salas, P., Angeles, C., Pérez, R., & Castaño, V. (2004). Caracterización microestructural y morfología de TiO₂ para aplicaciones termoluminiscentes. *Revista Mexicana de Física* 50 suplemento 1, 12-16.

- Miller, L., Tejedor, I., & Anderson, M. (1999). Titanium Dioxide-Coated Silica Waveguides for the Photocatalytic Oxidation of Formic Acid in Water. *Environ. Sci. Technol.* 33, 2070-2075.
- Mills, A. S. (1994). Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol mediated by TiO₂ a comparative study of the activity of laboratory made and commercial TiO₂ samples. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 84, 305-309.
- Miyashita, K., Kuroda, S., Sumita, T., Ubukata, T., & Kubota, H. (2001). Spectrum response of the vacuum-deposited SiO₂/TiO₂ multilayer film with improved photocatalytic activity. *Journal of Material Science Letters* 20, 2137-2140.
- Montoya, I. (1990). HNO₃ en los efectos de los parámetros sol-gel en las características texturales y estructurales del TiO₂. *Chem. Rev.* 97, 2200-2211.
- Neppoliana, B. Y. (2005). Preparation of unique TiO₂ nano-particle photocatalysts by a multi-gelation method for control of the physicochemical parameters and reactivity. *Catalysis Letters* 105, 111-117.
- Ohko, Y. I. (1999). Photocatalytic reaction kinetics on TiO₂ thin films under light-limited and mass transport-limited conditions. *Phys. Chem.* 213, 33–42.
- Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K., & Matsumura, M. (2001). Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases . *Journal of Catalysis*, Volume 203, Issue 1, 82-86 .
- Okamoto, K. Y. (1985). Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 58, 2015-2022.
- Otsuka, E. K. (2008). An application of transparent mesoporous bulk silica to a titanium dioxide photocatalyst with adsorption and decomposition functions. *J Sol-Gel Sci Technol* 46, 71–78.

- Palmisano, L. S. (1997). Thermodynamics and kinetics for heterogeneous photocatalytic processes in Heterogeneous Photocatalysis. New York: Schiavello, M. (Ed), John Wiley & Sons Ltd.
- Pan, Q., Guo, K., Wang, L., & Fang, S. (2002). Novel modified graphite as anode material for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry* 12, 1833–1838.
- Pei, L. K. (2004). Effect of drying rate on mesoporous silica morphology templated from PEO-PPO-PEO block copolymer assemblies. *Journal of materials science* 39, 4045 – 4047.
- Peña, J., Cardona, E., & Rios, L. (2008). Synthesis of silicon oxide with high superficial area and porosity through sol-gel technique using glycerol and glyceryl monostearate as templates. *Dyna* 75, No. 156 , 207-216.
- Peñuelas, G. L. (2005). Destrucción del plaguicida malatión utilizando colector solar. Universidad de Antioquía, grupo de Energía Alternativa, 1-16.
- Pierre, A. (1998). *Introduction to Sol-Ge Processing*. USA: Kluwer Academic Publishers.
- Plyuto, I., Shpak, A., Sharanda, L., Plyuto, Y., Babich, I., Stoch, J., y otros. (2006). XPS characterisation of carbon-coated alumina support. *Surface and interface analysis* Vol. 38, No. 5, 917-921.
- Prousek, J. (1996). Advanced oxidation processes for water treatment. *Photochemical processes*. *Chem. Listy* 90, 307–315.
- Richards, R. (2006). *Surface and Nanomolecular Catalysis*. Boca Raton, FL. Taylor & Francis Group.
- Robert, D. P. (1999). Photocatalytic detoxification with TiO₂ supported on glass-fibre by using artificial and natural light. *Catalysis Today*, 54 291–296.

- Robles, M. (2005). Efecto Fotocatalítico De Los Recubrimientos Híbridos De SiO₂-TiO₂ Por El Método De Sol-Gel Modificado (Inorgánico) Comparado Con El Tradicional Y Su Aplicación (En La Eliminación De Compuestos Orgánicos) Encaminada Al Tratamiento De Aguas Residuales.
- Rodriguez, A., Letón, P., Rosal, R., Dorado, M., Villar, S., & Sanz, J. (2006). Tratamientos Avanzados de Aguas Residuales Industriales. *vt miod*, 46-61.
- Samuneva, B. K. (1993). Sol-gel processing of titanium-containing thin coatings. *Journal of Material Science* 28, 2353-2360.
- Sclafani, A. H. (1996). Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* 100, 13655–13661.
- Scott, M. (1985). Nat. Bur. Stand. (Us) Spec. Publ. 688 329. Acetic acid. . *Journal of Materials Science* 30, 837-841.
- Shriner, R., Fuson, R., & Curtin, D. (1998). *The Systematic Identification of Organic Compounds* 7th. Ed., Wiley.
- Soboleva, N., Nosovich, A., & Goncharuk, V. (2007). The Heterogenic Photocatalysis in Water Treatment Processes. *Journal of Water Chemistry and Technology*, Vol. 29, No. 2, pp. 72–89.
- Stokke, J., Mazyck, D., Wu, C., & Sheahan, R. (2006). Photocatalytic Oxidation of Methanol Using Silica-Titania Composites in a Packed-Bed Reactor. *Environmental Progress (Vol.25, No.4)*, 312-318.
- Sun, R. N. (2000). TiO₂-coated optical fiber bundles used as a photocatalytic filter for decomposition of gaseous organic compounds. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 136, 111–116.

- Tanaka, K. C. (1991). Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action. *Chemical Physics Letters*, 187 73-76.
- Thiruvengkatachari, R., Vigneswaran, S., & Shik, I. (2008). A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process. *Korean J. Chem. Eng.* 25(1), 64-72.
- Thompson, T. Y. (2005). TiO₂-based photocatalysis: surface defects, oxygen and charge transfer. *Topics in Catalysis*, 35 197-210.
- Tian, G. F. (2008). Preparation and Characterization of Stable Biphasic TiO₂ Photocatalyst with High Crystallinity, Large Surface Area, and Enhanced Photoactivity. *J. Phys. Chem. C* 112, 3083-3089.
- Tusnelda, D. F. (2005). Removal of selected persistent organic pollutants by heterogeneous photocatalysis in water. *Catalysis Today* 101, 195–202.
- US Geological Survey. (2002). Titanium statistical compendium. Obtenido de <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/titanium/stat/>
- Warrier, K., Rajesh Kumar, J., Siby, C., & Werner, G. (2001). High Temperature Stabilisation of Pores in Sol-Gel Titania in Presence of Silica. *Journal of Porous Materials* 8, 311-317.
- Xu, Y. S. (2000). The absolute energy positions of conduction and valence band of selected semiconducting minerals. *Am. Mineral.* 85, 543–556.
- You, X., Chen, F., & Zhang, J. (2005). Effects of Calcination on the Physical and Photocatalytic Properties of TiO₂ Powders Prepared by Sol–Gel Template Method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 34, 181-187.
- Yu, J., Zhao, X., & Zhao, Q. (2001). Photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films prepared by the sol–gel method. *Materials Chemistry and Physics* 69, 25-29.

Yuan, Z., Li, B., Zhang, J., & Xu, C. (2006). Synthesis of TiO₂ thin film by a modified sol-gel method and properties of the prepared films for photocatalyst. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 39, 249–253.

Zarzycki, J. (1997). Past and Present of Sol-Gel Science and Technology. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 8, 17–22.

Zhao, J. Y. (2003). Photocatalytic oxidation for indoor air purification: A literature review. *Build. Environ.* 38, 645–654.

Zhu, J. Z. (2005). High activity TiO₂ photocatalysts prepared by a modified sol-gel method: characterization and their photocatalytic activity for the degradation of XRG and X-GL. *Topics in Catalysis*, 35 261-268.