



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES Y
ESTRUCTURALES DE LA TITANIA MESOPOROSA CON
APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS**

TESIS

Para obtener el título de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

PRESENTA

Osmín Avilés García

ASESOR

Doctor en Ciencia de Materiales
Jaime Espino Valencia

Morelia, Michoacán, Octubre 2013

INDICE

Resumen	I
Lista de figuras	III
Lista de tablas	VII
Glosario	IX
Nomenclatura	XI
Dedicatoria	XII
Agradecimientos	XIII
Capítulo 1 Introducción	1
1.1 Generalidades	1
1.2 Objetivo general	3
1.2.1 Objetivos específicos	3
1.3 Justificación de la investigación	3
1.4 Hipótesis	4
Capítulo 2 Marco teórico	5
2.1 Catalizadores	5
2.2 Origen y características del dióxido de titanio (TiO ₂)	5
2.3 Estructura cristalina del TiO ₂	6
2.4 Actividad fotocatalítica del TiO ₂	8
2.5 Excitación electrónica y ancho de banda de los semiconductores	9
2.5.1 Excitación electrónica	9
2.5.2 Ancho de banda (band gap)	11
2.6 Materiales mesoporosos ordenados	13
2.6.1 La familia M41S	15
2.6.2 Síntesis propuesta por MOBIL	19
2.6.3 Método EISA	26
2.7 Degradación fotocatalítica del 4-clorofenol	32
2.8 Modelo cinético Langmuir-Hinshelwood	36
Capítulo 3 Metodología	38
3.1 Síntesis de titania mesoporosa por el método EISA	38
3.1.1 Secado a temperatura ambiente y en rotavapor	39

3.1.2 Distinta velocidad de secado en rotavapor	41
3.2 Caracterización	42
3.3 Oxidación fotocatalítica del 4-clorofenol	43
3.4 Demanda Química de Oxígeno (DQO)	44
Capítulo 4 Resultados y discusión	46
4.1 Efecto del tipo de secado, temperatura de calcinación y tipo de precursor sobre el área superficial específica y la distribución de tamaño de poro de la titania mesoporosa sintetizada por el método EISA	46
4.2 Efecto de la velocidad de secado en rotavapor y de la temperatura de calcinación sobre el área superficial específica y la distribución de tamaño de poro de la titania mesoporosa sintetizada por el método EISA	49
4.3 Difracción de rayos X para las muestras de titania mesoporosa secadas a temperatura ambiente y en rotavapor	51
4.4 Difracción de rayos X para las muestras de titania mesoporosa con distinta velocidad de secado en rotavapor	54
4.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	55
4.6 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	57
4.7 Degradación fotocatalítica del 4-clorofenol	58
4.7.1 Degradación del 4-clorofenol utilizando las muestras de titania mesoporosa secadas a temperatura ambiente y en rotavapor	58
4.7.2 Degradación del 4-clorofenol utilizando las muestras de titania mesoporosa con distinta velocidad de secado en rotavapor	65
4.7.3 Remoción del 4-clorofenol por adsorción	69
4.7.4 Degradación del 4-clorofenol por efecto de fotólisis	71
4.7.5 Demanda Química de Oxígeno (DQO)	73
Capítulo 5 Conclusiones	75
Referencias	78
Anexo 1. Diseño de experimentos	88
Anexo 2. Curva de calibración para el 4-clorofenol	96
Anexo 3. Técnicas de caracterización	98

RESUMEN

Estudio de las propiedades texturales y estructurales de la titania mesoporosa con aplicaciones fotocatalíticas

Presenta:

Osmín Avilés García

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

El presente trabajo reporta la síntesis de materiales mesoestructurados de TiO_2 mediante el método EISA (por sus siglas en inglés Evaporation Induced Self Assembly). El método de autoensamblaje representa una ruta prometedora y atractiva para el diseño nanomolecular de óxidos de metales de transición con propiedades estructurales y morfológicas únicas. En particular, el método EISA permite obtener titania con áreas superficiales superiores al fotocatalizador comercial Degussa P25, así como aumentos en el diámetro de poro debido a la velocidad de evaporación del solvente. Para la síntesis fue empleado el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como agente director de la estructura (Structure Directing Agent), como precursores inorgánicos el butóxido y etóxido de titanio IV, como solvente orgánico el etanol y el ácido nítrico como catalizador.

Se estudiaron como variables, el tipo de secado (ambiente y rotavapor), el tipo de precursor (butóxido y etóxido de titanio), la temperatura de calcinación (350 °C y 400 °C) y la velocidad de secado en rotavapor (rápida, media y lenta). Se preparó una solución alcohólica del precursor, esta solución se agregó al SDA y después se adicionó por goteo el ácido nítrico, la mezcla resultante fue agitada durante tres horas, posteriormente los materiales fueron secados y calcinados. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante adsorción-desorción de N_2 , difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y microscopía electrónica de barrido.

Los materiales exhibieron áreas superficiales específicas de hasta 150 m²/g, diámetro de poro promedio hasta 5.6 nm, tamaño de cristal promedio de 7 a 11 nm y la presencia de fase cristalina anatasa. La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados fue probada en la degradación del 4-clorofenol en solución acuosa en un fotoreactor con flujo de oxígeno. La titania mesoporosa fotodegradó completamente el 4-clorofenol en tres horas, comparada con Degussa P25 que degradó el 57% de la solución inicial. Además, los materiales no presentan remoción por adsorción ni degradación por efecto de fotólisis. Finalmente, el análisis de la demanda química de oxígeno (DQO) con los remanentes de la reacción, muestra que una fracción importante de los componentes orgánicos fue llevada hasta mineralización, removiendo el 57% desde un valor inicial de 47 mg/L.

Lista de figuras

Figura 2.1 Estructuras cristalinas del TiO_2 en su fase anatasa y fase rutilo.

Figura 2.2 Banda prohibida de un semiconductor.

Figura 2.3 Fotoexcitación esquemática de un sólido seguida por eventos de desexcitación.

Figura 2.4. Diagrama de los niveles de energía de varios semiconductores, donde se indican las bandas de valencia y de conducción a un pH 0,0.

Figura 2.5 Moléculas de surfactante, micelas esféricas y cilíndricas.

Figura 2.6 Hidrólisis de alcoxisilanos catalizada por bases.

Figura 2.7 Hidrólisis de alcoxisilanos catalizada por ácidos.

Figura 2.8 Condensación de las moléculas de silano para la formación de enlaces siloxano.

Figura 2.9 Estructuras de materiales mesoporosos M41S: MCM-41 (hexagonal), MCM-48 (cúbica) y MCM-50 (laminar).

Figura 2.10 Formación de materiales mesoporosos utilizando un agente director de la estructura: (a) verdadero mecanismo cristal líquido, y (b) cooperación del mecanismo cristal líquido.

Figura 2.11 Organización cooperativa de especies inorgánicas y orgánicas en el mecanismo LTC: a) nucleación cooperativa; b) y c) formación del cristal líquido con especies inorgánicas; d) polimerización inorgánica y condensación.

Figura 2.12 Interacciones electrostáticas entre las especies inorgánicas y la cabeza del grupo surfactante en condiciones básicas o ácidas.

Figura 2.13 Interacciones a través de puentes de hidrógeno.

Figura 2.14 Trayectoria aproximada de las fases etanol / agua / CTAB durante el ensamblaje. El punto A corresponde a la composición inicial de la solución, el punto B está cerca de la línea de secado, y el punto C corresponde a la película seca.

Figura 2.15 Mesofases de las micelas debido al aumento en la concentración del surfactante.

Figura 2.16 Representación esquemática del auto-ensamblaje inducido por evaporación para la preparación de mesoestructuras con organización estructural.

Figura 2.17 Reacción general de degradación fotocatalítica del 4-clorofenol.

Figura 2.18 Ruta de reacción para la formación de intermediarios aromáticos primarios del 4-clorofenol en medio ácido.

Figura 3.1 Ruta experimental para la síntesis de titania mesoporosa.

Figura 3.2 Rotavapor utilizado para la evaporación del solvente.

Figura 3.3 Perfil de calcinación para las muestras calcinadas a 350 °C.

Figura 3.4 Sistema de reacción para degradación fotocatalítica del 4-clorofenol. (A) Flujo de O₂, (B) lámpara UV, (C) termómetro, (D) agitador magnético, (E) volumen de reacción, (F) trampa de O₂.

Figura 3.5 Espectrofotómetro UV/vis HACH DR-5000.

Figura 4.1 Sólido formado después de la evaporación del solvente a temperatura ambiente, utilizando a) butóxido y b) etóxido de titanio como precursores.

Figura 4.2 Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para las muestras secadas a temperatura ambiente.

Figura 4.3 Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para las muestras secadas en rotavapor.

Figura 4.4 Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para las muestras con distinta velocidad de secado en rotavapor y calcinadas a 350 °C.

Figura 4.5 Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para las muestras con distinta velocidad de secado en rotavapor y calcinadas a 400 °C.

Figura 4.6 Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para las muestras con velocidad de secado lento en rotavapor.

Figura 4.7 Patrones de difracción para las muestras con secado a temperatura ambiente.

Figura 4.8 Patrones de difracción para las muestras con secado en rotavapor.

Figura 4.9 Patrones de difracción para las muestras con distinta velocidad de secado en rotavapor calcinadas a 350 °C.

Figura 4.10 Patrones de difracción para las muestras con distinta velocidad de secado en rotavapor calcinadas a 400 °C.

Figura 4.11 (a) Micrografía de transmisión de la muestra AB4, (b) Magnificación de la micrografía de transmisión.

Figura 4.12 (a) Micrografía de transmisión de la muestra VL4, (b) Magnificación de la micrografía de transmisión.

Figura 4.13 Micrografía de barrido de la muestra AB4 secada a temperatura ambiente, calcinada a 400 °C y sintetizada utilizando butóxido de titanio como precursor.

Figura 4.14 Micrografía de barrido de la muestra VL4 secada a velocidad lenta en rotavapor, calcinada a 400 °C y sintetizada utilizando butóxido de titanio como precursor.

Figura 4.15 Porcentaje de degradación fotocatalítica del 4-clorofenol utilizando como catalizador las muestras de titania mesoporosa secadas a temperatura ambiente.

Figura 4.16 Porcentaje de degradación fotocatalítica del 4-clorofenol utilizando como catalizador las muestras de titania mesoporosa secadas en rotavapor.

Figura 4.17 Espectro UV/vis de la fotodegradación del 4-clorofenol al utilizar como catalizador la muestra AB4.

Figura 4.18 Cinéticas de degradación de pseudo primer orden del 4-clorofenol por el modelo Langmuir-Hinshelwood para las muestras de titania secadas a temperatura ambiente.

Figura 4.19 Cinéticas de degradación de pseudo primer orden del 4-clorofenol por el modelo Langmuir-Hinshelwood para las muestras de titania secadas en rotavapor.

Figura 4.20 Porcentaje de degradación fotocatalítica del 4-clorofenol utilizando como catalizador las muestras de titania mesoporosa con distinta velocidad de secado en rotavapor.

Figura 4.21 Espectro UV/vis de la fotodegradación del 4-clorofenol al utilizar como catalizador la muestra VL4.

Figura 4.22 Cinéticas de degradación de pseudo primer orden del 4-clorofenol por el modelo Langmuir-Hinshelwood para las muestras de titania con distinta velocidad de secado en rotavapor.

Figura 4.23 Perfiles de remoción del 4-clorofenol por adsorción.

Figura 4.24 Espectro UV/vis de la adsorción del 4-clorofenol utilizando la muestra VL4.

Figura 4.25 Perfil de degradación del 4-clorofenol por efecto de fotólisis.

Figura 4.26 Espectro UV/vis de la fotólisis del 4-clorofenol.

Figura A2-1 Espectro UV/vis de las soluciones de calibración del 4-clorofenol.

Figura A2-2 Regresión lineal para los datos de calibración.

Figura A3-1 Equipo Autosorb-1 de Quantachrome.

Figura A3-2 Formación de la monocapa seguida por la adsorción en multicapas.

Figura A3-3 Isotermas de adsorción física.

Figura A3-4 Clasificación de los distintos lazos de histéresis según la IUPAC.

Figura A3-5 Rayos X difractados por un cristal.

Figura A3-6 Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos X; T=fuente de rayos X, S=muestra, C=detector y O=eje de rotación.

Figura A3-7 Difractómetro de rayos X BDifraruker D8 advance LinxEye.

Figura A3-8 Funcionamiento del equipo de MEB.

Figura A3-9 Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6510LV.

Figura A3-10 Espectro de difracción producida por la lente objetiva.

Figura A3-11 a) Imagen real obtenida en el plano imagen. b) Espectro de difracción interferencia obtenido en el plano focal.

Figura A3-12 El fenómeno de difracción se lleva acabo de la misma forma que lo hace la luz monocromática. a) Difracción con luz monocromática; b) Difracción con haz de electrones.

Figura A3-13 Diferencias en forma y dimensiones de los patrones de difracción obtenidos de una muestra en estudio.

Figura A3-14 Microscopio electrónico de transmisión JEOL-2100.

Figura A3-15 Distribución energética de los orbitales moleculares.

Figura A3-16 Espectrofotómetro convencional.

Figura A3-17 Espectrofotómetro UV/vis Lambda 25 de Perkin Elmer.

Lista de tablas

Tabla 2.1 Propiedades físicas de las fases anatasa y rutilo.

Tabla 2.2 Energías de banda gap y longitudes de onda de algunos semiconductores comunes a -273 °C.

Tabla 3.1 Matriz de experimentos con tres factores tomando como variable respuesta el diámetro promedio de poro.

Tabla 3.2 Matriz de experimentos con dos factores tomando como variable respuesta el diámetro promedio de poro.

Tabla 4.1 Área superficial específica y tamaño de poro promedio para las muestras con secado a temperatura ambiente y en rotavapor.

Tabla 4.2 Área superficial específica y tamaño de poro promedio para las muestras con distinta velocidad de secado en rotavapor.

Tabla 4.3 Tamaño de cristal promedio para las muestras secadas a temperatura ambiente y en rotavapor.

Tabla 4.4 Tamaño de cristal promedio para las muestras con distinta con velocidad de secado en rotavapor.

Tabla 4.5 Velocidades iniciales de degradación del 4-clorofenol por gramo de catalizador de las muestras secadas a temperatura ambiente y en rotavapor, así como Degussa P25.

Tabla 4.6 Constante de velocidad aparente, tiempo de vida media y coeficiente de correlación del modelo Langmuir-Hinshelwood en la degradación fotocatalítica del 4-clorofenol para las muestras de titania secadas a temperatura ambiente y en rotavapor.

Tabla 4.7 Velocidades iniciales de degradación del 4-clorofenol por gramo de catalizador de las muestras con distinta velocidad de secado en rotavapor.

Tabla 4.8 Constante de velocidad aparente, tiempo de vida media y coeficiente de correlación del modelo Langmuir-Hinshelwood en la degradación fotocatalítica del 4-clorofenol para las muestras de titania con distinta velocidad de secado en rotavapor.

Tabla 4.9 Valores de la DQO al inicio y al final de la fotodegradación, remoción por adsorción y degradación por fotólisis.

Tabla A1-1 Diseño experimental con tres factores tomando como variable respuesta el diámetro promedio de poro.

Tabla A1-2 Análisis de varianza para los datos de la Tabla A1-1.

Tabla A1-3 Diseño experimental con dos factores tomando como variable respuesta el diámetro promedio de poro.

Tabla A1-4 Análisis de varianza para los datos de la Tabla A1-3.

Tabla A2-1 Soluciones de calibración del 4-clorofenol.

Glosario

Adsorción. Es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material.

Anatasa. Es una de las formas cristalinas del dióxido de titanio y se caracteriza por tener caras piramidales, más largas en relación a sus bases que las de otros minerales tetragonales.

Autoensamblaje. Organización espontánea de los materiales sin influencia externa principalmente mediante enlace de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, y fuerzas electrostáticas.

Concentración crítica micelar (CCM). Concentración del surfactante por encima de la cual se forman espontáneamente las micelas.

Cristal líquido. Fases que exhiben propiedades entre las de un líquido convencional y las de un sólido cristalino. Las moléculas de un cristal líquido están ordenadas y/u orientadas en la misma forma que en un cristal.

CTAB. Surfactante catiónico. Bromuro de cetiltrimetil amonio ((C₁₆H₃₃)N(CH₃)₃Br).

DQO. Es un parámetro que mide la cantidad de sustancias susceptibles de ser oxidadas por medios químicos que hay disueltas o en suspensión en una muestra líquida.

Estado Estable Modulable (MSS). Etapa del método EISA en la cual la estructura inorgánica está parcialmente condensada, permitiendo el control de la mesoestructura final mediante la modificación de las condiciones de humedad relativa.

Fotólisis. Ruptura de enlaces químicos por causa de energía radiante, es decir, disociación de moléculas orgánicas complejas por efecto de la luz.

Mesoestructura. Estructura porosa ordenada con tamaño de poro unimodal y alta área superficial en el régimen mesoporoso (2-50 nm) sintetizada empleando agentes directores de estructura.

Micela. Agregado de moléculas de surfactante dispersado en un líquido.

Molécula anfifílica. Molécula que posee un extremo hidrofílico (soluble en agua) y otro hidrofóbico (insoluble en agua).

Potencial de hidrógeno (pH). Es una medida de la acidez o alcalinidad de una solución.

Precursor. Compuesto que participa en una reacción química y que produce otro compuesto.

Punto isoeléctrico. Es el pH al cual una determinada superficie o molécula no tiene carga eléctrica neta.

Radical. Molécula en cuya última orbita existe un electrón impar, inestable y altamente reactivo.

Rutilo. Es una fase cristalina del dióxido de titanio, que cristaliza en forma tetragonal distorsionada.

Semiconductor. Es un material cuya conductividad eléctrica se encuentra situada entre las de un material aislante y un material conductor.

Surfactante. Fase que actúa en la superficie empleada como agente director de la estructura para la síntesis de mesoestructuras, también se conoce como templante.

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

Nomenclatura

BET. Brunauer, Emmett y Teller.

BJH. Barrett, Joyner y Halenda.

DRX. Difracción de Rayos X.

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

EISA. Autoensamblaje inducido por evaporación (Evaporation Induced Self Assembly).

MEB. Microscopía Electrónica de Barrido.

MET. Microscopía Electrónica de Transmisión.

POA's. Procesos de Oxidación Avanzados.

SDA. Agente Director de Estructura (Structure Directing Agent).

CO₂. Dióxido de carbono.

H₂. Hidrógeno molecular.

H₂O. Agua.

O₂. Oxígeno molecular.

TiO₂. Dióxido de titanio (titania).

DEDICATORIA

A Dios

Por darme el tiempo suficiente de cumplir mis sueños

A mis padres

*Por su apoyo incondicional y por ser un pilar importante en mi
formación personal y profesional*

A mis hermanas

Por estar a mi lado y apoyarme siempre

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo a través de sus profesores que han sido parte activa de mi formación profesional

Al Dr. Jaime Espino Valencia asesor de este proyecto, por su gran apoyo y tiempo brindados, siendo el principal participe en el desarrollo y culminación de este trabajo

A la Dra. Reyna Natividad Rangel por su valiosa colaboración. Por todo el apoyo brindado durante la estancia de investigación y en la culminación del proyecto

Al Dr. José Luis Rico Cerda por sus valiosas aportaciones durante la parte experimental del proyecto

*Al Dr. Manuel Arroyo Albiter por todo el apoyo brindado y la
disposición para llevar a cabo este proyecto*

*Al Dr. Javier Lara Romero por sus observaciones y comentarios hacia
el trabajo*

*Al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable
UAEMEX-UNAM a través de su equipo de trabajo, por el apoyo
otorgado en la caracterización y culminación del proyecto*

*Al Centro Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico
brindado a través del programa de becas*

*A todos mis amigos por su tiempo, apoyo y sobre todo por su amistad.
Gracias por compartir tantos momentos conmigo*

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

La creciente demanda para la eliminación de contaminantes del agua de diversos orígenes ha impulsado, en la última década, al desarrollo de nuevas tecnologías de purificación. En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar.

Los procesos de oxidación avanzados (POA's) son utilizados para la eliminación de contaminantes orgánicos altamente tóxicos, en comparación a otros métodos de remoción que simplemente los cambian de fase u originan otros compuestos a partir de los mismos como la extracción de aire y la adsorción con carbón granular activado (CAG) [1]. Las reacciones de oxidación avanzadas no son específicas, por lo tanto pueden atacar a diversos compuestos orgánicos tales como: fenoles, clorofenoles, nitrobenzenos, nitro anilina, plaguicidas, colorantes y otros compuestos orgánicos no biodegradables, que son difíciles de tratar por otros métodos [2]. Los compuestos fenólicos clorados son una clase de compuestos ampliamente utilizados y constituyen un grupo particular de contaminantes prioritarios, porque la mayoría de ellos son tóxicos, difícilmente biodegradables, y difíciles de eliminar del entorno, ya que se generan a partir de un número de procesos industriales de manufactura [3, 4].

Los óxidos mixtos de metales de transición son sistemas de interés para un gran número de aplicaciones magnéticas, catalíticas, ópticas y eléctricas. En particular, el TiO_2 además de ser un compuesto altamente eficiente, no tóxico, estable a la fotocorrosión y de bajo costo [5], ha sido probado en la degradación de contaminantes orgánicos acuosos, por lo que el interés en su uso para la desinfección de agua se ha incrementado en la última década.

En la fotocatalisis heterogénea el dióxido de titanio (TiO_2) se ha aplicado con éxito para degradar compuestos peligrosos del aire y del agua [6-10]. Una de las principales ventajas de este proceso de oxidación es que puede proporcionar la mineralización de una amplia gama de contaminantes en condiciones moderadas de reacción (baja temperatura, presión atmosférica), debido a la generación radicales OH^\bullet tras la irradiación [11, 12]. La degradación fotocatalítica de fenoles clorados en suspensiones de TiO_2 ha sido estudiada por muchos investigadores [13-19]. Los resultados muestran que los compuestos fenólicos se descomponen completamente a CO_2 y H_2O .

Existe un método utilizado durante la última década capaz de sintetizar óxidos funcionales y tecnológicamente relevantes en forma de fibras, partículas o películas en escala de nanómetros [20, 21]. Este método es llamado EISA (Evaporation Induced Self-Assembly por sus siglas en inglés) y consiste en usar una concentración inicial muy diluida de surfactante a partir de la cual la mesofase líquida cristalina se desarrolla gradualmente a partir de la evaporación del solvente. El ensamblaje lento entre las fases da lugar a la formación de mesoestructuras con organización estructural.

Al cambiar el tamaño, la forma y las dimensiones del poro de la meso- TiO_2 , se modifican tanto la accesibilidad, adsorción y difusión de las moléculas del reactivo dentro de la red de poros, logrando con ello mayor degradación. El desempeño fotocatalítico de la titania mesoporosa sintetizada por el método EISA es superior a la titania nanocristalina no periódicamente porosa. Esto debido a la arquitectura de poros abiertos ordenados con una textura organizada de nanocristales, lo que favorece la difusión de las moléculas huésped [22].

Por tal motivo, el presente trabajo reporta las propiedades texturales y estructurales de titania nanocristalina sintetizada por EISA al cambiar el tipo de precursor, el tipo de secado, la temperatura de calcinación y la velocidad de secado, y su efecto en la degradación del 4-clorofenol (4CF) en solución acuosa.

1.2 Objetivo general

Estudio de las propiedades texturales y estructurales de catalizadores de titania mesoestructurada sintetizada por el método EISA, estudiando la influencia de parámetros de síntesis; y su efecto en la fotodegradación del 4-clorofenol.

1.2.1 Objetivos específicos

- Evaluar el efecto que produce el tipo de precursor, el tipo de secado y la temperatura de calcinación sobre la estructura mesoporosa.
- Estudiar la influencia de la velocidad de secado y de la temperatura de calcinación sobre la estructura mesoporosa.
- Evaluar las propiedades de la titania mesoporosa mediante: BET, DRX, MET y MEB.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de la titania mesoporosa sintetizada y Degussa P25 en la reacción de oxidación fotocatalítica del 4-clorofenol.

1.3 Justificación de la investigación

Debido a su alta toxicidad, recalcitrancia, bioacumulación, fuerte emisión de olores, persistencia en el medio ambiente, carcinógeno y mutágeno para los seres vivos, los clorofenoles (CFs) plantean graves problemas ecológicos como contaminantes ambientales. La vida media de pentaclorofenoles (PCF) en el agua puede llegar a 3.5 meses en aguas aeróbicas y unos años en los sedimentos orgánicos. Debido a sus orígenes numerosos los CFs se pueden encontrar en las aguas subterráneas, las aguas residuales y el suelo. Se puede producir un sabor desagradable y olor al agua potable en concentraciones menores a 0.1 µg/L. La concentración límite permisible de CFs en el agua potable no debe superar los 10 µg/L [23], por lo que su destino en el medio ambiente es de gran preocupación.

Las tecnologías convencionales de tratamiento para la eliminación de fenoles y sus derivados incluyen el tratamiento biológico de las aguas residuales, la adsorción sobre carbón activado, extracción con aire y oxidación química. Los métodos de oxidación química son caros y los fenoles clorados son conocidos por resistir la

biodegradación [24]. Por lo tanto, en los últimos años la atención se ha dirigido hacia la fotocatalisis heterogénea con el fin de evitar estos contaminantes altamente tóxicos.

La fotocatalisis heterogénea se basa en el uso combinado de luz UV y un semiconductor fotocatalítico. Siendo el TiO_2 el fotocatalizador ideal para la degradación de contaminantes orgánicos ya que: es inerte biológica y químicamente, es estable a la corrosión fotoquímica y química, su band gap (banda prohibida) en la fotoexcitación genera huecos altamente oxidantes y electrones altamente reductores.

Debido a ello se han utilizado catalizadores de titania convencional tales como Degussa P25. Sin embargo, este tipo de catalizadores convencionales presentan áreas superficiales pobres y son materiales no porosos. Además, los métodos convencionales para sintetizar titania tales como el método sol-gel y el método spray-pyrolysis solo permiten tener un control limitado sobre las propiedades morfológicas y estructurales de los catalizadores de titania.

Por tal motivo, el presente proyecto de investigación tiene como finalidad sintetizar catalizadores mesoporosos de titania por el método EISA modificando sus propiedades texturales y estructurales, y su efecto en la oxidación fotocatalítica del 4-clorofenol en solución acuosa.

1.4 Hipótesis

Se pueden obtener estructuras mesoporosas de titania mediante el método EISA con propiedades estructurales y morfológicas únicas para la fotodegradación del 4-clorofenol, que presenten mejores propiedades texturales y estructurales que el catalizador comercial Degussa P25; en los que el tipo de precursor, el tipo de secado, la temperatura de calcinación y la velocidad de secado sean un factor determinante. El uso de estos materiales mesoporosos incrementa el porcentaje de oxidación fotocatalítica del 4-clorofenol en solución acuosa.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 Catalizadores

Un catalizador es una sustancia que dentro del sistema de reacción solo modifica la velocidad de transformación. El catalizador no se considera ni reactivo ni producto en la reacción y es recuperado al final del proceso. Los principales requisitos que debe reunir un catalizador son [25, 26]:

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

2.2 Origen y características del dióxido de titanio (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. En la naturaleza encontramos formas de dióxido de titanio que son usualmente combinadas con hierro como: FeTiO₃ o FeO-TiO₂, conteniendo algunas impurezas.

Los óxidos metálicos son los catalizadores más utilizados en el tratamiento de agua potable. El TiO₂ ha sido uno de los más investigados y es considerado uno de los más eficientes como fotocatalizador, debido a sus propiedades ópticas y electrónicas, estabilidad a condiciones extremas (bajo o alto pH), insolubilidad, resistencia al calor, no tóxico y de bajo costo [27]. La titania (TiO₂) usada como fotocatalizador es fabricada por medios sintéticos.

2.3 Estructura cristalina del TiO₂

La titania pertenece al sistema cristalino tetragonal, se caracteriza por ser un material alotrópico debido a que pueden obtenerse dos fases, llamadas rutilo y anatasa; su obtención dependerá del tratamiento térmico aplicado. La fase rutilo es polimorfa termodinámicamente estable, pero con baja actividad fotocatalítica [28], en cambio la fase anatasa posee una actividad fotocatalítica mayor a la fase rutilo, ya que posee mayor área superficial y alta densidad superficial de sitios activos para la adsorción y la catálisis; debido a esto es preferible que los catalizadores de TiO₂ contengan mayor cantidad de la fase anatasa en su estructura. Las fases rutilo y anatasa, pueden ser descritas en términos de cadenas de TiO₆ octaédricas. Las dos estructuras cristalinas difieren por la distorsión de cada octaedro y por el patrón de ensamblaje de las cadenas octaédricas. La Figura 2.1 muestra la estructura cristalina de las fases anatasa y rutilo. Cada ion Ti⁴⁺ está rodeado por un octaedro con seis iones O²⁻, en forma de un octaedro no regular en el caso del rutilo, éste presenta una ligera distorsión ortorrómbica. El octaedro en la anatasa se encuentra significativamente distorsionado de manera que es menos simétrico que la ortorrómbica. Las distancias Ti-Ti en la anatasa son mayores que en el rutilo (3.79 y 3.04 Å en la anatasa vs 3.57 y 2.96 Å en el rutilo) mientras que las distancias Ti-O son mayores en el rutilo (1.946 y 1.983 Å) que en la anatasa (1.937 y 1.966 Å) [29]. Estas diferencias en las estructuras de las redes es la causa de diferencias en densidades másicas y en estructuras de bandas electrónicas entre las dos formas de la TiO₂, como se indica en la Figura 2.1. En la Tabla 2.1, se muestran algunas propiedades físicas de las fases anatasa y rutilo.

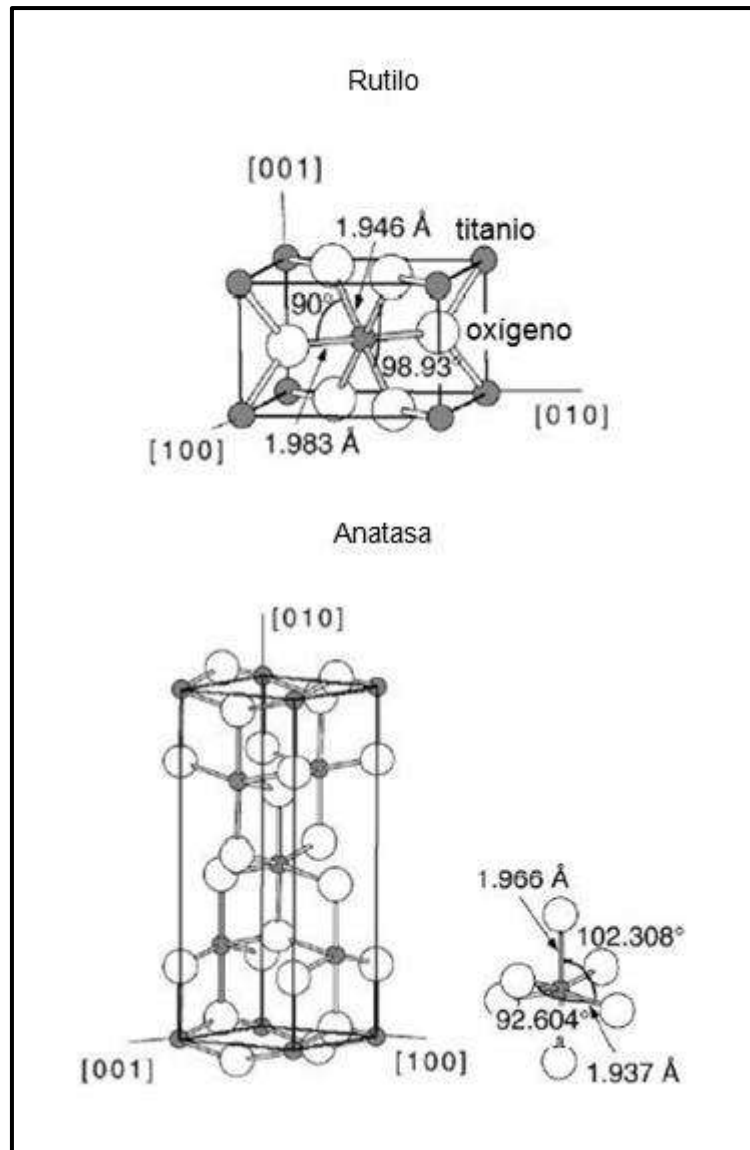


Figura 2.1 Estructuras cristalinas del TiO_2 en su fase anatasa y fase rutilo.

Tabla 2.1 Propiedades físicas de las fases anatasa y rutilo.

	Parámetros de red (Å)			Densidad (g/cm^3)	Temperatura de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	Resistividad eléctrica (Ωm)	Índice de refracción
	a	b	c				
Anatasa	3.79	3.79	9.51	3.89	1825	10^{13}	2.55
Rutilo	4.59	4.59	2.96	4.25	1855	10^{13}	2.62

2.4 Actividad fotocatalítica del TiO₂

Los óxidos de metales de transición mesoestructurados son de gran interés debido a sus propiedades catalíticas, eléctricas, ópticas y magnéticas únicas [30].

El TiO₂ como semiconductor fotocatalizador tiene gran 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 materiales super-hidrofílicos [31].

Uno de los aspectos más importantes de la titania es su actividad fotocatalítica en la degradación de varios contaminantes orgánicos. La actividad fotocatalítica de la titania depende de su fase cristalina, tamaño de partícula, área superficial reactiva y cristalinidad. La morfología además de otros factores, influye en su actividad fotocatalítica [32].

El dióxido de titanio en su fase anatasa es considerado como el mejor fotocatalizador para la descomposición de contaminantes orgánicos presentes en el agua y en el aire. Una clara aplicación de estos catalizadores es en los efluentes de desecho de la industria de textiles que en su mayoría contienen colorantes de gran interés debido a las consecuencias estéticas y ambientales que estos producen [33, 34].

La titania comercial Degussa P25 (anatasa no porosa, área superficial 50 m²/g, tamaño de cristal homogéneo aproximadamente 30nm) es conocida y generalmente aceptada por tener una buena actividad fotocatalítica, la cual presenta pequeñas partículas no porosas donde las reacciones fotocatalíticas ocurren en la superficie. Además, es difícil de recuperar del medio de reacción debido a estos tamaños de partícula tan pequeños. Por tal motivo, se ha desarrollado titania mesoporosa con tamaño de partícula más grande, de hasta varios micrómetros [35]. Además, se ha reportado que se puede obtener titania con altas áreas superficiales mayores en

algunos casos hasta 200 m²/g [36, 37]. Estos materiales mesoporosos tienen gran potencial en fotocatalisis debido a que:

- (1) resuelven los problemas de recuperación que presentan las pequeñas partículas de Degussa P25 sin pérdida de área superficial.
- (2) incrementan la actividad fotocatalítica debido a su alta área superficial específica.

Sin embargo, el diámetro de poro de estos materiales mesoporosos es un tanto pequeño, es por ello que en ocasiones se han observado actividades fotocatalíticas inferiores en medios acuosos. Es necesario considerar que los materiales de titania mesoporosa no son siempre 100% anatasa cristalina o rutilo resultando en solo una actividad parcial. Generalmente para la obtención de este tipo de materiales, se deben aplicar rutas de síntesis costosas que involucran medios ácidos o libres de agua, por lo tanto es importante conocer los límites y el control de propiedades de cada material de manera que puedan ser aplicables exitosamente al proceso seleccionado [38].

2.5 Excitación electrónica y ancho de banda de los semiconductores

2.5.1 Excitación electrónica

A diferencia de los metales que tienen estados electrónicos continuos, los semiconductores como el TiO₂ poseen una región de vacío energético donde no hay niveles de energía disponibles para promover la recombinación de un electrón y un hueco producido por fotoactivación del sólido. La región vacía que se extiende desde la parte superior de la banda de valencia (BV) a la parte inferior de la banda de conducción (BC) se conoce como band gap (banda prohibida) Figura 2.2.

Una vez que la excitación ocurre a través de la banda prohibida hay un tiempo de vida suficiente, en el régimen de 10⁻⁹ segundos para que el par hueco-electrón creado pueda experimentar una transferencia de carga hacia las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor desde la solución o la fase gaseosa en contacto [11]. Si el semiconductor permanece intacto y la transferencia de carga a las especies adsorbidas es continua y hace el proceso exotérmico, el proceso se denomina fotocatalisis

heterogénea. El proceso inicial para la fotocatalisis heterogénea de compuestos orgánicos e inorgánicos por semiconductores, es la generación de pares hueco-electrón en las partículas del semiconductor.

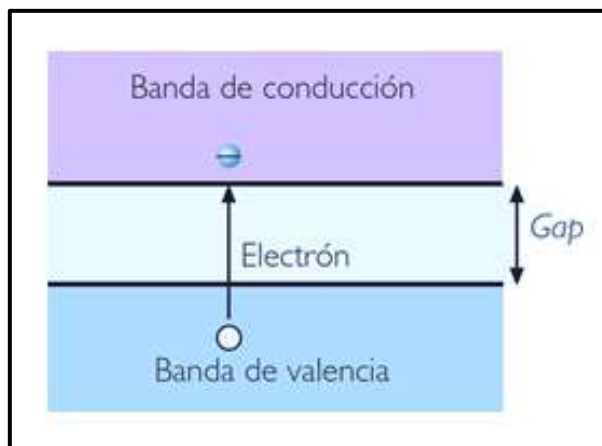


Figura 2.2 Banda prohibida de un semiconductor.

La Figura 2.3 muestra la excitación de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, iniciado por la absorción de luz con energía igual o mayor que la banda prohibida del semiconductor. Después de la excitación el electrón y el hueco separados pueden seguir diferentes rutas. El proceso de transferencia de electrones es más eficiente si las especies son preadsorbidas en la superficie. En ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos c y d). Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente). El proceso neto es la fotocatalisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A.

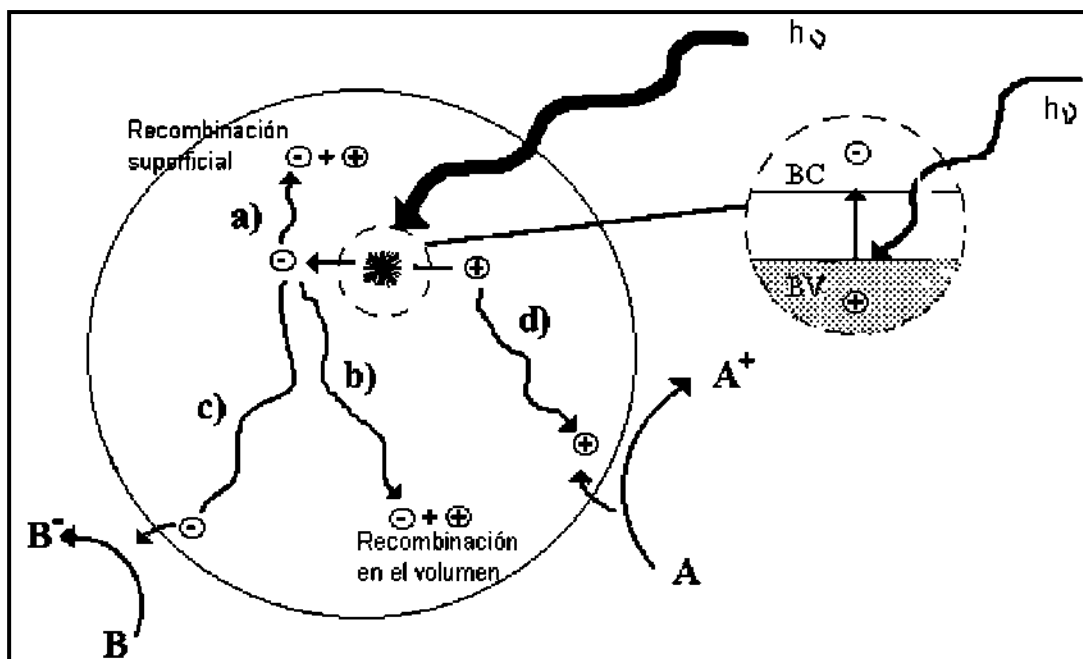


Figura 2.3 Fotoexcitación esquemática de un sólido seguida por eventos de desexcitación.

2.5.2 Ancho de banda (band gap)

El ancho de banda es característico de la estructura electrónica de un semiconductor y se define como el intervalo de energía, entre la BV y la BC. La BV es la banda de energía más alta en la cual todos los niveles electrónicos son ocupados por electrones. Por el contrario, la BC es la banda con más baja energía sin electrones.

La habilidad de un semiconductor para experimentar transferencia de electrones fotoinducidos a las especies adsorbidas en su superficie es gobernada por las posiciones de las bandas de energía del semiconductor y los potenciales redox del adsorbato. El nivel del potencial de las especies del aceptor se requiere que sea termodinámicamente más bajo (más positivo que) al potencial de la banda de conducción del semiconductor. El nivel del potencial del donador necesita estar arriba (más negativo que) de la posición de la banda de valencia del semiconductor para así poder donar un electrón al hueco vacante [39].

La Figura 2.4 muestra claramente los niveles de energía de los semiconductores que están en contacto con un medio acuoso a $\text{pH} = 0,0$ [40]. La escala de energía interna se muestra del lado izquierdo para comparar con el nivel de vacío y con electrodo de hidrógeno normal (NHE). Cuanto mayor sea la banda de valencia más alto es el poder oxidante de sus huecos.

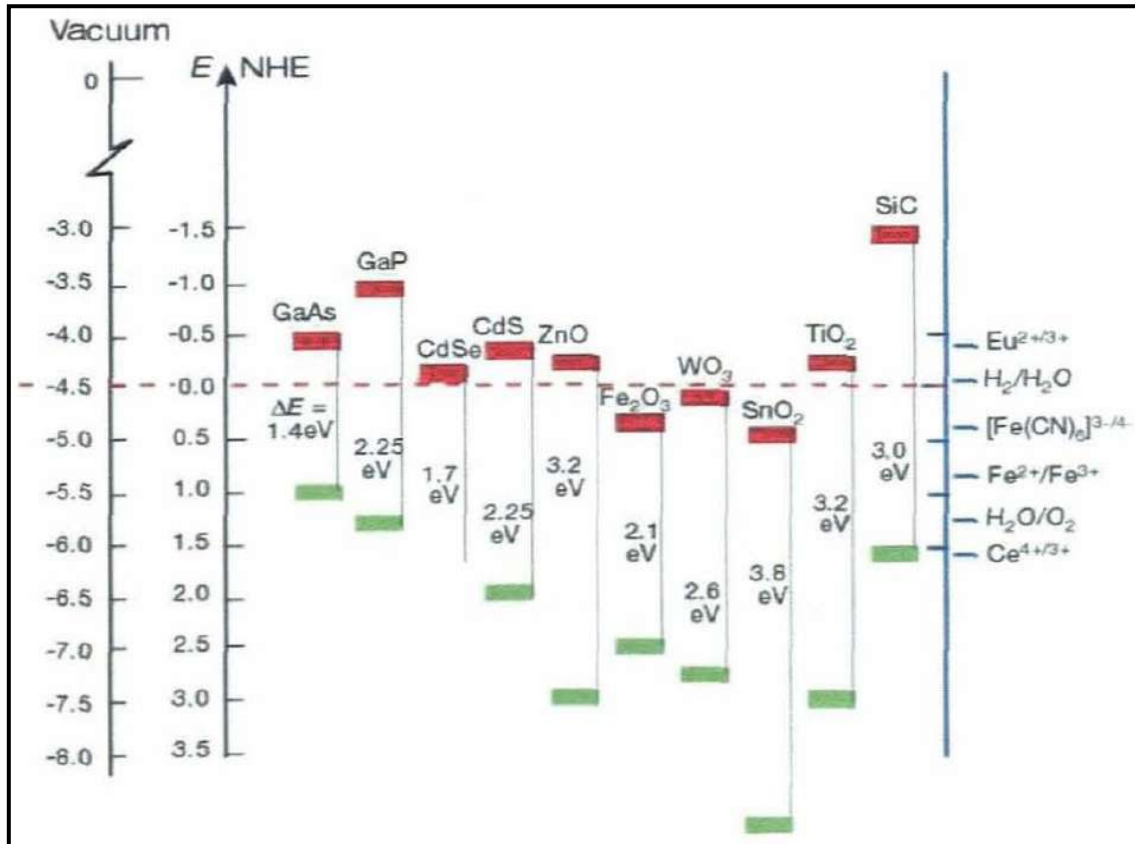


Figura 2.4. Diagrama de los niveles de energía de varios semiconductores, donde se indican las bandas de valencia y de conducción a un $\text{pH} 0,0$.

En la Tabla 2.2 se muestran las energías de ancho de banda de algunos semiconductores comunes a $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizados como catalizadores en procesos fotocatalíticos [41]. Las longitudes de onda menores a 400 nm son esenciales para la excitación del TiO_2 .

Tabla 2.2 Energías de banda gap y longitudes de onda de algunos semiconductores comunes a -273 °C.

Compuesto	Energía de salto de banda (eV)	Longitud de onda correspondiente a la energía de salto de banda (nm)
BaTiO ₃	3.3	375
CdO	2.1	590
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
Fe ₂ O ₃	2.2	565
GaAs	1.4	887
GaP	2.3	540
SnO ₂	3.9	318
SrTiO ₃	3.4	365
TiO ₂	3.2	387
WO ₃	2.8	443
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336

2.6 Materiales mesoporosos ordenados

La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ha establecido escalas de longitud en tres diferentes intervalos para los materiales porosos:

- microporosos < 2 nm
- mesoporosos 2-50 nm
- macroporosos > 50 nm

Estas designaciones se refieren estrictamente a los tamaños de poro y no a las dimensiones de los materiales entre los poros [42]. De esta manera las escalas de longitud de los poros han sido establecidas por convención y en este contexto la escala meso se encuentra claramente entre la escala micro y macro. Sin embargo, una mesofase además de ser clasificada por su tamaño también es clasificada por su orden

y su modo de auto-organización. La escala meso involucra las siguientes características:

- 1) El tamaño, la forma, el área superficial, y la curvatura del poro son definitivamente algo que se quiere controlar para los componentes meso tales como híbridos, compositos, y sistemas porosos.
- 2) La química superficial e interfacial y la textura son importantes en la química del estado sólido, también son aspectos claves para controlar a escala meso.
- 3) El arreglo mutuo, la morfología y el orden, son algo más específico para la escala meso. Una estructura meso puede ser dirigida de un estado de la materia completamente desordenado a un estado parcialmente ordenado o a un estado completamente ordenado. La morfología de la materia a escala meso puede ser arreglada mediante varias estrategias químicas y físicas para ser dividida finamente en forma de partículas, fibras, películas, monolitos, esferas, superred y patrones bien definidos.
- 4) Es muy deseable controlar los defectos topológicos. Los defectos son muy comúnmente confundidos con “impurezas”, y no hay sistema en la escala meso que esté libre de ellas. Sin embargo, el control de impurezas de cualquier tipo es importante en este tipo de materiales meso, ya que pueden tener una gran influencia en la forma y la morfología de estos sistemas, es importante el control racional de los defectos (química de los defectos), la cual, se convierte en una herramienta muy poderosa en esta área de la química.

Antes de que la Mobil Research and Development Corporation anunciara el descubrimiento de los materiales mesoporosos ordenados, Kato y col. [43] había llevado a cabo por primera vez la síntesis de un material mesoporoso ordenado. Así, sintetizaron complejos de alquiltrimetilamonio-kanemita mediante un tratamiento hidrotérmico, en el que los iones sodio del espacio interlamilar de la kanemita se intercambiaban con iones de alquiltrimetilamonio. Las medidas de [44] Si MAS RMN y difracción de rayos-X confirmaron que las láminas de SiO_2 en los complejos se condensaban unas con otras para formar estructuras de SiO_2 tridimensionales. Incrementando la magnitud de la cadena alquílica en los iones alquiltrimetilamonio

lograron obtener materiales con áreas superficiales sobre 900 m²/g y mesoporosos entre 2-4 nm. A pesar de que éstos constituyeron el primer tipo de materiales mesoporosos, no fue hasta 1992 cuando tuvo lugar un gran avance en la preparación de estos materiales porosos por la Mobil Research and Development Corporation. Ellos describieron la síntesis de los considerados primeros materiales mesoporosos ordenados, los denominados como M41S [45].

Tras las primeras patentes de estos materiales [46-48] y sus posteriores publicaciones (Nature y JACS) en 1992, estos materiales han despertado un gran interés en el mundo científico. Las características de estos materiales mesoestructurados permiten modificar el tamaño de poro y, de esta forma, proporcionar nuevas oportunidades en aplicaciones catalíticas. Por ello, durante la primera mitad de la década de los 90's, la familia de los sólidos porosos M41S ha sido fruto de numerosos estudios, ganándose un merecido protagonismo en el área de los materiales inorgánicos. Como resultado de estos estudios, el número de estructuras mesoporosas ha crecido de forma exponencial durante los últimos 10 años.

2.6.1 La familia M41S

La síntesis de esta nueva familia de silicatos mesoporosos implica un proceso sol-gel bajo condiciones hidrotérmicas. Normalmente, a la hora de lograr una estructura mesoporosa ordenada, se debe partir de una solución homogénea de un surfactante disuelto en el medio. Del procedimiento descrito por los investigadores de la Mobil, lo más novedoso de su trabajo es el uso de moléculas de surfactante con cadenas hidrocarbonadas largas como agentes directores de la estructura (SDA) en lugar de usar las tradicionales especies catiónicas orgánicas simples, ampliamente usadas como "templates" en la formación de estructuras microporosas. Por ello, conocer el comportamiento del surfactante en disolución acuosa es imprescindible para entender la relación entre el surfactante y la formación de la mesoestructura.

Los surfactantes o agentes directores se caracterizan por ser moléculas grandes, orgánicas y de carácter anfifílico, formadas por componentes hidrofílicos (cabeza polar)

e hidrofóbicos (cadena hidrocarbonada apolar). Para reducir el contacto entre las cadenas hidrocarbonadas hidrofóbicas del surfactante y el agua, la parte apolar se reúne en el interior formando micelas, mientras que los grupos polares se disponen en la superficie en contacto con el medio acuoso. De esta forma se alcanza la configuración energética mínima, en el que las micelas generadas están en equilibrio con las moléculas de surfactante en disolución, tal como se ilustra en la Figura 2.5.

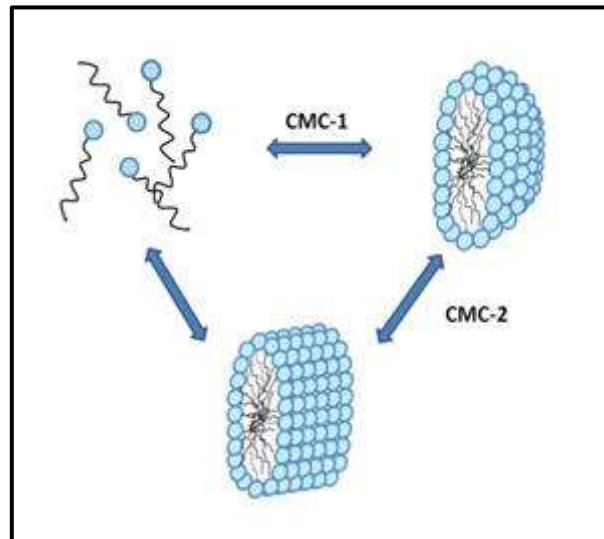


Figura 2.5 Moléculas de surfactante, micelas esféricas y cilíndricas.

La concentración crítica micelar (CMC-1) se define como la concentración más baja a la cual se observa la formación de micelas esféricas. La segunda concentración crítica micelar (CMC-2) es la concentración a la cual las micelas esféricas empiezan a transformarse en micelas cilíndricas (rodlike). La concentración requerida para la formación de ambas micelas, esféricas y cilíndricas, depende fuertemente de las condiciones de síntesis, tales como el tipo de surfactante y la temperatura.

El proceso sol-gel bajo el cual se lleva a cabo la síntesis de las mesoestructuras inorgánicas ordenadas se basa en la hidrólisis y policondensación de precursores de tipo alcóxido metálico, $M(OR)_n$ (siendo R un grupo alquilo, comúnmente metilo o etilo). En el caso de las sílices mesoestructuradas ordenadas, tales como MCM-41, los precursores más ampliamente empleados son $Si(OCH_3)_4$ (tetrametoxisilano, TMOS) y

$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ (tetraetoxisilano, TEOS). Debido a su inmiscibilidad en agua, es frecuente la adición de un co-disolvente (alcohol) como agente homogeneizador. Sin embargo, el propio alcohol es generado como un subproducto durante la reacción de hidrólisis de los alcoxisilanos, por lo que es suficiente homogeneizar el sistema inicial de fases separadas para que no sea necesaria la adición del alcohol. Cuando se requiere que el proceso de hidrólisis ocurra de forma rápida y completa, es un ácido o una base la que actúa como catalizador del proceso. En ambos casos la reacción ocurre por ataque nucleofílico de un átomo de oxígeno de una molécula de agua al átomo de silicio, como se ilustra en las Figuras 2.6 y 2.7, respectivamente [49].

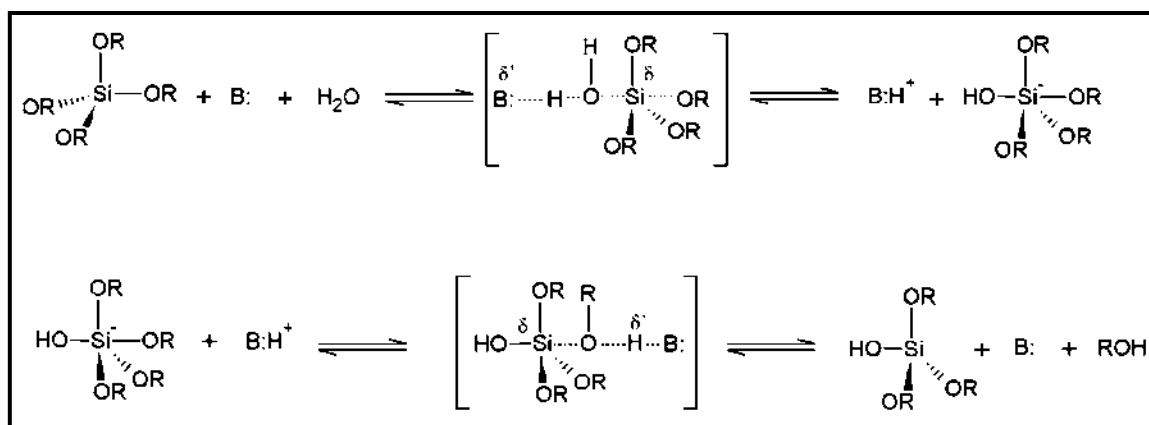


Figura 2.6 Hidrólisis de alcoxisilanos catalizada por bases.

La hidrólisis de alcoxisilanos catalizado por bases (Figura 2.6) es un proceso de dos etapas en la que se forma un intermedio pentacoordinado. De acuerdo a un mecanismo tipo $\text{S}_{\text{N}}2$, un grupo alcoxi es reemplazado por un grupo hidroxilo con inversión del tetraedro de silicio. La hidrólisis catalizada por ácidos (Figura 2.7) también se produce probablemente vía un mecanismo tipo $\text{S}_{\text{N}}2$. En este caso, el grupo alcoxi saliente es previamente protonado de manera que se retira densidad electrónica del átomo de silicio, haciéndolo más electrofílico y, por lo tanto, más susceptible al ataque nucleofílico por el agua.

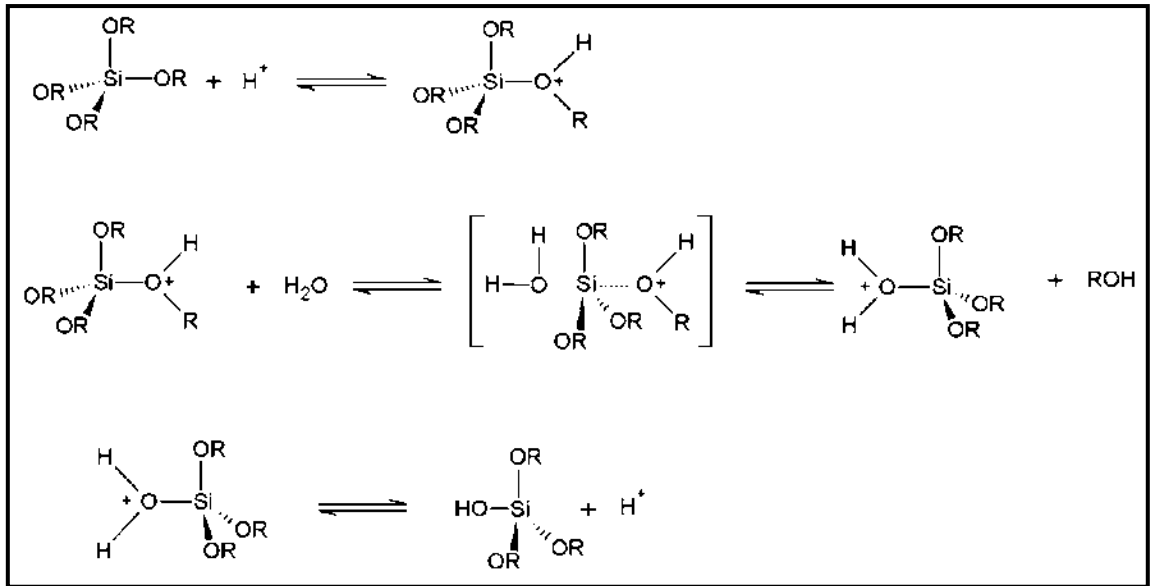


Figura 2.7 Hidrólisis de alcoxisilanos catalizada por ácidos.

En una etapa posterior, las moléculas de silano hidrolizadas condensan y forman enlaces siloxano, como ilustra la Figura 2.8. La condensación también tiene lugar por medio de una reacción entre una molécula de alcoxisilano y un grupo silanol.

Aunque las etapas de hidrólisis y condensación son representadas como reacciones separadas en realidad ocurren simultáneamente. Sin embargo, la velocidad de reacción de ambos procesos tiene una dependencia diferente con el pH, lo que determina la estructura del material silícico [50, 51].

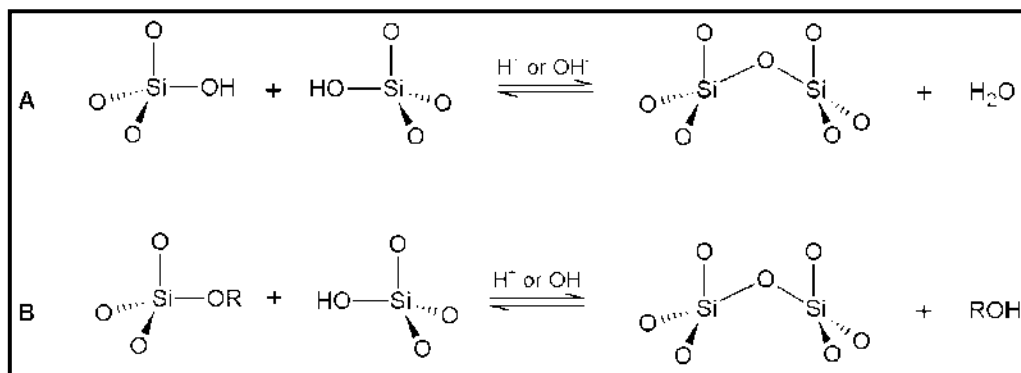


Figura 2.8 Condensación de las moléculas de silano para la formación de enlaces siloxano.

Bajo condiciones ácidas, la hidrólisis se ve favorecida y la condensación es la etapa determinante de la velocidad. Además, como el número de enlaces siloxanos alrededor de un átomo central de silicio aumenta, la velocidad de condensación disminuye. Esto conduce a estructuras poliméricas largas débilmente ramificadas. Por otra parte, bajo condiciones básicas, la condensación está favorecida y la hidrólisis es la etapa determinante. En este caso, la velocidad de reacción incrementa con el incremento de enlaces siloxano. Así, se forman preferentemente estructuras ramificadas.

2.6.2 Síntesis propuesta por MOBIL

La síntesis de la MCM-41 (Mobil Composition of Matter) descrita por Kresge y col. [44] y Beck y col. [45] implica el uso de geles de aluminosilicatos en presencia del surfactante cloruro de hexadeciltrimetilamonio ($C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+Cl^-$)(CTAC). El mecanismo por el cual se forman estas mesoestructuras ordenadas se designa como mecanismo de “liquid-crystal templating”. Aquí, el ion de amonio cuaternario, el cual actúa como agente director de la estructura, forma micelas que se agregan en un cristal líquido. El término “template” se asocia con el cristal líquido porque éste determina la mesoestructura del material sólido. Dependiendo de las condiciones de síntesis, tales como temperatura de síntesis y relación molar de surfactante/aluminosilicato, la fase cristal líquido puede tener una estructura hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) o laminar (MCM-50), como se representa en la Figura 2.9.

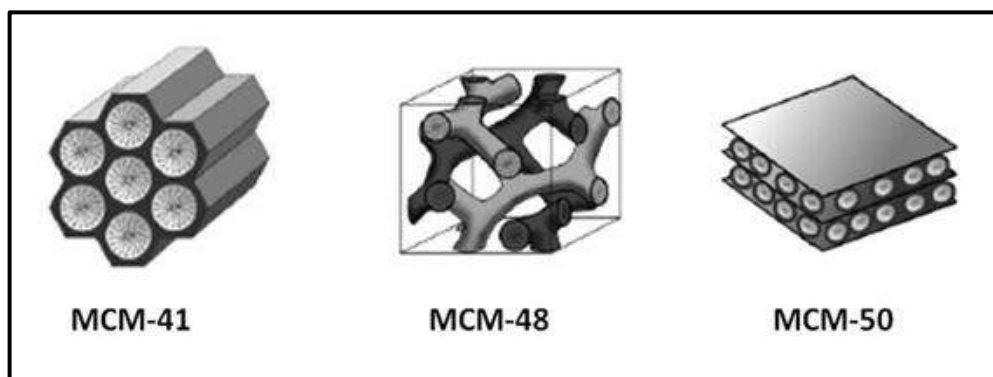


Figura 2.9 Estructuras de materiales mesoporosos M41S: MCM-41 (hexagonal), MCM-48 (cúbica) y MCM-50 (laminar).

Por ejemplo, en el caso de la MCM-41, el “template” (cristal líquido) consiste en una formación hexagonal de micelas cilíndricas en las cuales las cadenas hidrocarbonadas hidrofóbicas se reúnen en el centro formando el corazón de la micela, mientras que los grupos polares se orientan hacia la superficie, en contacto con el medio acuoso. Tras la adición del precursor inorgánico, éste interacciona con la micela, creando paredes inorgánicas entre el ordenamiento hexagonal de las micelas cilíndricamente agregadas. Tras la calcinación, el surfactante se elimina fuera de los poros, dejando un material mesoporoso formado por cilindros huecos en un ordenamiento hexagonal.

Un aspecto importante que todavía sigue siendo un tópico de gran interés es conocer la manera en la cual las micelas se van agregando formando estructuras denominadas cristales líquidos. Ya desde su descubrimiento, los investigadores de la Mobil propusieron dos posibles mecanismos de síntesis que explicaran su formación. Estos dos tipos de mecanismos se muestran en la Figura 2.10.

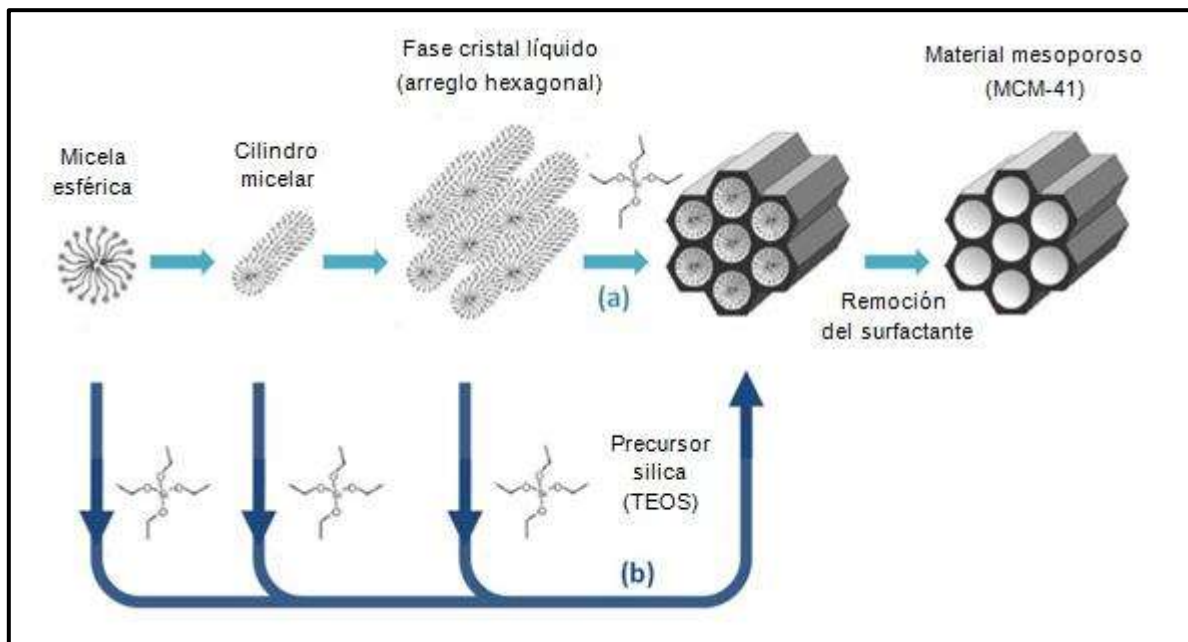


Figura 2.10 Formación de materiales mesoporosos utilizando un agente director de la estructura: (a) verdadero mecanismo cristal líquido, y (b) cooperación del mecanismo cristal líquido.

En el primer mecanismo, las moléculas de surfactante en medio acuoso, bajo determinadas condiciones de temperatura y concentración, forman agregados (micelas en forma de cilindros) para más tarde producir estructuras hexagonales ordenadas denominadas cristal líquido (“liquid crystal templating”). La existencia de surfactante en esta fase cristal-líquido, previa a la adición de las especies inorgánicas, hace que ella sea la que dirija el crecimiento de las mesoestructuras inorgánicas, al tener lugar la migración y polimerización de las especies de silicio alrededor de la estructura en forma de cilindros. En el segundo mecanismo propuesto, la presencia de especies inorgánicas en la mezcla de síntesis inicia la formación de la fase cristal líquido y facilita la propia formación de las mesoestructuras inorgánicas.

En general, dependiendo de las condiciones de reacción, pueden estar implicados dos mecanismos: 1) cuando la concentración del surfactante es suficientemente elevada, la fase cristal líquido se forma sin requerir la presencia del precursor inorgánico. Éste es descrito como mecanismo “True Liquid-Crystal Templating”, y 2) cuando la concentración del surfactante es insuficiente, la formación de la fase cristal líquido puede ser promovida por el precursor inorgánico. En este caso, el mecanismo es de tipo “Cooperative Self-Assembly”. No obstante, sólo pueden obtenerse cuando el surfactante y el precursor inorgánico interaccionan. En los materiales estudiados por los investigadores de la Mobil, bajo condiciones de reacción básicas, la interacción se logra por la carga negativa de las especies inorgánicas y la carga positiva de los grupos amonio del surfactante. Sin embargo, considerando que las concentraciones de surfactante usadas en algunas condiciones para la síntesis de MCM-41 están muy por debajo de la concentración crítica micelar (CMC) requerida para la formación de la fase cristal líquido hexagonal, ya que algunos materiales MCM-41 pueden ser formados a concentraciones de surfactante por debajo del 1%, el primer mecanismo postulado no parece muy exacto [52, 53]. Por otro lado, Davis y col. [52] mediante medidas de N RMN [54] realizadas in situ en el medio de síntesis concluyeron que la fase líquida cristalina no está presente en el medio de síntesis durante la formación de la MCM-41.

Investigaciones posteriores mediante el uso de varios métodos y técnicas (espectroscopia de resonancia magnética nuclear de H y Si [45-47], dispersión de neutrones a bajo ángulo, microscopía de transmisión electrónica a baja temperatura, difracción de rayos X a bajo ángulo) al igual que cambiando las condiciones de síntesis (concentración de surfactante y sílice, temperatura y tiempo) para formar diferentes estructuras, esclarecieron los posibles mecanismos. Consecuentemente, los resultados respaldaron el segundo mecanismo de “liquid crystal templating (LCT)”, sin embargo, varios investigadores lo aceptan, más concretamente, como organización cooperativa de las especies orgánicas e inorgánicas (Figura 2.11). Este tercer mecanismo ha sido propuesto por Stucky y col. [55].

En este mecanismo LCT cooperativo, la densidad de carga de las especies inorgánicas determina la cantidad de surfactante que se asocia a cada especie inorgánica. Además, también dirige la orientación preferida de la cabeza polar del surfactante en relación con las especies inorgánicas. En otras palabras, la densidad de carga en juego determina la distancia media entre los grupos polares del surfactante. En este tipo de proceso están implicados tres tipos de interacciones: inorgánica-orgánica, orgánica-orgánica e inorgánica-inorgánica.

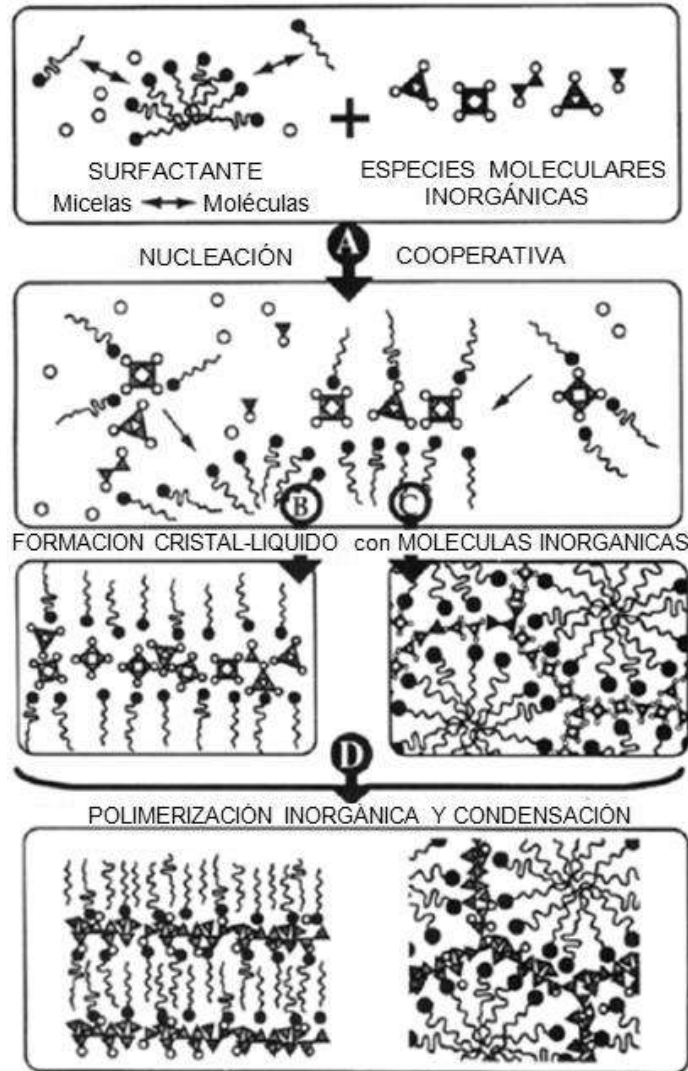


Figura 2.11 Organización cooperativa de especies inorgánicas y orgánicas en el mecanismo LTC: a) nucleación cooperativa; b) y c) formación del cristal líquido con especies inorgánicas; d) polimerización inorgánica y condensación.

Un factor importante en la síntesis de las mesoestructuras ordenadas son las interacciones atractivas entre el surfactante y el precursor inorgánico. Por ello, las investigaciones sobre materiales mesoporosos han sido enfocadas a comprender y utilizar las interacciones inorgánico-orgánicas. Una posible forma de clasificar este tipo de interacciones es considerar que la cabeza polar del surfactante se enlaza al precursor inorgánico. Huo y col. [56] propusieron cuatro rutas posibles para la síntesis de ordenamientos mesoestructurados bifásicos entre el surfactante y la parte inorgánica

basadas en el tipo de interacción específica entre un precursor inorgánico (I) y cabeza polar del surfactante (S). Ellos identificaron tres criterios para la formación de las estructuras mesoporosas inorgánicas. Para ello, el precursor inorgánico debería ser capaz de formar especies poliónicas flexibles, además de sufrir la polimerización en gran extensión. Adicionalmente, debe ser posible la existencia de densidad de carga entre el surfactante y las especies inorgánicas. De acuerdo con esto, estas interacciones se clasifican como (Figura 2.12):

1. **Interacción iónica S^+I^-** : Esta ruta implica atracciones electrostáticas entre surfactantes catiónicos y especies inorgánicas aniónicas. En procedimientos de síntesis, similares al utilizado por la Mobil, el precursor inorgánico es aniónico (I^-), mientras que el surfactante es una sal de amonio cuaternaria catiónica (S^+).
2. **Interacción iónica S^-I^+** : Esta ruta implica fuerzas electroestáticas entre surfactantes aniónicos y especies inorgánicas catiónicas. El punto isoeléctrico de la sílice, es decir, el pH en el que su carga es cero es 2. Al emplear un pH inferior, el precursor inorgánico es catiónico (I^+), por lo que el surfactante empleado suele ser un anión sulfónico (X^-).
3. **Interacción iónica $S^+X^-I^+$ y $S^-X^+I^-$** : Ambas rutas implican interacciones mediadas por contraiones para poder permitir el ensamblaje de especies catiónicas o aniónicas inorgánicas mediante aniones halogenuro ($S^+X^-I^+$) o cationes alcalinos ($S^-X^+I^-$), respectivamente. De esta manera, la síntesis de los materiales M41S es posible tanto bajo condiciones básicas como ácidas. Si se opera a pH por debajo del punto isoeléctrico de la sílice (pH=2), las especies silícicas son catiónicas (I^+). El mismo surfactante catiónico (S^+) puede ser empleado como agente director pero, en este caso, el contraión haluro (X^-) sirve para moderar la repulsión entre el silicato catiónico (I^+) y el surfactante (S^+) por medio de fuerzas de enlace de hidrógeno débiles. Además, surfactantes cargados negativamente, tales como los fosfatos o los sulfonatos alquilo (S^-), pueden ser usados como “templates” en medio básico si la interacción con las especies de sílice cargadas negativamente (I^-) implica la participación de un contraión catiónico (M^+).

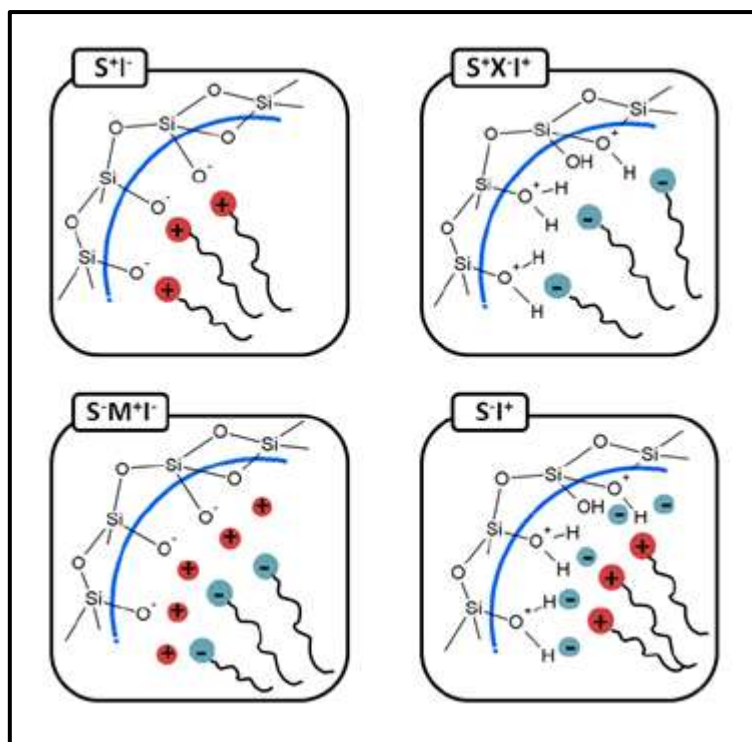


Figura 2.12 Interacciones electrostáticas entre las especies inorgánicas y la cabeza del grupo surfactante en condiciones básicas o ácidas.

Aparte de estas cuatro rutas basadas en interacciones electrostáticas, Pinnavaia y col. [57] propusieron una nueva ruta basada en enlaces de hidrógenos entre aminas primarias (neutras) y especies inorgánicas neutras (S^{0I^0}). Los materiales carecen de ordenamiento poroso debido a la ausencia de interacciones electrostáticas que normalmente controlarían el empaquetamiento micelar en forma de cilindros y generarían su posterior ordenamiento a larga distancia. Sin embargo, la síntesis con un surfactante neutro produce silicatos mesoporosos con paredes más gruesas y, consecuentemente, con mayor estabilidad térmica que las tradicionales mesoestructuras inorgánicas. Más tarde, los mismos autores publicaron una nueva ruta con interacciones a través de puentes de hidrógeno e implicando surfactantes con grupos polares constituidos por unidades de óxido de etileno. En este caso, debido a la posibilidad de ajustar la longitud de la cadena de surfactante y del grupo polar, se sintetizaron poros en el rango de 2.0 – 5.8 nm. El grupo óxido de polietileno es no iónico (N^0), a diferencia el grupo amino (S^0), el cual no está cargado pero puede ser ionizado.

Esta ruta no iónica (N^{0I^0}) parece proporcionar mayor ordenamiento poroso que la ruta neutra (S^{0I^0}). Estas últimas interacciones se muestran en la Figura 2.13.

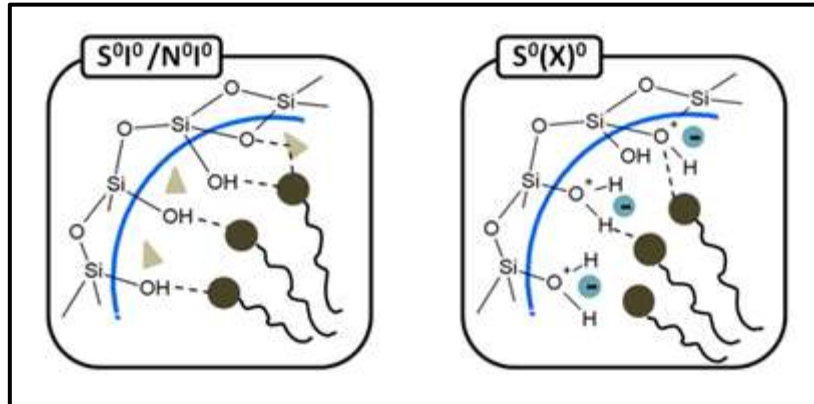


Figura 2.13 Interacciones a través de puentes de hidrógeno.

A pesar del gran avance que supuso el desarrollo de los materiales obtenidos por la Mobil, estos poseen algunas limitaciones de gran importancia. Por ejemplo, el uso de surfactantes moleculares como agentes directores de la estructura conduce a mesoestructuras con grosor de pared pequeño (0.8-1.3 nm), lo que supone un factor negativo en lo que refiere a términos de estabilidad, además de un tamaño de poro limitado. La única manera de desarrollar materiales de este tipo con poros en torno a 5.0 nm es mediante el empleo de agentes que agranden las micelas (swelling), si bien pueden conducir a la pérdida de ordenamiento poroso. No es de extrañar, que el próximo paso a seguir para el diseño de materiales mesoestructurados ordenados con poros grandes y paredes más gruesas sea el uso de surfactantes supramoleculares más versátiles. Al igual que un surfactante, los copolímeros en bloque anfifílicos son una buena alternativa a los surfactantes moleculares debido a sus propiedades, tales como su ordenamiento mesoestructurado, su carácter anfifílico, su disponibilidad comercial (bajo costo) y su biodegradabilidad [58].

2.6.3 Método EISA

Hasta la fecha, la mayoría de los trabajos de investigación de metales de transición mesoestructurados vía EISA se han realizado en la síntesis de titania [59-64].

El método EISA permite preparar películas delgadas o partículas mesoporosas ordenadas. Este consiste en una solución homogénea, por ejemplo de silica soluble y surfactante que es preparada en presencia de etanol o de otros solventes volátiles y agua con relación $C_0 \ll \text{CMC}$ (donde C_0 =concentración inicial; CMC=concentración crítica micelar), la posterior evaporación preferencial del etanol concentra la película en el surfactante y especies de silica. Posteriormente, un progresivo incremento en la concentración del surfactante conduce al autoensamblaje de micelas silica-surfactante que llevan a una organización final en mesofases cristalinas líquidas. Mediante la variación de la relación molar inicial de alcohol/agua/surfactante es posible obtener diferentes mesoestructuras. Cuando se prepararan mesoestructuras, via EISA, se deben considerar varios parámetros que influyen el proceso de autoensamblaje. Estos parámetros han sido divididos en dos categorías [59]:

- (a) parámetros químicos, relacionados con las reacciones sol-gel-hidrólisis-condensación y las cantidades relativas de surfactante y precursor inorgánico.

Dentro de los parámetros químicos se deben ajustar las interacciones electrostáticas y otras interacciones en la interfase inorgánica-orgánica por lo que es necesario conocer el comportamiento electrocinético (i.e., puntos isoeléctricos) de las especies en solución, su naturaleza y la densidad de los grupos químicos de las especies inorgánicas. De hecho, la formación de la mesoestructura es favorecida cuando templantes neutros tales como copolímeros son combinados con soluciones de precursores inorgánicos en la vecindad del punto isoeléctrico. Arriba del punto isoeléctrico, las especies metálicas tienen una carga negativa neta y por lo tanto los templantes catiónicos favorecen el proceso de autoensamblaje, abajo del punto isoeléctrico las especies metálicas tienen una carga positiva neta, y los templantes aniónicos favorecen la formación de mesoestructuras bien definidas.

La química de las reacciones sol-gel (hidrólisis y condensación) necesita ser controlada por ajuste de las cantidades relativas de sus componentes, tales como agua, la cantidad de catalizador, pH, etc. Las relaciones molares de los precursores inorgánicos y surfactante deben ser fijadas para permitir la organización de la

mesoestructura. Las proporciones volumétricas típicas de surfactante están en el intervalo de 20-80% volumen basadas en los diagramas de fase surfactante-agua-alcohol. Por ejemplo, se ha demostrado que las relaciones molares de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) o de tetraetil ortosilicato (TEOS) entre 0.1 y 0.35 permiten la formación de mesoestructuras de silica ordenadas periódicamente con simetrías cúbica, hexagonal o laminar [59]. A través de la variación de la relación molar inicial de alcohol/agua/surfactante es posible seguir diferentes trayectorias en el espacio de composición y llegar a diferentes mesoestructuras finales. Por ejemplo, el uso de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), ha demostrado la formación de 1-D hexagonal, cúbico, 3-D hexagonal y mesofases laminares de silica-surfactante [25, 26] (Figura 2.14).

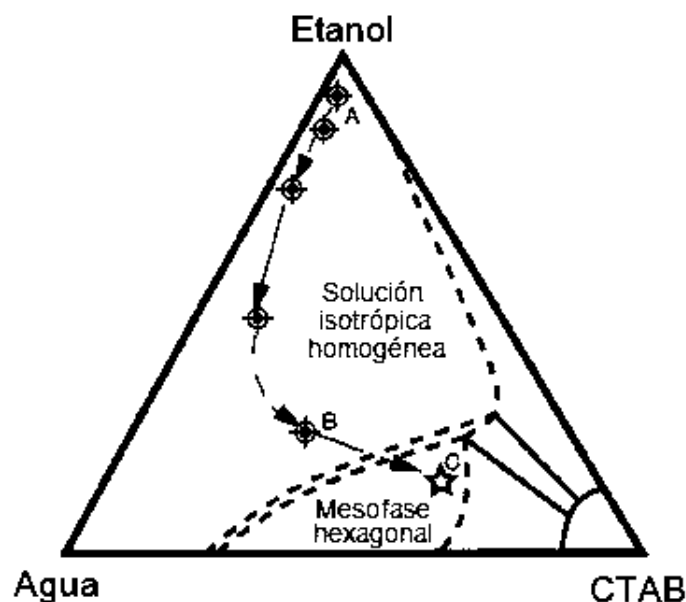


Figura 2.14 Trayectoria aproximada de las fases etanol / agua / CTAB durante el ensamblaje. El punto A corresponde a la composición inicial de la solución, el punto B está cerca de la línea de secado y el punto C corresponde a la película seca.

La titania mesoporosa hexagonal 2D preparada vía EISA [60] presenta altas áreas superficiales (arriba de 370 m²/g) y tamaño de poro de 2.0-2.5 nm. Se ha propuesto un mecanismo de formación de titania mesoporosa [39], en la cual se utiliza butóxido de titanio (TB) como precursor, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como

surfactante, alcohol etílico como solvente y ácido nítrico como catalizador; obteniéndose un tamaño unimodal de poro de 3 nm y área superficial aproximadamente de 150 m²/g. La formación de las mesoestructuras depende de la relación TB/CTAB y a relaciones altas se forman mesoestructuras desordenadas.

Otros parámetros químicos que deben de ser considerados son la volatilidad y la humedad del alcohol con substratos hidrofóbicos. Típicamente, los alcoholes altamente volátiles, tales como el etanol y butanol, con substratos muy húmedos son los óptimos para la preparación de mesoestructuras continuas homogéneas. Finalmente, el tiempo de envejecimiento de la solución es otro parámetro importante que debe ser controlado, ya que la extensión de la condensación de las especies inorgánicas influncia la formación de la mesoestructura final.

(b) los parámetros de proceso, relacionados con la difusión de alcohol, agua, catalizador (HCl, HNO₃, H₂SO₄) hacia o desde la solución.

Los parámetros de proceso juegan un papel crítico una vez que la solución inicial es depositada para su posterior envejecimiento. La evaporación de los componentes volátiles se da en la interface aire-solución cuando la solución templante-precursor inorgánico es depositada en una caja petri. En este punto, la evaporación preferencial de las especies volátiles ocurre en la interface aire-solución.

La evaporación gradual de las especies volátiles da lugar a un incremento de la concentración de surfactante y silica en la película. En algún momento, la concentración del surfactante alcanza la concentración crítica micelar (CMC) permitiendo la formación de micelas con la formación subsecuente de la mesoestructura organizada. En la Figura 2.15 se muestran los aumentos en la concentración de surfactante que genera la auto-organización de las micelas en mesofases periódicas hexagonal, cúbico, o laminar [65].

Se ha demostrado que el parámetro de proceso crítico para la formación de mesoestructuras ordenadas es la humedad relativa (HR) [66]. En otras palabras, la

cantidad de agua en la película cambia con la HR y determina la mesoestructura final. Obviamente, el contenido de agua y alcohol en la película puede ser ajustado cambiando las condiciones de humedad relativa en el medio en el cual la película está envejeciendo.

La mesoestructura fresca resultante es tratada térmicamente para eliminar los agentes directores de la estructura orgánica. Este paso es usado para estabilizar el armazón inorgánico y para obtener la mesoestructura con poros abiertos. Las temperaturas de calcinación dependerán de la temperatura de descomposición del agente director de la estructura, que en su mayoría se encuentran en los intervalos de 200°C a 500°C.

Alternativamente, los agentes directores de la estructura pueden ser eliminados por extracción de solvente o degradación ultravioleta (UV) [67].

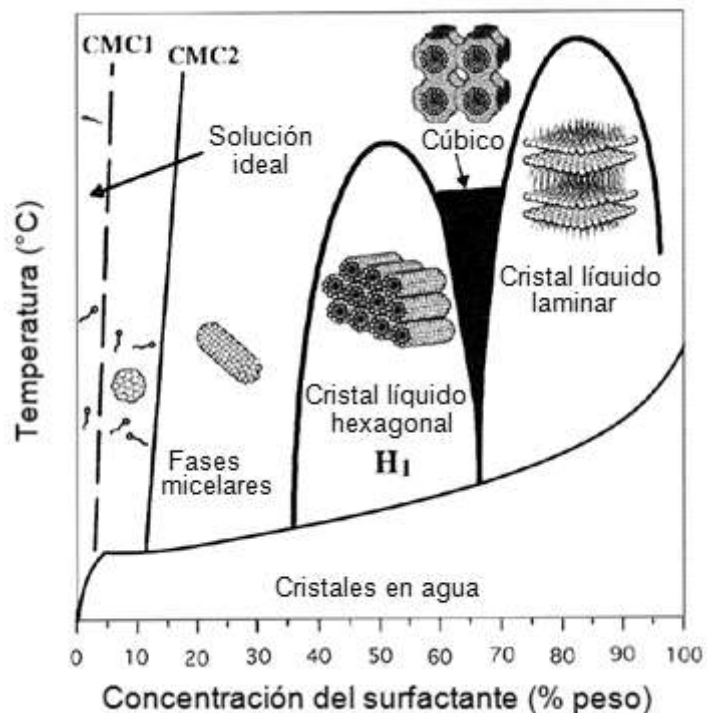


Figura 2.15 Mesofases de las micelas debido al aumento en la concentración del surfactante.

En la Figura 2.16 se resumen los pasos involucrados en la organización de las mesoestructuras ordenadas periódicamente, en la que solución inicial contiene las especies orgánicas, el surfactante y los componentes volátiles, cuando se lleva a cabo la evaporación de los componentes volátiles, la concentración del surfactante aumenta, formando estructuras micelares que darán paso a la mesoestructura, en este punto la estructura inorgánica no está completamente condensada, y el control de la mesoestructura final se puede ajustar modificando las condiciones de HR (i.e., las moléculas de agua pueden difundirse dentro y fuera de la película) en el que la mesoestructura experimenta un estado de transición conocido como MSS (modulable steady state, por sus siglas en inglés) [66]. Posterior al estado metaestable (MSS), la estructura inorgánica condensa completamente, formando la mesoestructura final. Una característica notable de EISA es el hecho de que los límites (vapor-sólido) del líquido imponen la alineación de las estructuras del surfactante.

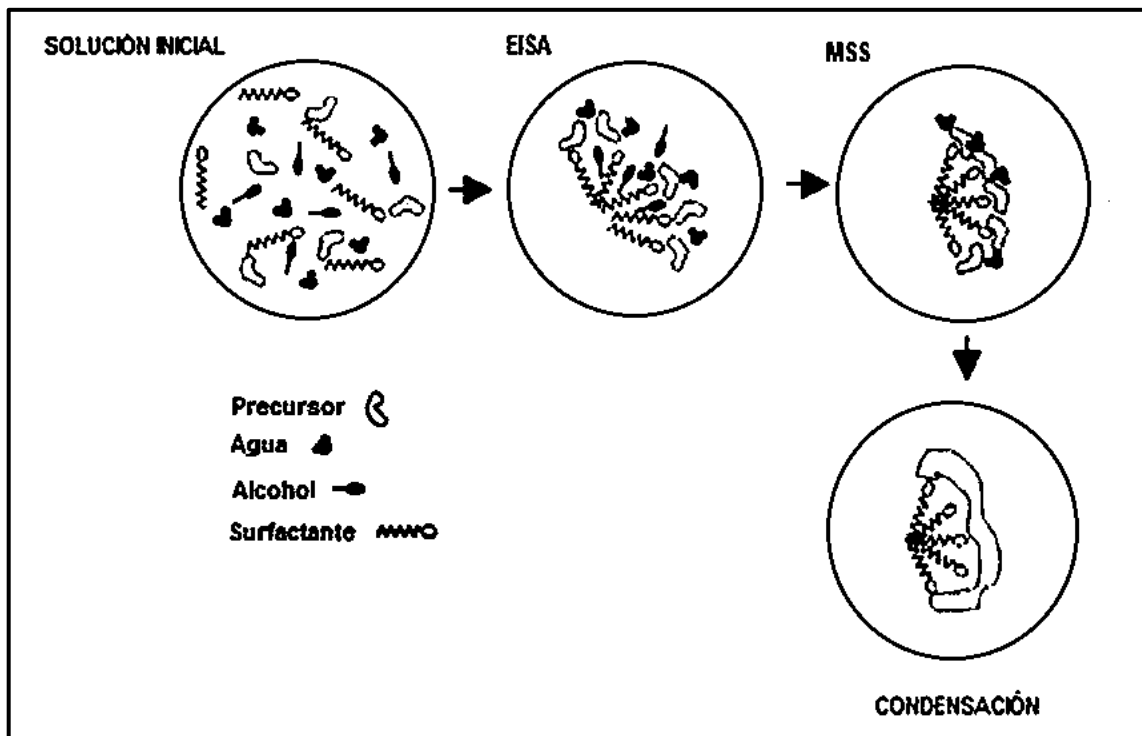


Figura 2.16 Representación esquemática del auto-ensamblaje inducido por evaporación para la preparación de mesoestructuras con organización estructural.

2.7 Degradación fotocatalítica del 4-clorofenol

El 4-clorofenol (4CF) ha sido aceptado como un contaminante estándar para evaluar fotocatalizadores. La degradación fotocatalítica del 4CF ha sido tema de muchas investigaciones [68-71], de igual manera, la cinética de degradación fotocatalítica ha sido ampliamente estudiada [72-78]. La mineralización exitosa del 4CF a CO_2 ha sido demostrada, y en un número de estudios con respecto a los intermedios estos se han identificado y cuantificado. La hidroquinona (HQ), benzoquinona (BQ), y 4-clorocatecol (4CC) han sido reportados como los principales productos intermedios aromáticos de la degradación fotocatalítica del 4CF [79-82]. Bajo las condiciones experimentales a pH ácido el 4CC es el más abundante intermedio, seguido por la HQ.

La fotodegradación del 4CF se ha reportado principalmente en reactores de tanque agitado a escala de laboratorio. En la literatura [83], una preocupación principal es la baja conversión alcanzada como consecuencia de una rápida recombinación de los pares hueco-electrón generados ($h^+_{\text{VB}} / e^-_{\text{CB}}$) en la superficie catalítica. Una solución generalmente aceptada para este problema ha sido la adición de un aceptor de electrones, tal como oxígeno, el cual también participa en las reacciones de degradación de las especies.

El pH inicial tiene un gran efecto en la degradación del 4CF observándose cambios importantes de las propiedades ópticas en las suspensiones del TiO_2 cuando se varía el pH [84]. Como resultado de ello, el pH afecta la conversión a través de la velocidad de reacción y la velocidad de absorción de fotones. Una posible explicación para este comportamiento puede atribuirse a la dependencia del pH de la carga superficial de las partículas catalíticas. A valores de pH ácido, la superficie del TiO_2 lleva una carga neta positiva, mientras que los clorofenoles y sus productos intermedios mantienen una carga neutra o negativa. Por lo tanto, condiciones ácidas podrían facilitar la adsorción de las moléculas orgánicas y aumentar la degradación [85].

En la Figura 2.17 se muestra la reacción general de degradación fotocatalítica del 4CF.

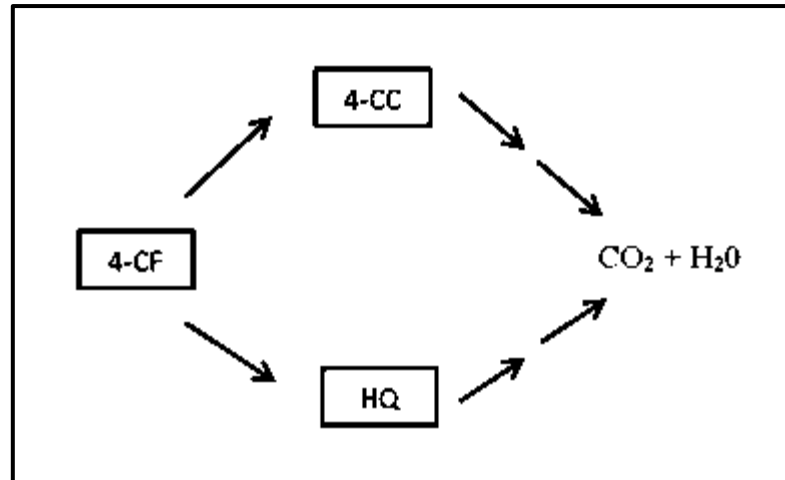
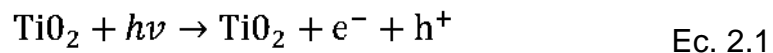


Figura 2.17 Reacción general de degradación fotocatalítica del 4-clorofenol.

El modelo cinético propuesto para la degradación fotocatalítica de 4CF ya ha sido estudiado [86]. La absorción de la radiación UV por TiO₂ promueve un electrón desde la banda de valencia del semiconductor a la banda de conducción, dejando un hueco cargado positivamente en la banda de valencia.



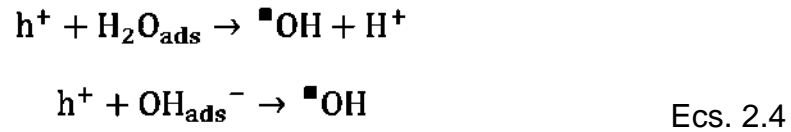
El par electrón-hueco fotogenerado en la superficie de la partícula catalítica reacciona con las especies en la superficie. Los electrones y los huecos tienen que ser atrapados para evitar la recombinación y por consiguiente pérdida de energía en forma de calor.



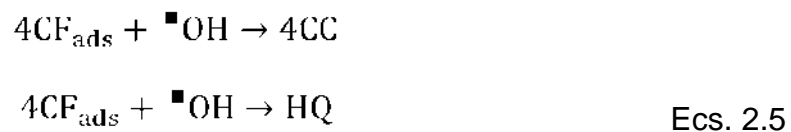
Los electrones pueden ser atrapados por moléculas de oxígeno, generando el radical anión superóxido.



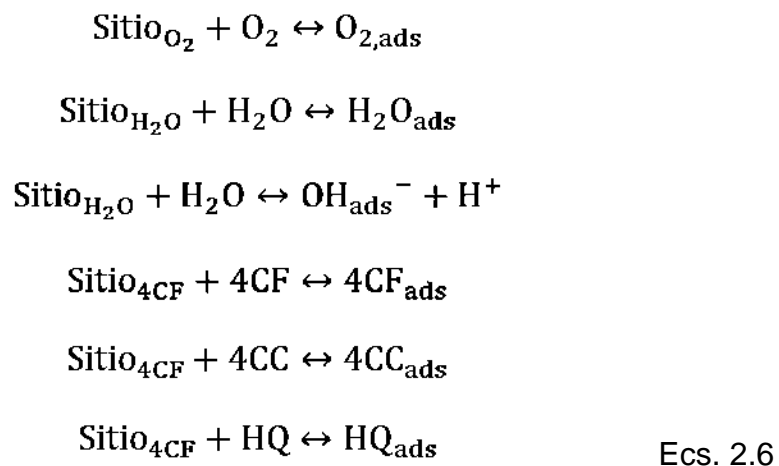
Los huecos pueden ser atrapados por las moléculas de agua o iones hidroxilo adsorbidos en la superficie del catalizador, que conduce a la formación de radicales hidroxilo.



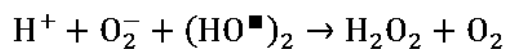
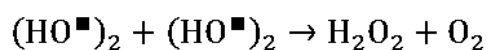
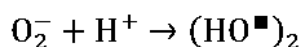
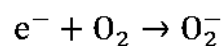
Aunque los huecos fotogenerados pueden atacar directamente al contaminante, se considera la vía indirecta (vía $\bullet OH$) como la ruta de reacción dominante para la degradación del 4CF [87].



El modelo cinético asume que las reacciones fotocatalíticas se producen en la superficie de las partículas del catalizador entre las especies adsorbidas [88], y que el equilibrio dinámico se consigue entre las concentraciones adsorbidas de agua, oxígeno y compuestos orgánicos [89].



El papel de catalizador no es solo de generar h^+ de modo que las moléculas de agua se puedan adsorber y producir radicales hidroxilo a través de las Ecs. 4, sino también para producir electrones que ayuden en la producción de aniones superóxido y peróxido de hidrógeno. Esta producción fotolítica de los radicales hidroxilo se ha sugerido a través de la siguiente ruta [90].



Ecs. 2.7

La Figura 2.18 muestra la ruta de reacción principal propuesta para la formación de los productos intermedios primarios de 4CF en medio ácido [75, 77].

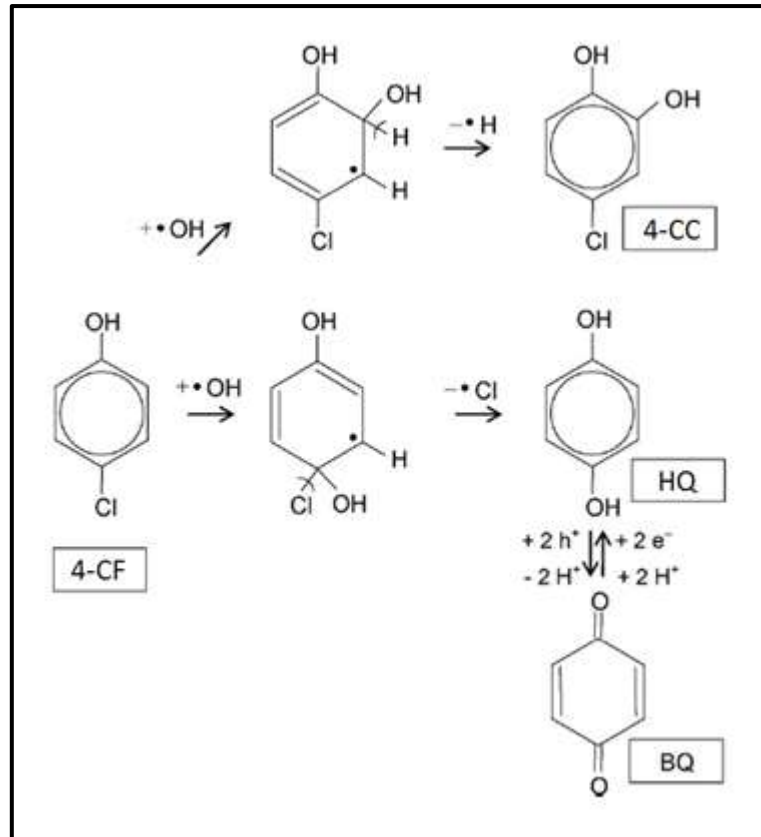


Figura 2.18 Ruta de reacción para la formación de intermediarios aromáticos primarios del 4-clorofenol en medio ácido.

2.8 Modelo cinético Langmuir-Hinshelwood

En la literatura, en general se reconoce que un modelo Langmuir-Hinshelwood que considera un tipo de sitios y la adsorción no competitiva del 4CF [91-93] representa razonablemente bien la degradación fotocatalítica heterogénea del 4CF de acuerdo al siguiente modelo.

$$-r_{4CF} = -\frac{dC_{4CF}}{dt} = \frac{k_a K_{4CF} C_{4CF}}{1 + K_{4CF} C_{4CF}} \quad \text{Ec. 2.8}$$

En esta ecuación:

$-r_{4CF}$ = velocidad de degradación, $\text{Kmol/m}^3\text{s}$

k_a = constante de velocidad de reacción, $\text{Kmol/m}^3\text{s}$

K_{4CF} = coeficiente de adsorción del 4CF, m^3/Kmol

C_{4CF} = concentración molar del 4CF

Si la adsorción es demasiado pequeña y la concentración del 4CF es relativamente baja, la ecuación anterior se puede simplificar a una ecuación cinética de primer orden con una constante de velocidad aparente ($k_{ap} = k_a K_{4CF}$) y después de hacer la integración en el intervalo $[C, C_0]$, resulta:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{ap} t \quad \text{Ec. 2.9}$$

Este es el comportamiento típico cuando el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood domina el proceso en el que se prevé una limitación de velocidad con la saturación de la superficie del catalizador.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1 Síntesis de titania mesoporosa por el método EISA

Para la síntesis de titania mesoporosa por el método EISA, se tiene la siguiente ruta experimental (Figura 3.1):

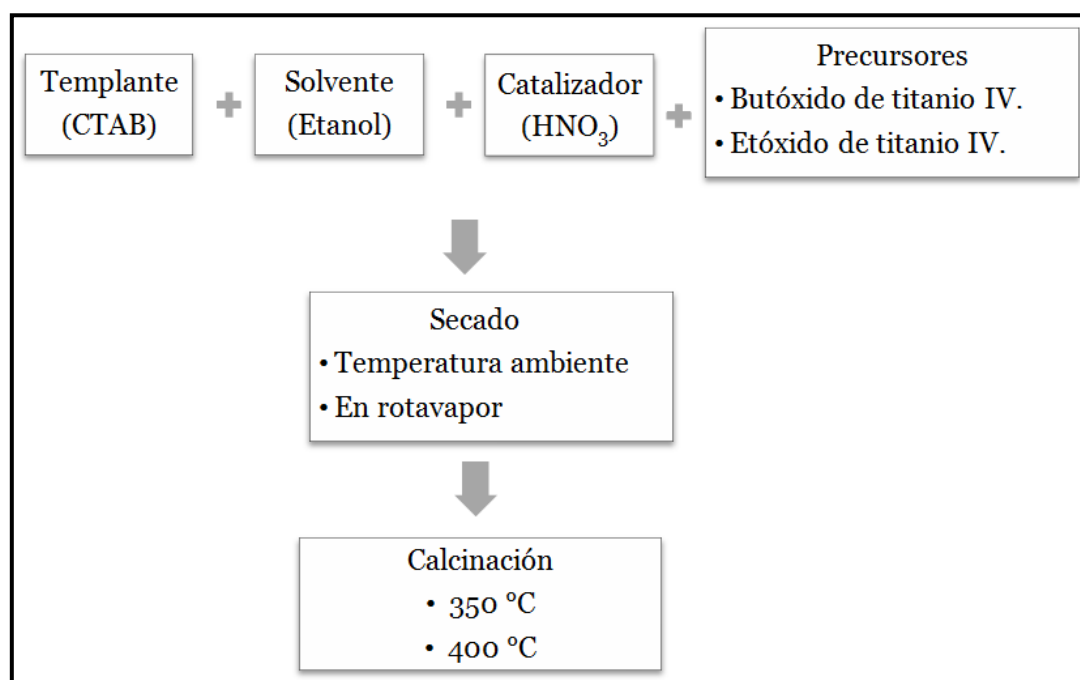


Figura 3.1 Ruta experimental para la síntesis de titania mesoporosa.

Se utilizó ácido nítrico (HNO_3) como catalizador para regular la cinética de condensación evitando la precipitación del precursor y favoreciendo la formación de la estructura. El solvente a utilizar fue alcohol etílico absoluto anhidro. Como templante catiónico se empleó el bromuro de hexadeciltrimetilamonio $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ (CTAB).

La síntesis fue realizada de la siguiente manera: se preparó una solución de composición molar: 5.8×10^{-3} Precursor: 20.6×10^{-3} HNO_3 : 0.103×10^{-3} CTAB: 108.5×10^{-3} Alcohol Etílico Absoluto Anhidro [39]. Se preparó una solución alcohólica del precursor, esta solución se agregó al templante y después se agregó gota a gota el ácido, la

mezcla resultante fue agitada durante 3 horas. Pasado dicho tiempo se suspendió la agitación y el sistema formado fue puesto a la etapa de secado.

Con la finalidad de determinar la influencia en la mesoestructura final, se utilizaron dos tipos de precursores:

1. Etóxido de Titanio IV $\text{Ti} [\text{OC}_2\text{H}_5]_4$.
2. Butóxido de Titanio IV $\text{Ti} [\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$.

3.1.1 Secado a temperatura ambiente y en rotavapor

Se estudió la variación sobre la estructura mesoporosa con el tipo de secado:

1. Secado a temperatura ambiente.
2. Secado en rotavapor.

Para el secado de las muestras a temperatura ambiente, estas se colocaron en cajas de petri para la evaporación del solvente hasta la formación del sólido.

Para el secado de las muestras en rotavapor, se utilizó un evaporador rotativo (Marca Heidolph modelo G3) como se muestra en la Figura 3.2. Como medio de calentamiento se utilizó aceite y fueron empleadas 100 rpm.

Posteriormente, una parte del sólido sintetizado fue calcinada a 350 °C y la otra a 400 °C. Las temperaturas de calcinación estudiadas fueron elegidas con base en la temperatura de descomposición del agente director de la estructura (250 °C) en este caso el CTAB. Para las muestras calcinadas a 350°C, la calcinación se llevó a cabo primeramente a 300°C por 1 hora y enseguida a 350°C por 4 horas con una velocidad de calentamiento lento de 1 °C/min (con la finalidad de no colapsar la estructura mesoporosa durante la formación cristalina), como se muestra en la Figura 3.3. La misma rampa de calentamiento se utilizó para las muestras calcinadas a 400 °C.

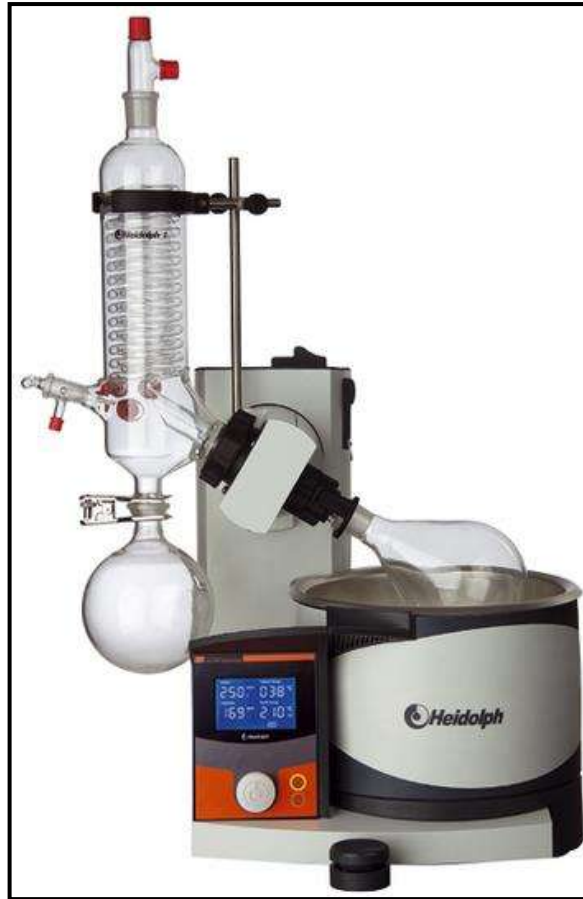


Figura 3.2 Rotavapor utilizado para la evaporación del solvente.

En la Tabla 3.1, se muestran las variables para el diseño experimental considerando un experimento con tres factores, tomando como variables el tipo de precursor, la temperatura de calcinación y el tipo de secado, y como variable respuesta el diámetro promedio de poro. En el anexo 1 se muestran los cálculos para dicho diseño.

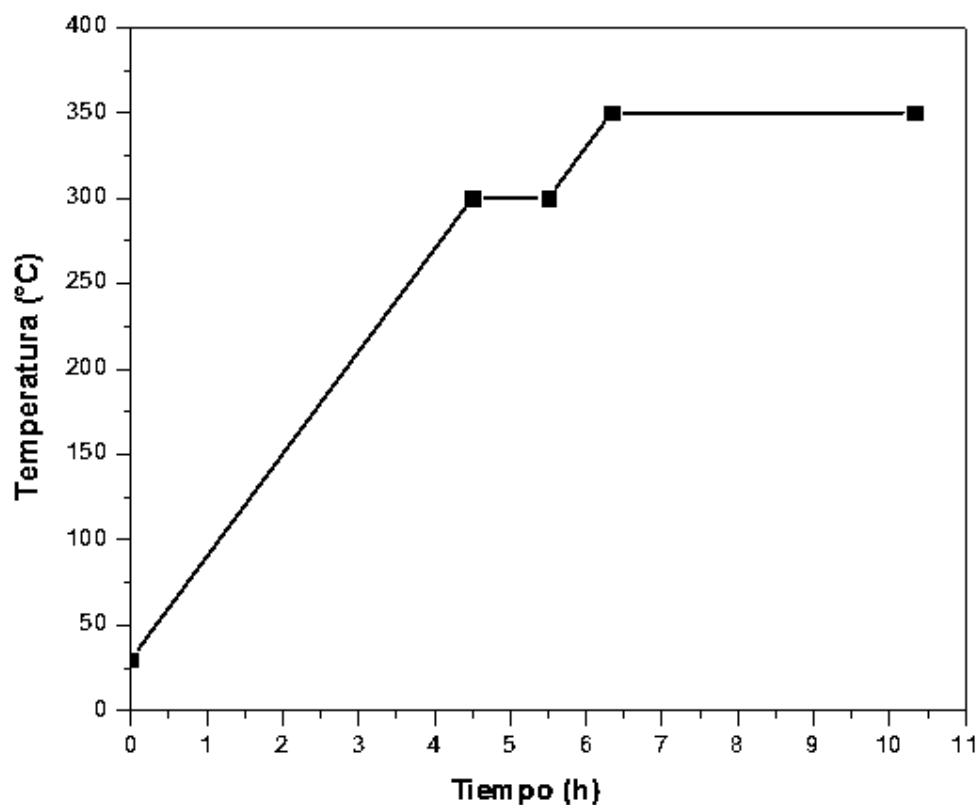


Figura 3.3 Perfil de calcinación para las muestras calcinadas a 350 °C.

Tabla 3.1 Matriz de experimentos con tres factores tomando como variable respuesta el diámetro promedio de poro.

		Precursor	
		Etóxido de titanio	Butóxido de titanio
Secado	Ambiente	Calcinación a 350°C	Calcinación a 350°C
		Calcinación a 400°C	Calcinación a 400°C
	Rotavapor	Calcinación a 350°C	Calcinación a 350°C
		Calcinación a 400°C	Calcinación a 400°C

3.1.2 Distinta velocidad de secado en rotavapor

Se estudió el efecto de la estructura mesoporosa con la velocidad de secado en rotavapor y con la temperatura de calcinación (350 °C y 400°C) utilizando butóxido de

titanio como precursor. Se consideraron las muestras sintetizadas en la sección 3.1.1 como las muestras a velocidad media de secado y se realizó el secado a una velocidad más rápida y una más lenta en el rotavapor. Las muestras fueron calcinadas a 350 °C y 400 °C siguiendo la rampa de calentamiento de la Figura 3.3.

En la Tabla 3.2, se muestra el diseño experimental considerando un experimento con dos factores, tomando como variables la velocidad de secado y la temperatura de calcinación, y como variable de respuesta el diámetro promedio de poro. En el anexo 1 se muestran los cálculos para dicho diseño.

Tabla 3.2 Matriz de experimentos con dos factores tomando como variable respuesta el diámetro promedio de poro.

		Temperatura de calcinación	
		350 °C	400 °C
Velocidad de secado	Rápida	X	X
	Media	X	X
	Lenta	X	X

3.2 Caracterización

Para determinar las propiedades texturales, todas las muestras fueron caracterizadas por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) para determinar el área superficial específica promedio y Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para determinar el tamaño promedio de poro mediante adsorción-desorción de N₂.

Para determinar las propiedades estructurales de los materiales sintetizados (estructura cristalina y tamaño de cristal) se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X (DRX).

Por otra parte, la muestra secada a temperatura ambiente y la muestra secada en rotavapor con velocidad lenta de secado, ambas calcinadas a 400 °C utilizando butóxido de titanio como precursor, fueron caracterizadas por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para determinar distancias interplanares, morfología y composición elemental superficial. En el anexo 3 se describen cada una de las técnicas de caracterización.

3.3 Oxidación fotocatalítica del 4-clorofenol

Los estudios de degradación fotocatalítica del 4CF se llevaron a cabo en un reactor tipo batch de vidrio. En la Figura 3.4 se muestra el sistema de reacción.

Los reactivos utilizados fueron 4-clorofenol (99% Sigma), agua desionizada (HYCEL), ácido clorhídrico (37.4% FERMONT), oxígeno (INFRA), catalizadores sintetizados y dióxido de titanio Degussa P25.

La lámpara que se utilizó posee una potencia de 8 W y 254 nm. Se utilizó una trampa de oxígeno construida con malla de acero inoxidable, esto con la finalidad de aumentar el tiempo de residencia del oxígeno durante la actividad fotocatalítica.

Inicialmente se colocaron 30 ml de una solución de 4-clorofenol ($C_0 = 30$ ppm) dentro del reactor [94]. El pH inicial ($\text{pH} = 2$) fue ajustado con una solución de ácido clorhídrico 0.003 M. El flujo de oxígeno de 50 ml/min fue suministrado desde la parte inferior del reactor. Posteriormente se colocó la trampa de oxígeno y la lámpara UV dentro del reactor. La temperatura se mantuvo constante a 20 °C controlada con un sistema de refrigeración. El sistema se mantuvo con agitación continua de 1000 rpm. El catalizador fue tamizado (tamaño de partícula de 425 μm) y cargado al reactor a una concentración de 0.8 g/L de solución.

La reacción se inició al encender la lámpara UV y el tiempo total de reacción fue de 3 horas, tomando muestras cada 30 minutos. Posteriormente, estas muestras fueron

centrifugadas por 10 minutos a 10,000 rpm en una microcentrífuga (M-240 BOEGO Germany) con la finalidad de precipitar las partículas de catalizador.

El avance de la reacción fue verificada mediante espectroscopia UV/vis en un rango de longitud de onda de 200 a 340 nm, donde el pico característico de absorción para el 4-clorofenol se encuentra a 280 nm. De la misma manera se probó la degradación con el fotocatalizador comercial Degussa P25.

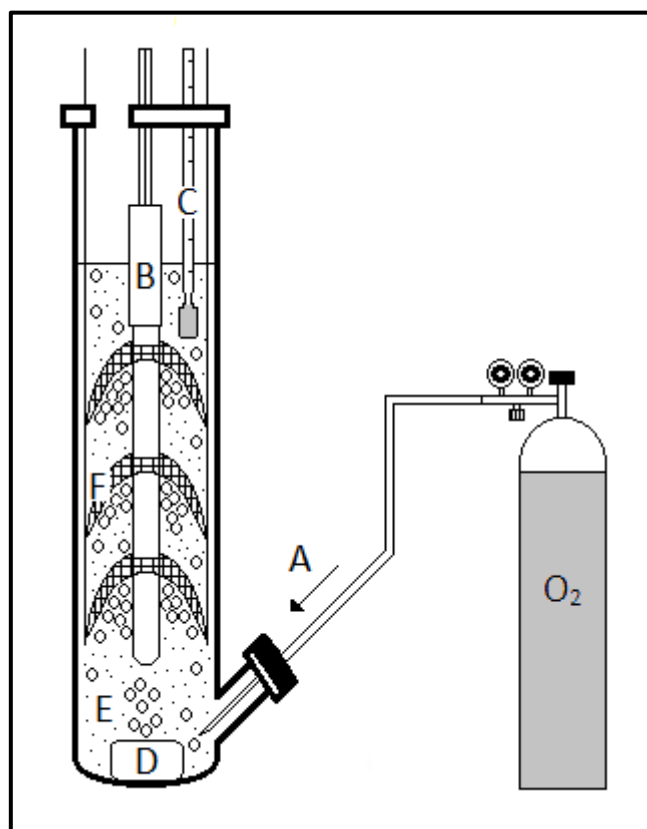


Figura 3.4 Sistema de reacción para degradación fotocatalítica del 4-clorofenol. (A) Flujo de O_2 , (B) lámpara UV, (C) termómetro, (D) agitador magnético, (E) volumen de reacción, (F) trampa de O_2 .

3.4 Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno (DQO) es un parámetro que mide la cantidad de sustancias susceptibles de ser oxidadas por medios químicos que hay disueltas o en suspensión en una muestra líquida. Se utiliza para medir el grado de contaminación y

se expresa en miligramos de oxígeno diatómico por litro (mgO_2/L). Por lo que este método se expresa como la cantidad de oxígeno equivalente al contenido de materia orgánica.

Es un método aplicable en aguas continentales (ríos, lagos o acuíferos), aguas negras, aguas pluviales o agua de cualquier otra procedencia que pueda contener una cantidad apreciable de materia orgánica. En este caso se utilizó el método de oxidación con permanganato potásico.

La DQO varía en función de las características de las materias presentes, de sus proporciones respectivas, de sus posibilidades de oxidación y de otras variables. Es por esto que la reproducibilidad de los resultados y su interpretación no pueden ser satisfechas más que en condiciones de metodología de ensayo bien definida y estrictamente respetada.

El procedimiento se basó en la oxidación de la materia utilizando dicromato potásico ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) como oxidante en presencia de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e iones de plata (AgSO_4) como catalizador. Posteriormente la muestra se colocó en digestión calentándose durante 2 horas a $150\text{ }^\circ\text{C}$ y finalmente el valor de la DQO se midió en un espectrofotómetro UV/vis HACH DR-5000 (Figura 3.5). De igual manera se midió la DQO de la solución inicial y del blanco.



Figura 3.5 Espectrofotómetro UV/vis HACH DR-5000.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización realizada a la titania mesoporosa sintetizada por el método EISA, de acuerdo a las variables estudiadas: tipo de secado (ambiente y rotavapor), temperatura de calcinación (350 y 400°C), tipo de precursor (etóxido y butóxido de titanio) y velocidad de secado en rotavapor (rápida, media y lenta). Estas técnicas de caracterización corresponden a adsorción-desorción de N₂, DRX, MET y MEB. Finalmente se muestran las pruebas de degradación fotocatalítica del 4-clorofenol, así como las constantes cinéticas y velocidades de reacción, y los valores de la DQO.

4.1 Efecto del tipo de secado, temperatura de calcinación y tipo de precursor sobre el área superficial específica y la distribución de tamaño de poro de la titania mesoporosa sintetizada por el método EISA

La síntesis de la titania mesoporosa por el método EISA fue descrita en el Capítulo III. Para el secado de las muestras a temperatura ambiente, estas se colocaron en cajas de petri para la evaporación del solvente hasta la formación del sólido (Figura 4.1). Posteriormente, el sólido fue calcinado a 350 °C y 400 °C. La calcinación se llevó a cabo primeramente a 300°C por 1 hora y enseguida a 350 °C o 400 °C por 4 horas con una velocidad de calentamiento lento de 1 °C/min (Figura 3.3).

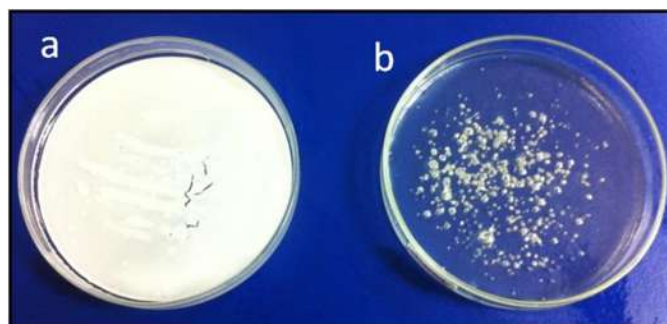


Figura 4.1 Sólido formado después de la evaporación del solvente a temperatura ambiente, utilizando a) butóxido y b) etóxido de titanio como precursores.

Las muestras mesoporosas secadas a temperatura ambiente, exhibieron áreas superficiales específicas de $117.0 \text{ m}^2/\text{g}$ y tamaño de poro promedio de 3.4 nm . Los resultados por el método BET y fisisorción de nitrógeno se muestran en la Tabla 4.1. Además se puede observar en la Tabla 4.1 que el diámetro de poro permanece invariable e independiente a la temperatura de calcinación. Sin embargo, la temperatura de calcinación modifica el área superficial disminuyendo ésta cuando se incrementa a 400°C . Respecto al precursor se obtuvieron las mejores propiedades texturales con el etóxido de titanio (muestra AE3). Las muestras presentaron isotermas tipo IV característicos de los materiales mesoporosos y distribución de poro unimodal (Figura 4.2).

Para el secado de las muestras en rotavapor, se utilizó como medio de calentamiento aceite y 100 rpm . Las muestras fueron calcinadas a 350°C y 400°C siguiendo la rampa de calentamiento de la Figura 3.3.

Tabla 4.1 Área superficial específica y tamaño de poro promedio para las muestras con secado a temperatura ambiente y en rotavapor.

Secado	Precursor	Muestra	Calcinación ($^\circ\text{C}$)	Área superficial específica promedio (m^2/g)	Diámetro de poro promedio (nm)
Ambiente	Etóxido de titanio	AE3	350	117.0	3.4
		AE4	400	70.6	3.4
	Butóxido de titanio	AB3	350	99.3	3.4
		AB4	400	55.1	3.4
Rotavapor	Etóxido de titanio	RE3	350	114.9	3.8
		RE4	400	87.2	4.3
	Butóxido de titanio	RB3	350	145.4	4.3
		RB4	400	107.8	4.9

Las muestras mesoporosas secadas en rotavapor exhibieron áreas superficiales específicas de $145.4 \text{ m}^2/\text{g}$ y tamaño de poro promedio de 4.9 nm . Además se puede

observar que la temperatura de calcinación modifica tanto el área superficial específica como el diámetro de poro promedio. Para este tipo de secado, las mejores propiedades texturales se obtienen al utilizar butóxido de titanio como precursor, además que se obtienen áreas superficiales y tamaños de poro más grandes comparadas con el secado a temperatura ambiente. Los resultados por el método BET y fisisorción de nitrógeno se muestran en la Tabla 4.1. Las muestras presentaron diámetro de poro unimodal con isothermas tipo IV característico de los materiales mesoporosos (Figura 4.3).

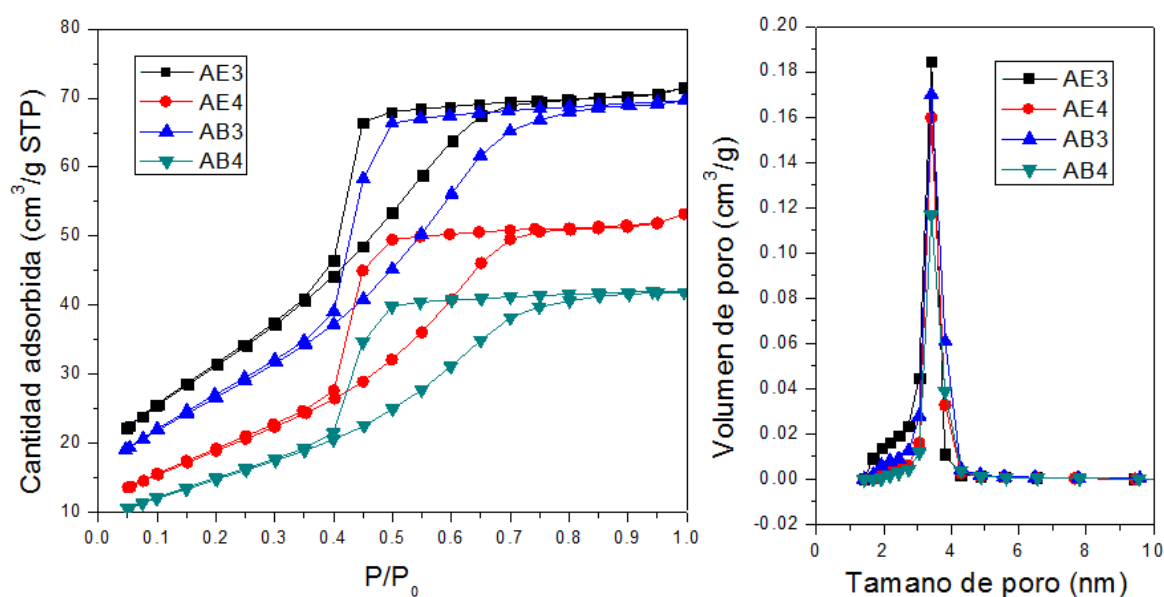


Figura 4.2 Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para las muestras secadas a temperatura ambiente.

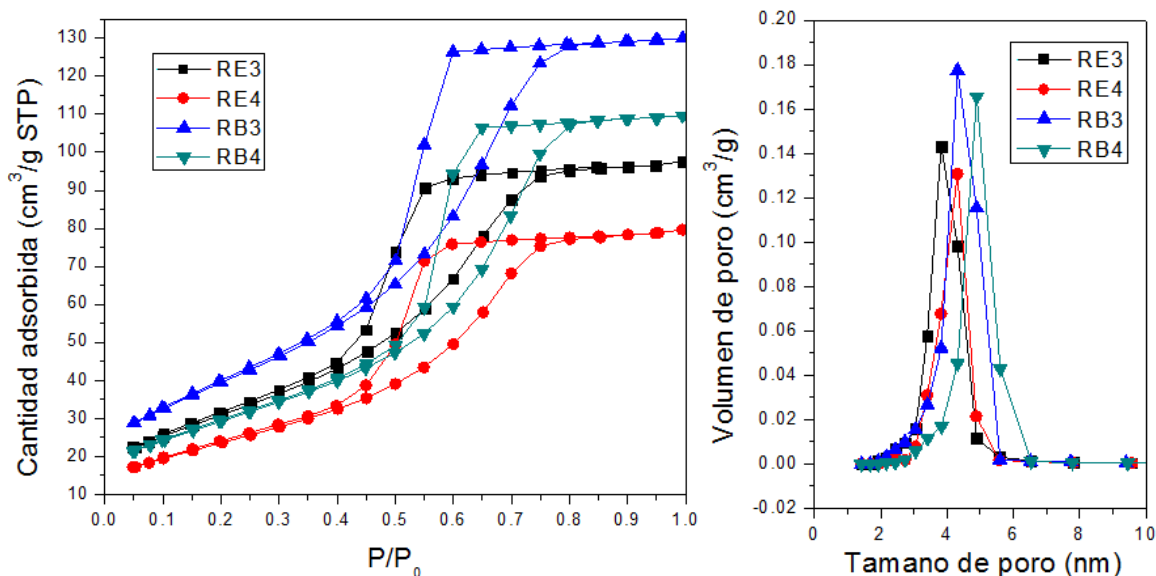


Figura 4.3 Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para las muestras secadas en rotavapor.

4.2 Efecto de la velocidad de secado en rotavapor y de la temperatura de calcinación sobre el área superficial específica y la distribución de tamaño de poro de la titania mesoporosa sintetizada por el método EISA

La muestra secada en rotavapor del apartado 4.1 utilizando butóxido de titanio como precursor, fue sintetizada nuevamente, pero ahora con una velocidad de secado más rápida y una más lenta en el evaporador rotativo. Posteriormente las muestras fueron calcinadas a 350 °C y 400 °C siguiendo la rampa de calentamiento de la Figura 3.3.

Las muestras exhibieron áreas superficiales específicas de 150.4 m²/g y tamaño de poro promedio de 5.6 nm. Los resultados por el método BET y fisisorción de nitrógeno se muestran en las Tablas 4.2. Las muestras presentaron diámetro de poro unimodal con isothermas tipo IV característico de los materiales mesoporosos (Figuras 4.4 y 4.5).

En la Figura 4.6, se muestran las isothermas y distribución de tamaño de poro para las muestras con velocidad de secado lento en rotavapor.

Tabla 4.2 Área superficial específica y tamaño de poro promedio para las muestras con distinta velocidad de secado en rotavapor.

Velocidad de secado en rotavapor	Calcinación (°C)	Muestra	Área superficial específica promedio (m ² /g)	Diámetro de poro promedio (nm)
Rápida	350	VR3	150.4	3.8
	400	VR4	103.0	4.3
Media	350	VM3	145.4	4.3
	400	VM4	107.8	4.9
Lenta	350	VL3	147.0	4.9
	400	VL4	108.0	5.6

Puede observarse que cuando la velocidad de secado se hace cada vez más lenta (a la misma temperatura de calcinación) se aumenta el diámetro de poro promedio. Además, la temperatura de calcinación resulta ser la única variable que modifica el área superficial específica.

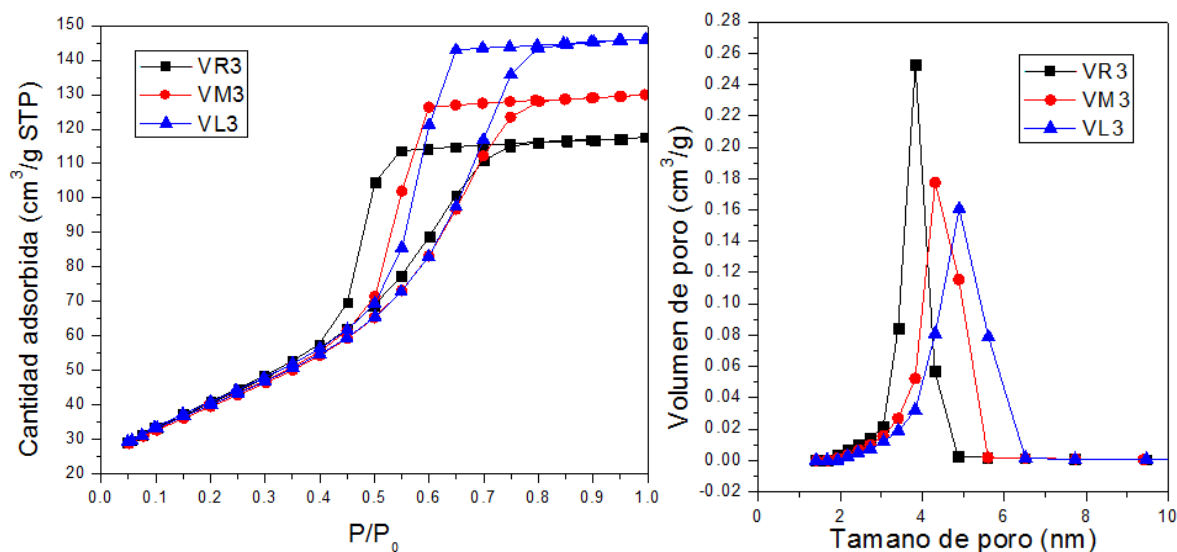


Figura 4.4 Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para las muestras con distinta velocidad de secado en rotavapor y calcinadas a 350 °C.

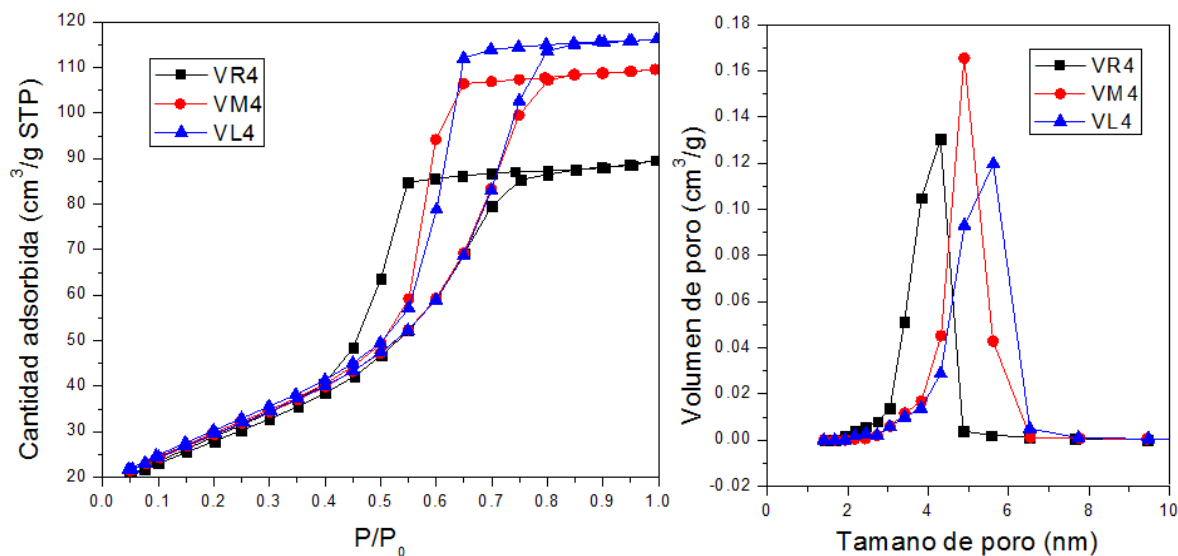


Figura 4.5 Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para las muestras con distinta velocidad de secado en rotavapor y calcinadas a 400 °C.

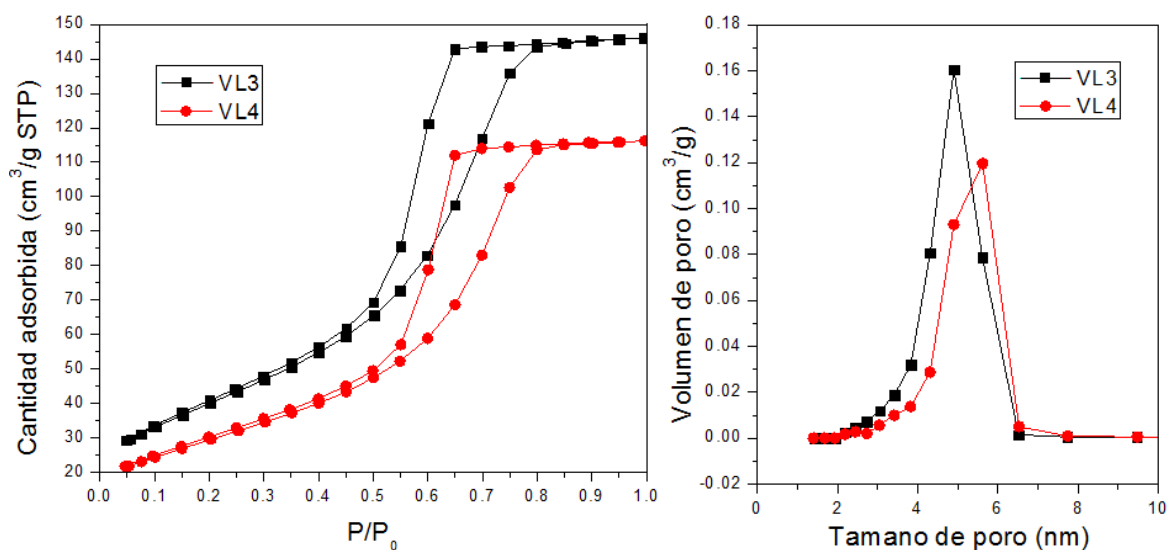


Figura 4.6 Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para las muestras con velocidad de secado lento en rotavapor.

4.3 Difracción de rayos X para las muestras de titania mesoporosa secadas a temperatura ambiente y en rotavapor

En las Figuras 4.7 y 4.8 se muestran los patrones de difracción de las muestras secadas a temperatura ambiente y en rotavapor.

Los patrones de difracción muestran reflexiones a bajos ángulos 2θ , lo cual indica la formación de mesoestructuras con ordenamiento de largo alcance, es decir, un ordenamiento homogéneo a lo largo de toda la estructura mesoporosa. La posición de estas reflexiones es debido al gran ordenamiento de la muestra a nivel mesoscópico. En estas muestras se pueden distinguir 6 reflexiones a 2θ aproximadamente 25° , 38° , 48° , 54° , 55° y 63° correspondientes a los planos (101), (004), (200), (105), (211) y (204) característicos de la fase cristalina anatasa del TiO_2 , la cual es la fase fotocatalítica más activa.

El tamaño de cristal promedio para las muestras secadas a temperatura ambiente y en rotavapor se muestran en la Tabla 4.3. Estos fueron estimados usando la ecuación de Scherrer y el FWHM de la reflexión (101) de la anatasa.

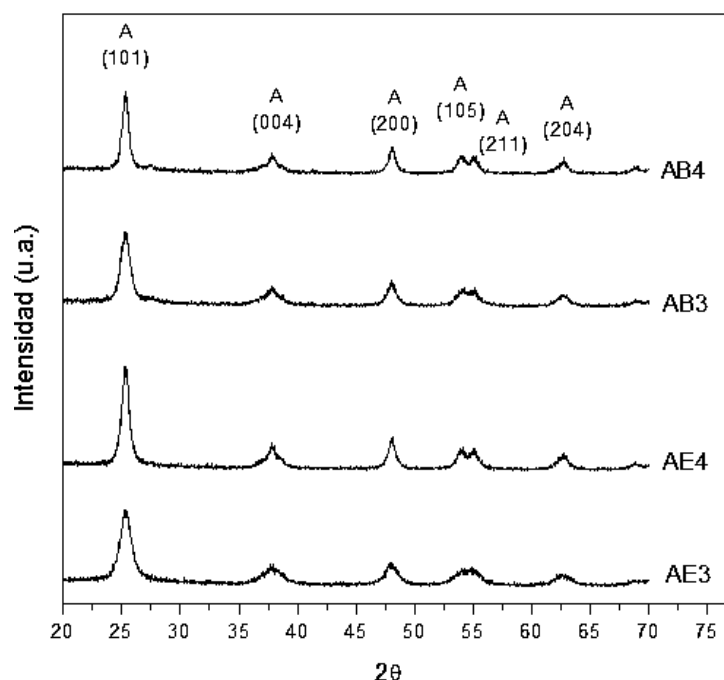


Figura 4.7 Patrones de difracción para las muestras con secado a temperatura ambiente.

De los resultados de la Tabla 4.3 puede observarse que cuando la temperatura de calcinación es alta (400°C) el crecimiento cristalino es mayor, por lo que las

muestras calcinadas a 350 °C exhiben tamaños de cristal promedio menores, lo cual está de acuerdo con la caída en las áreas superficiales mostradas anteriormente.

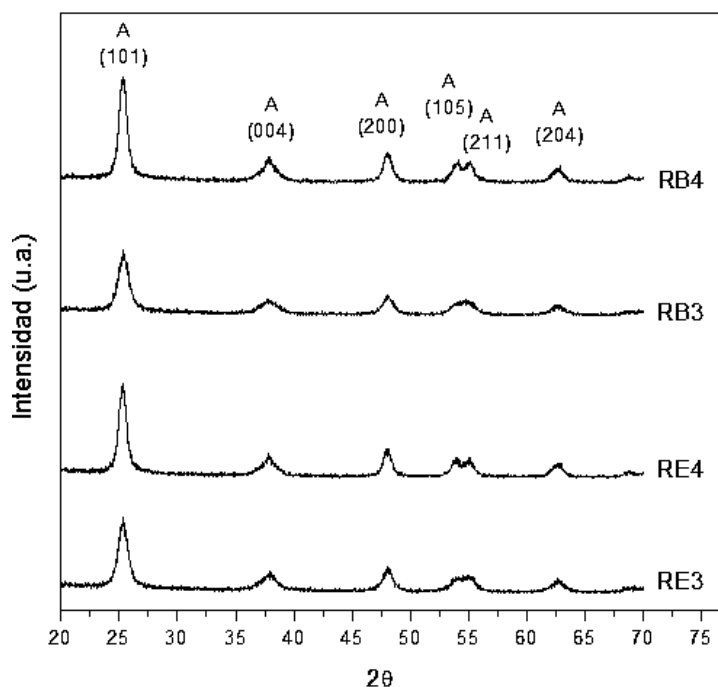


Figura 4.8 Patrones de difracción para las muestras con secado en rotavapor.

Tabla 4.3 Tamaño de cristal promedio para las muestras secadas a temperatura ambiente y en rotavapor.

Tipo de secado	Muestra	Tamaño de cristal promedio (nm)
Ambiente	AE3	7
	AE4	11
	AB3	9
	AB4	13
Rotavapor	RE3	9
	RE4	11
	RB3	8
	RB4	10

4.4 Difracción de rayos X para las muestras de titania mesoporosa con distinta velocidad de secado en rotavapor

En las Figuras 4.9 y 4.10 se muestran los patrones de difracción de las muestras secadas en rotavapor con distinta velocidad de secado calcinadas a 350 °C y 400 °C. Pueden distinguirse 6 reflexiones a 2θ aproximadamente 25°, 38°, 48°, 54°, 55° y 63° correspondientes a los planos (101), (004), (200), (105), (211) y (204) característicos de la fase cristalina anatasa del TiO_2 .

El tamaño de cristal promedio para las muestras con distinta velocidad de secado en rotavapor se muestran en la Tabla 4.4. Estos fueron estimados usando la ecuación de Scherrer y el FWHM de la reflexión (101) de la anatasa.

De acuerdo a los resultados de la Tabla 4.4 puede observarse que la temperatura de calcinación es la única variable que tiene efecto en el tamaño de cristal promedio, ya que con las distintas velocidades de secado se obtiene el mismo tamaño de cristal. Esto se debe a un mayor crecimiento cristalino a la temperatura de calcinación de 400 °C.

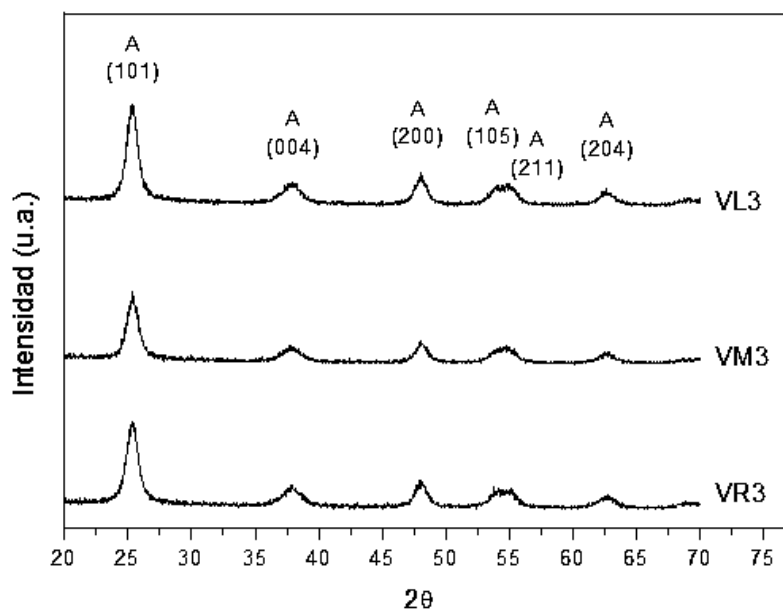


Figura 4.9 Patrones de difracción para las muestras con distinta velocidad de secado en rotavapor calcinadas a 350 °C.

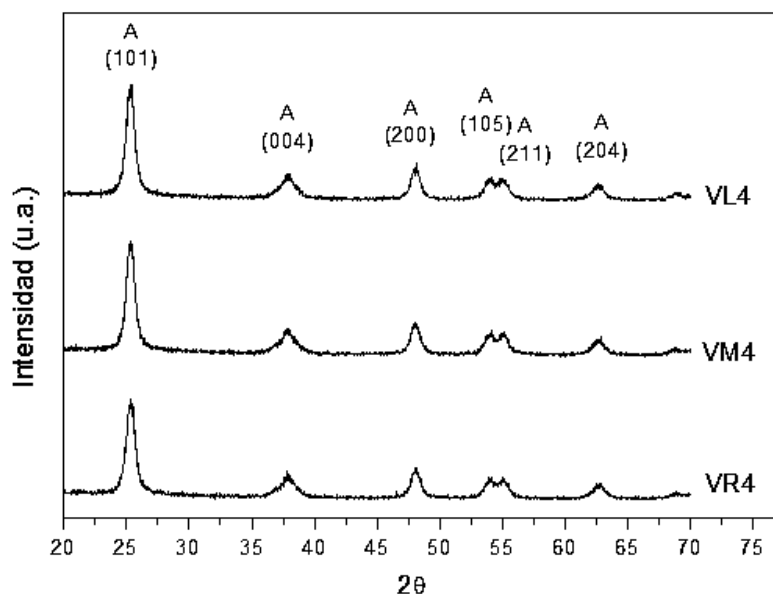


Figura 4.10 Patrones de difracción para las muestras con distinta velocidad de secado en rotavapor calcinadas a 400 °C.

Tabla 4.4 Tamaño de cristal promedio para las muestras con distinta con velocidad de secado en rotavapor.

Velocidad de secado	Muestra	Tamaño de cristal promedio (nm)
Rápida	VR3	8
	VR4	10
Media	VM3	8
	VM4	10
Lenta	VL3	8
	VL4	10

4.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

En la Figura 4.11 se muestra la micrografía de la muestra AB4 la cual presentó el diámetro promedio de poro más pequeño con secado a temperatura ambiente, butóxido de titanio como precursor y calcinación a 400 °C. Puede observarse tamaño de cristal homogéneo aproximadamente de 13 nm, así como planos reflectados (101) de la fase cristalina anatasa.

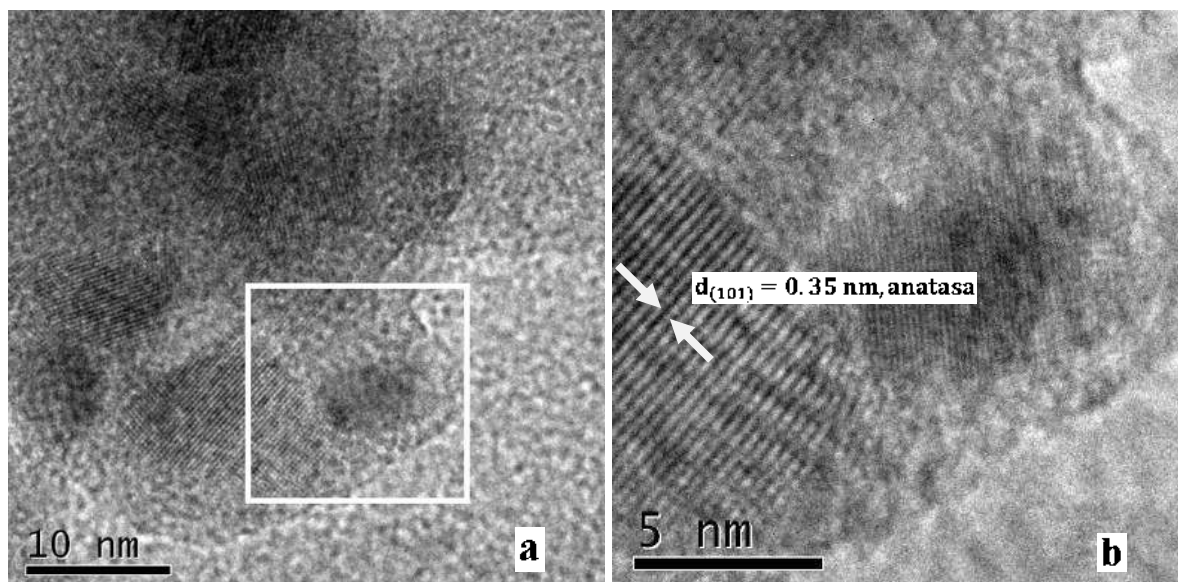


Figura 4.11 (a) Micrografía de transmisión de la muestra AB4, (b) Magnificación de la micrografía de transmisión.

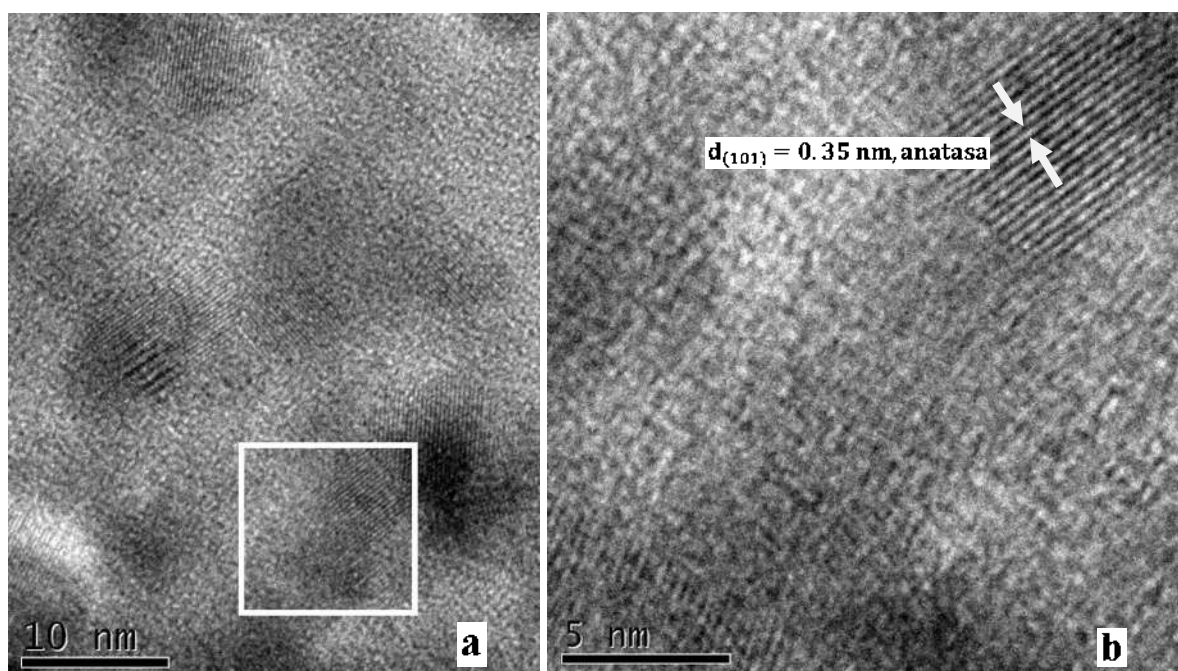


Figura 4.12 (a) Micrografía de transmisión de la muestra VL4, (b) Magnificación de la micrografía de transmisión.

En la Figura 4.12 se muestra la micrografía de la muestra VL4 la cual presentó el diámetro promedio de poro más grande con velocidad de secado lento, butóxido de

titanio como precursor y calcinación a 400 °C. Puede observarse tamaño de cristal homogéneo aproximadamente de 10 nm así como planos reflectados (101) de la fase cristalina anatasa.

4.6 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La muestra que presentó el diámetro de poro promedio más pequeño (AB4), así como la muestra que presentó el mayor diámetro de poro promedio (VL4) fueron caracterizadas mediante MEB.

En la Figura 4.13 se muestra la morfología de la muestra AB4 la cual fue secada a temperatura ambiente, calcinada a 400 °C y sintetizada utilizando butóxido de titanio como precursor. En la figura se puede observar el análisis EDS para determinar la composición elemental de la superficie, cuya composición es próxima a la estructura del TiO₂. Además puede observarse la existencia de aglomerados que van de 5 a 14 μm.

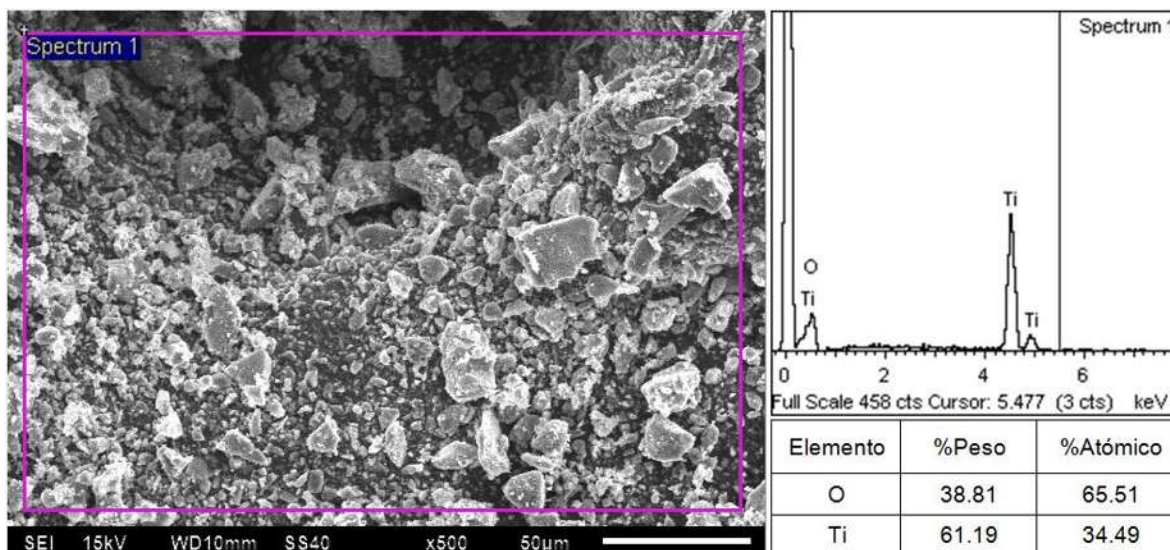


Figura 4.13 Micrografía de barrido de la muestra AB4 secada a temperatura ambiente, calcinada a 400 °C y sintetizada utilizando butóxido de titanio como precursor.

En la Figura 4.14 se muestra la morfología de la muestra VL4 la cual fue secada a velocidad lenta en rotavapor, calcinada a 400 °C y sintetizada utilizando butóxido de titanio como precursor. En la figura se puede observar el análisis EDS para determinar

la composición elemental de la superficie. Además puede observarse la existencia de aglomerados que van de 5 a 10 μm .

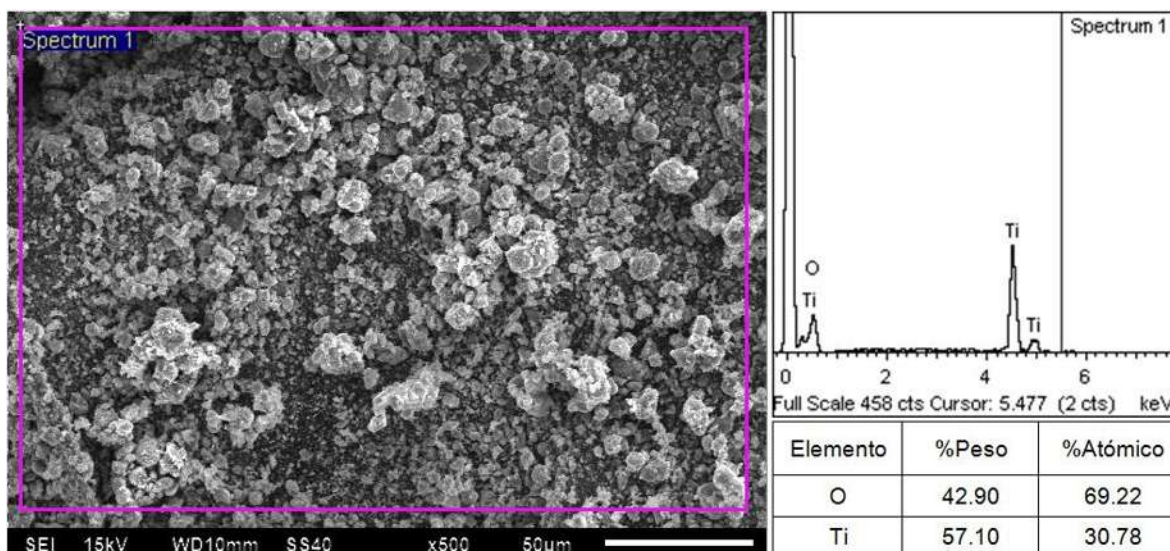


Figura 4.14 Micrografía de barrido de la muestra VL4 secada a velocidad lenta en rotavapor, calcinada a 400 °C y sintetizada utilizando butóxido de titanio como precursor.

4.7 Degradación fotocatalítica del 4-clorofenol

4.7.1 Degradación del 4-clorofenol utilizando las muestras de titania mesoporosa secadas a temperatura ambiente y en rotavapor

Con la finalidad de observar el efecto de las propiedades texturales y estructurales en la oxidación fotocatalítica del 4CF se probaron las muestras sintetizadas de titania mesoporosa por el método EISA, así como para efectos de comparación fue probada en reacción la titania comercial Degussa P25.

Los estudios de degradación fotocatalítica del 4CF se llevaron a cabo en un reactor tipo batch de vidrio a condiciones específicas de reacción (ver sección 3.3). Para determinar la concentración del 4CF durante la degradación fotocatalítica se realizó la curva de calibración que se presenta en el anexo 2.

En la Figura 4.15 se muestran los perfiles de degradación del 4CF utilizando las muestras de titania mesoporosa secadas a temperatura ambiente.

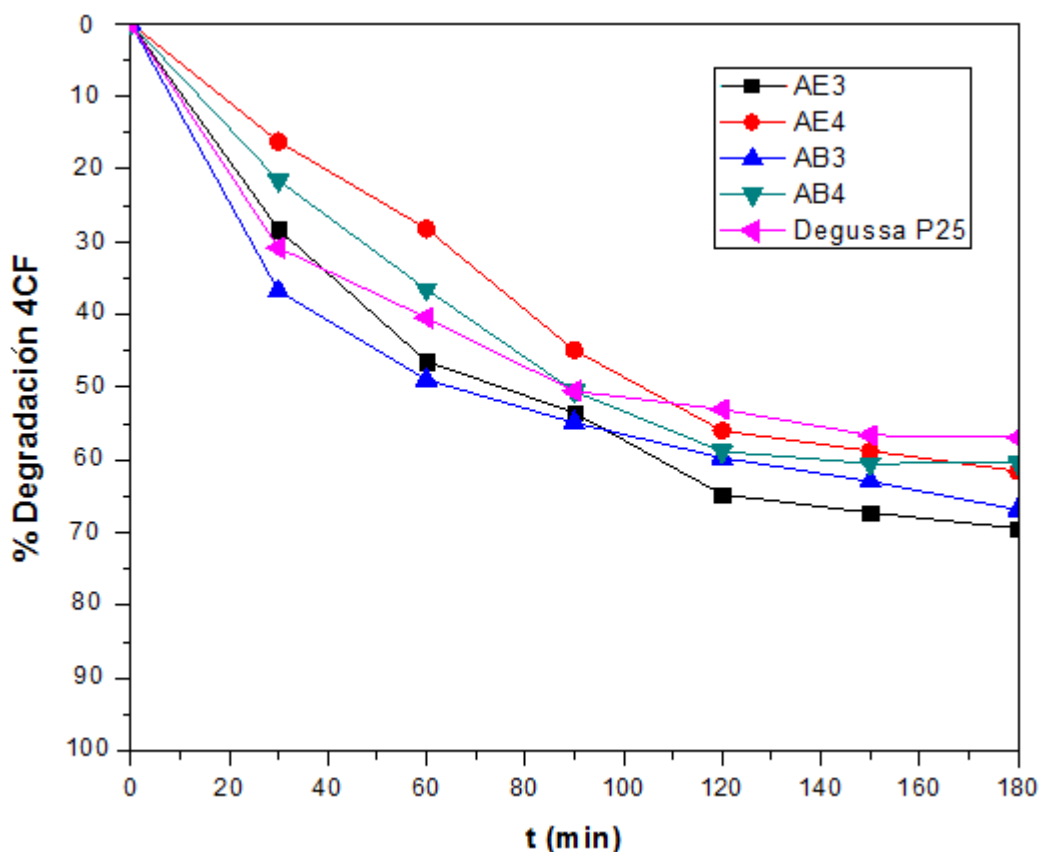


Figura 4.15 Porcentaje de degradación fotocatalítica del 4-clorofenol utilizando como catalizador las muestras de titania mesoporosa secadas a temperatura ambiente.

A pesar de que las muestras de titania mesoporosa secadas a temperatura ambiente presentaron el mismo diámetro de poro promedio de 3.4 nm, en la Figura 4.15 puede observarse que existen diferencias en los porcentajes de degradación del 4CF, la tendencia de degradación del 4CF puede estar relacionada con las áreas superficiales específicas, es decir, que a mayor área superficial mayor es el porcentaje de degradación, degradando hasta 69% que corresponde a la muestra AE3. Se puede apreciar que la temperatura de calcinación también influye, ya que a mayor temperatura de calcinación de la titania menor degradación. Además, todas las muestras sintetizadas presentaron mayor porcentaje de degradación que la titania comercial Degussa P25.

En la Figura 4.16 se muestran los perfiles de degradación del 4CF utilizando las muestras de titania mesoporosa secadas en rotavapor. Estas muestras presentaron áreas superficiales de hasta $145.4 \text{ m}^2/\text{g}$ (muestra RB3), sin embargo, el más alto porcentaje de degradación (93%) se obtuvo con la muestra RB4, la cual posee un área superficial de $107.8 \text{ m}^2/\text{g}$. También posee, sin embargo, el mayor diámetro de poro promedio de 4.9 nm . Por lo que puede inferirse que la difusión de las moléculas de 4CF (con tamaño de molécula de 0.59 nm) dentro de la red de poros ordenados juega un papel importante para la adsorción hacia los sitios activos, permitiendo mejorar los porcentajes de degradación. Además puede apreciarse que en el secado a temperatura ambiente y en rotavapor el precursor juega un papel importante, dando mejores resultados en la degradación las muestras de titania sintetizadas con butóxido.

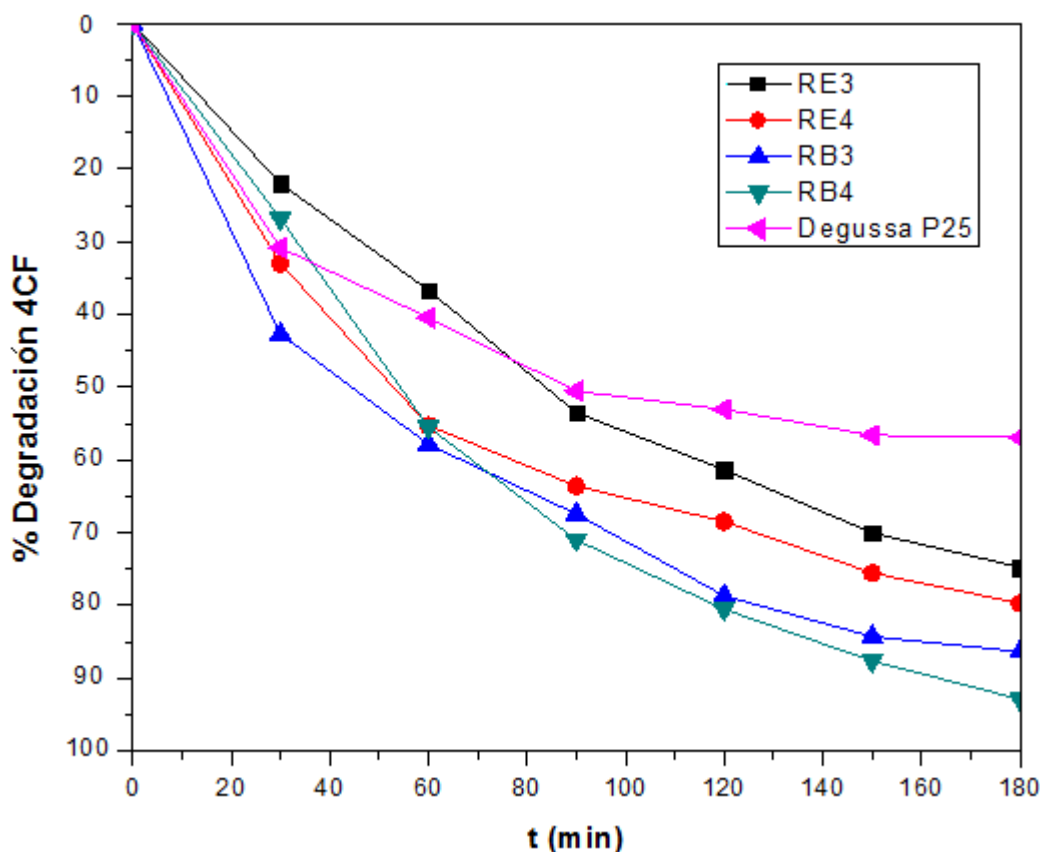


Figura 4.16 Porcentaje de degradación fotocatalítica del 4-clorofenol utilizando como catalizador las muestras de titania mesoporosa secadas en rotavapor.

En la Tabla 4.5 se presentan las velocidades iniciales de degradación del 4CF por gramo de catalizador ($-r_{4CF0}$) de las muestras secadas a temperatura ambiente y en rotavapor. Este parámetro nos da una idea de la velocidad de degradación antes de la ocupación de los sitios activos en la superficie catalítica por las moléculas de 4CF. Sin embargo, no se observa efecto del diámetro promedio de poro y área superficial específica sobre la velocidad inicial de degradación, pero sí se ve influenciada por el tamaño de cristal (Tabla 4.3), ya que puede sugerirse que cuando este disminuye, aumenta la densidad de los sitios activos disponibles para la adsorción en la actividad fotocatalítica, dando lugar a un aumento en la velocidad de degradación.

Tabla 4.5 Velocidades iniciales de degradación del 4-clorofenol por gramo de catalizador de las muestras secadas a temperatura ambiente y en rotavapor, así como Degussa P25.

Tipo de secado	Muestra	Velocidad inicial de remoción de 4CF $-r_{4CF0} \times 10^8$ (mol/g seg)
Ambiente	AE3	6.30
	AE4	2.47
	AB3	8.85
	AB4	3.93
Rotavapor	RE3	3.92
	RE4	7.00
	RB3	10.27
	RB4	4.68
	Degussa P25	6.97

En la Figura 4.17 se puede observar el proceso de la fotodegradación del 4-clorofenol mediante el espectro UV/vis al utilizar como catalizador la muestra de titania sintetizada AB4, la cual presentó el menor porcentaje de degradación.

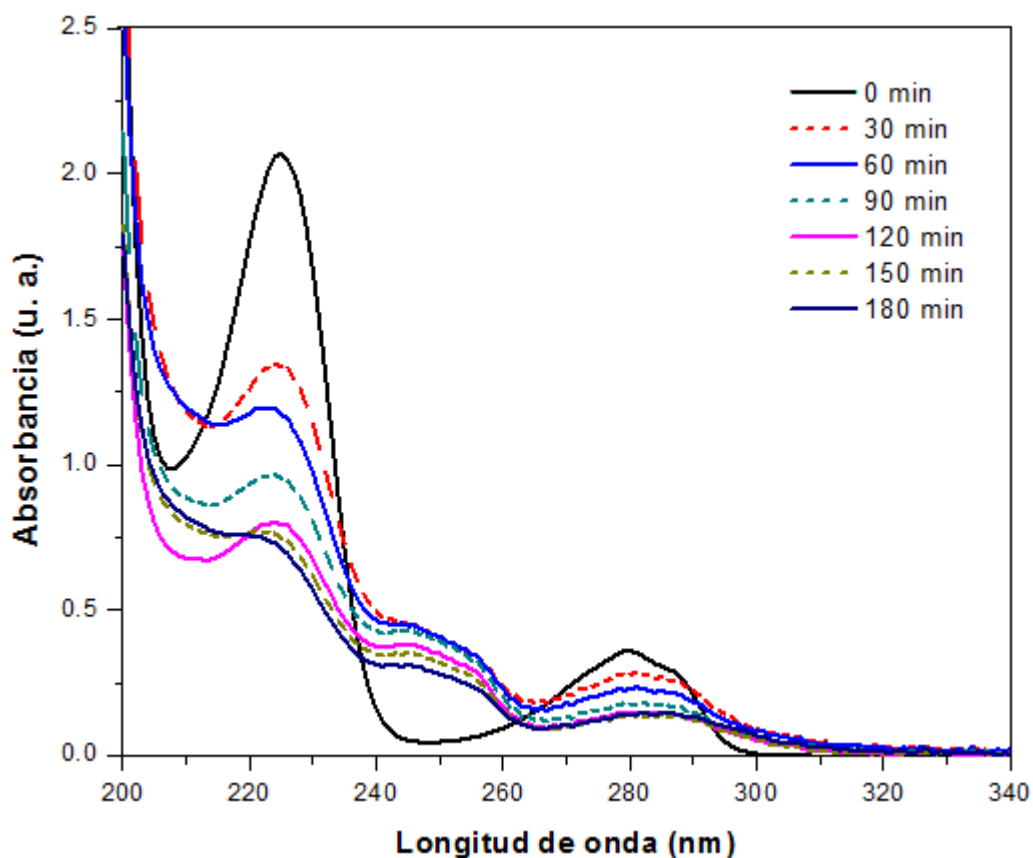


Figura 4.17 Espectro UV/vis de la fotodegradación del 4-clorofenol al utilizar como catalizador la muestra AB4.

En la sección 2.8 se mostró que el modelo Langmuir-Hinshelwood representa razonablemente bien la degradación fotocatalítica heterogénea del 4CF y a concentraciones bajas se puede simplificar a una ecuación cinética de primer orden de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{ap}t$$

Al graficar el $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo de reacción t y ajustando a una línea recta, la pendiente será la constante de velocidad aparente (k_{ap}). El tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de la degradación del 4CF puede ser fácilmente calculado. La cinética de pseudo primer orden de degradación del 4CF por el modelo Langmuir-Hinshelwood, se

muestran en la Figuras 4.18 y 4.19 para las muestras de titania mesoporosa secadas a temperatura ambiente y en rotavapor.

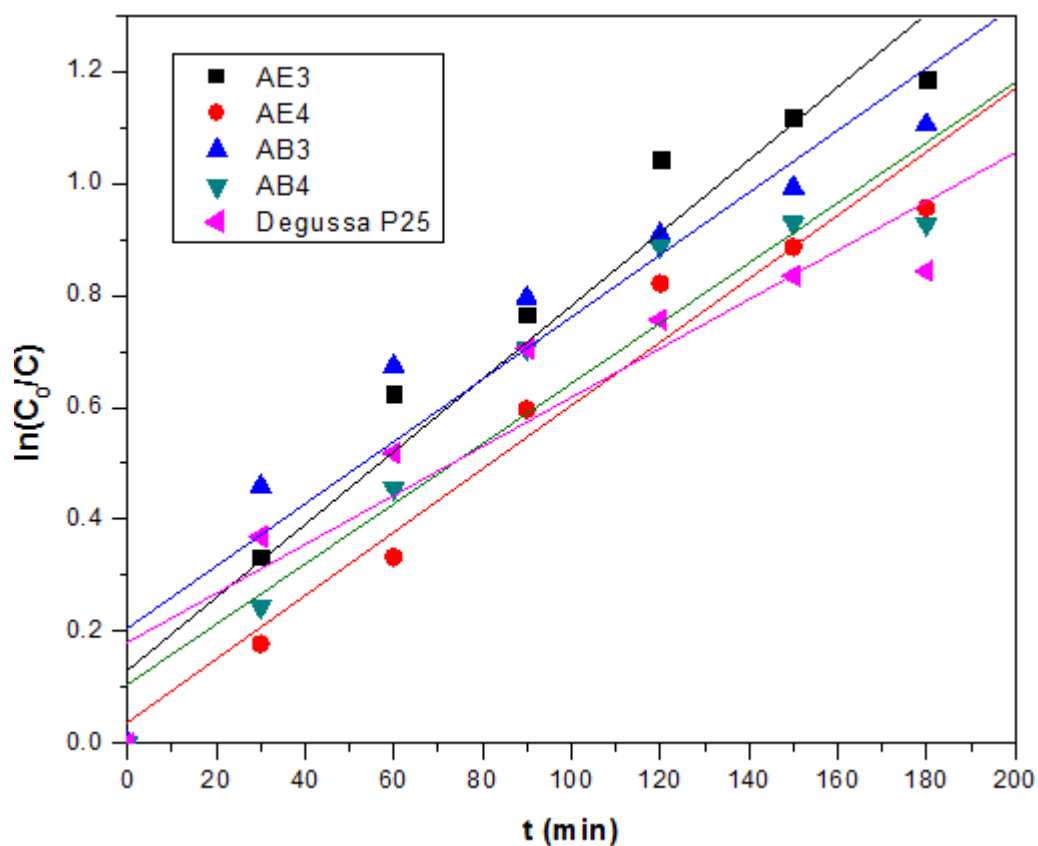


Figura 4.18 Cinéticas de degradación de pseudo primer orden del 4-clorofenol por el modelo Langmuir-Hinshelwood para las muestras de titania secadas a temperatura ambiente.

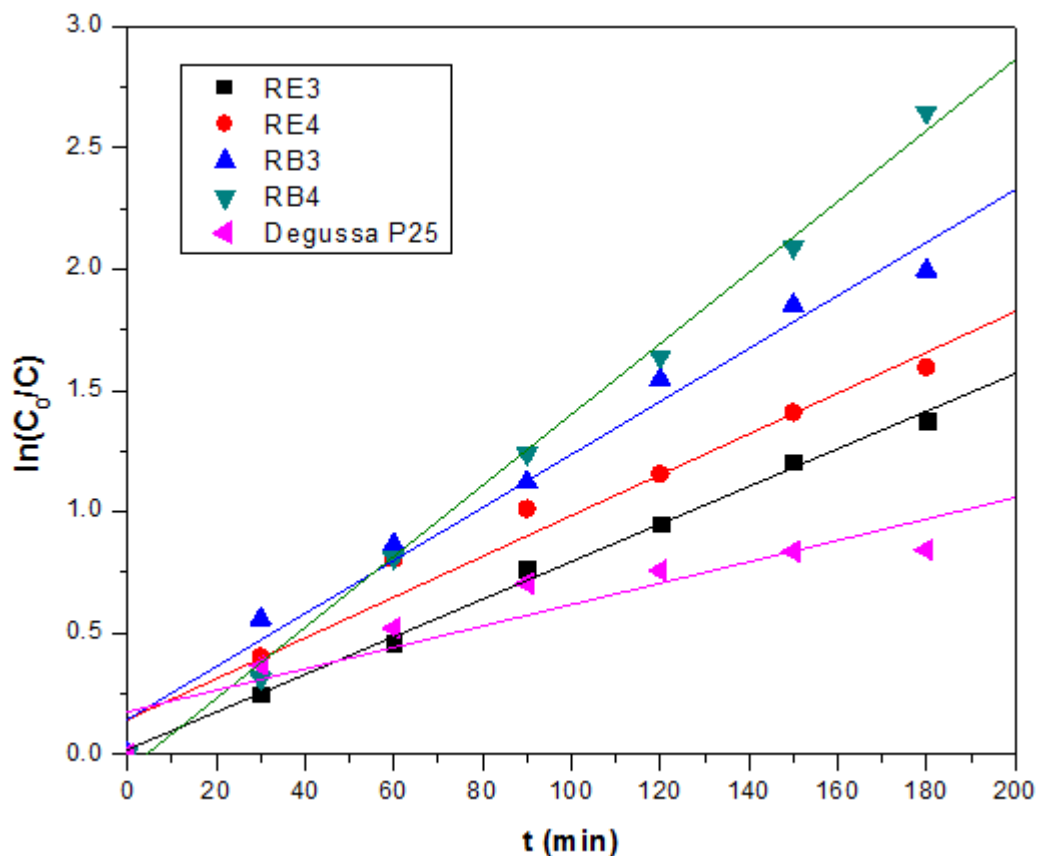


Figura 4.19 Cinéticas de degradación de pseudo primer orden del 4-clorofenol por el modelo Langmuir-Hinshelwood para las muestras de titania secadas en rotavapor.

De acuerdo a las Figuras 4.18 y 4.19, se puede decir que las muestras de titania mesoporosa secadas en rotavapor, se ajustan mejor a una cinética de pseudo primer orden por el modelo Langmuir-Hinshelwood, que las muestras secadas a temperatura ambiente.

La constante de velocidad aparente, el tiempo de vida media del 4CF y el coeficiente de correlación del modelo Langmuir-Hinshelwood en la degradación fotocatalítica del 4CF para las muestras de titania mesoporosa secadas a temperatura ambiente y en rotavapor, así como Degussa P25 se resumen en la Tabla 4.6. El tiempo de vida media más corto para el 4CF de 47.2 minutos, corresponde a la muestra RB4 y más del 80% de la concentración inicial del 4CF es degradada a los 120 minutos, lo cual es indicativo que el mejor método de síntesis de titania mesoporosa se obtiene por

secado en rotavapor, además de obtener mejores propiedades, menor tamaño de cristal y organización estructural. También se puede observar que el tiempo de vida media más largo corresponde a la titania comercial Degussa P25 con 157.5 minutos y una constante aparente de velocidad de tan solo 4.40 min^{-1} .

Tabla 4.6 Constante de velocidad aparente, tiempo de vida media y coeficiente de correlación del modelo Langmuir-Hinshelwood en la degradación fotocatalítica del 4-clorofenol para las muestras de titania secadas a temperatura ambiente y en rotavapor.

Tipo de secado	Muestra	k_{ap}	$t_{1/2}$ (min)	r^2
Ambiente	AE3	6.60	105.0	0.948
	AE4	5.69	121.8	0.968
	AB3	5.50	126.0	0.895
	AB4	5.46	127.0	0.920
Rotavapor	RE3	7.79	89.0	0.996
	RE4	8.52	81.3	0.968
	RB3	11.02	63.0	0.981
	RB4	14.68	47.2	0.997
	Degussa P25	4.40	157.5	0.864

4.7.2 Degradación del 4-clorofenol utilizando las muestras de titania mesoporosa con distinta velocidad de secado en rotavapor

En la Figura 4.20 se muestran los perfiles de degradación del 4CF utilizando las muestras de titania mesoporosa con distinta velocidad de secado en rotavapor. Puede observarse que el aumento en los porcentajes de degradación del 4CF, se encuentra relacionado con el aumento en los diámetros de poro promedio de las muestras de titania sintetizada, ya que, la muestra VL4 (con el más alto diámetro de poro promedio de 5.6 nm y área superficial específica de $107.9 \text{ m}^2/\text{g}$) logra el 100% de degradación del 4CF en 180 minutos y la muestra VL3 logra tan solo el 95% de degradación en el mismo tiempo. Por tal motivo, se puede inferir que la transferencia de masa dentro de la red de poros ordenados, juega un papel importante en la degradación fotocatalítica del

4CF. Además, todas las muestras sintetizadas mostradas en la Figura 4.20 presentaron mayor degradación que la titania comercial Degussa P25.

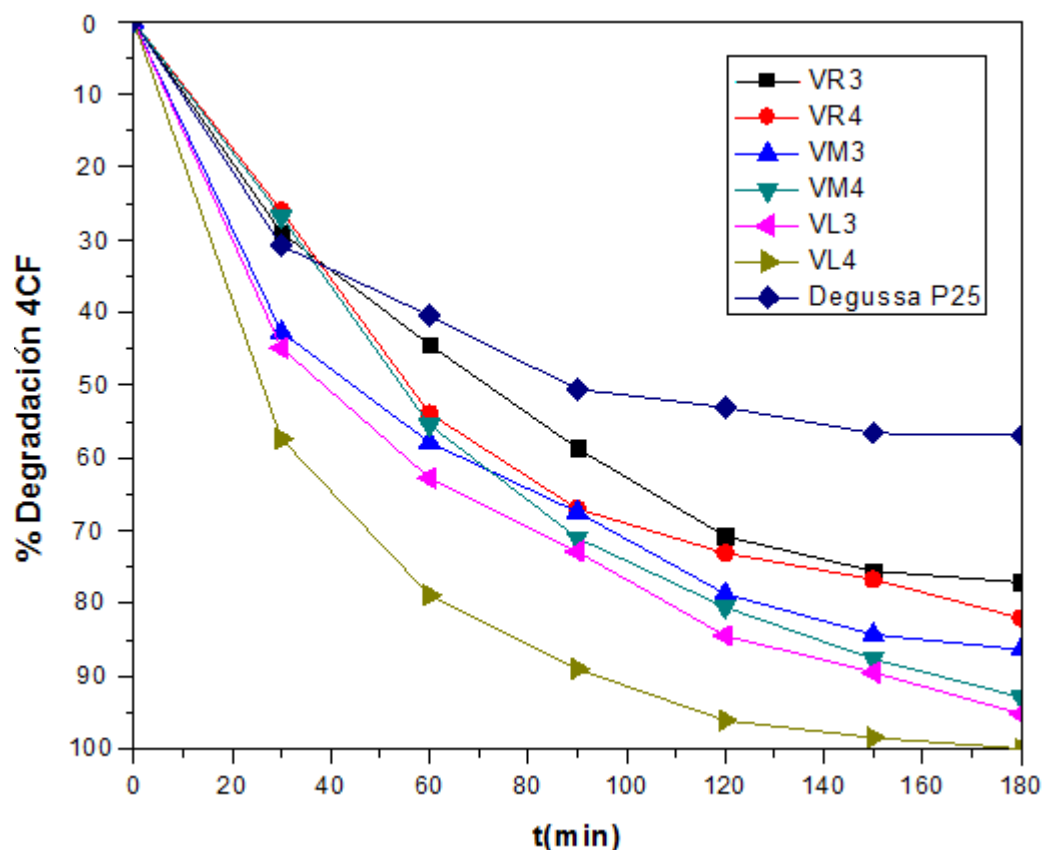


Figura 4.20 Porcentaje de degradación fotocatalítica del 4-clorofenol utilizando como catalizador las muestras de titania mesoporosa con distinta velocidad de secado en rotavapor.

En la Tabla 4.7 se presentan las velocidades iniciales de degradación del 4CF por gramo de catalizador ($-r_{4CF0}$) de las muestras de titania mesoporosa sintetizadas con distinta velocidad de secado en rotavapor. Puede observarse efecto en el aumento de la velocidad inicial de degradación, debido al aumento en el área superficial específica y en la disminución del tamaño de cristal (ver Tabla 4.4), sin embargo, este efecto no es claro para las muestras VL3 y VL4, ya que, la velocidad inicial de degradación se incrementa al aumentar el diámetro promedio de poro con un mayor tamaño de cristal.

Tabla 4.7 Velocidades iniciales de degradación del 4-clorofenol por gramo de catalizador de las muestras con distinta velocidad de secado en rotavapor.

Velocidad de secado	Muestra	Velocidad inicial de remoción de 4CF $-r_{4CF0} \times 10^8 (\text{mol/g seg})$
Rápida	VR3	5.94
	VR4	4.42
Media	VM3	10.27
	VM4	4.68
Lenta	VL3	10.46
	VL4	13.54

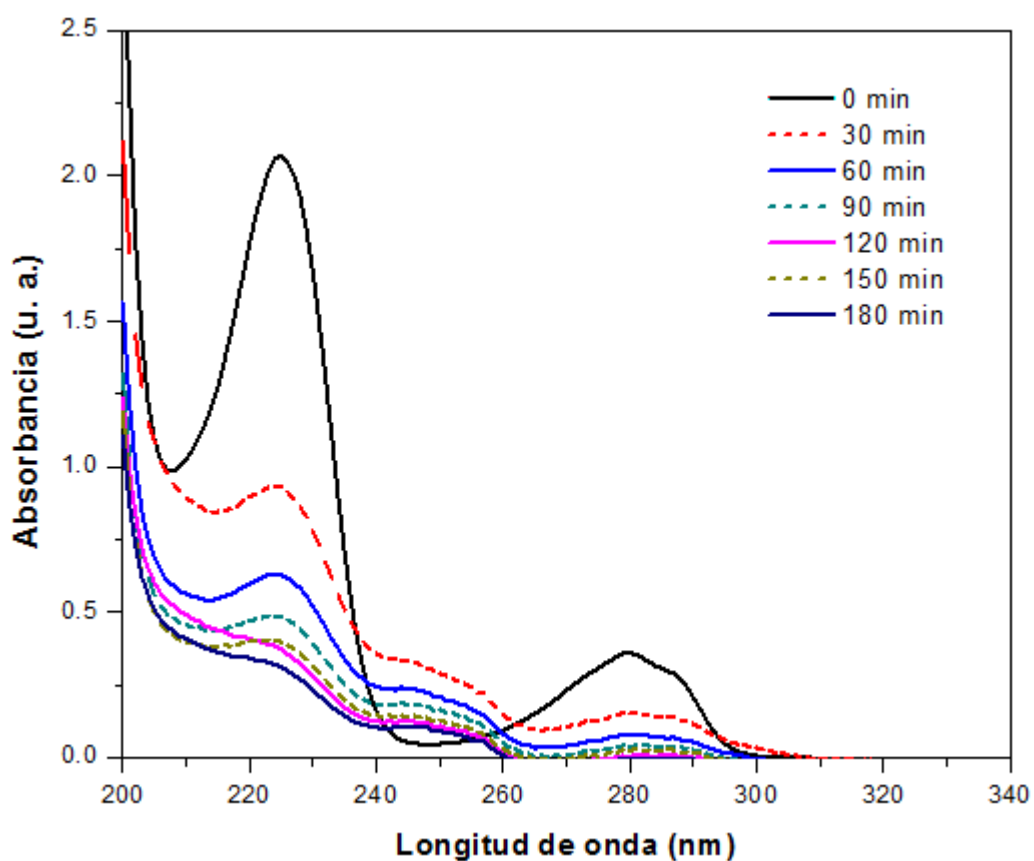


Figura 4.21 Espectro UV/vis de la fotodegradación del 4-clorofenol al utilizar como catalizador la muestra VL4.

En la Figura 4.21 se muestra el proceso de la fotodegradación del 4-clorofenol mediante el espectro UV/vis al utilizar como catalizador la muestra de titania mesoporosa sintetizada VL4, la cual, presentó el mayor porcentaje de degradación del 4CF.

La cinética de pseudo primer orden de degradación del 4CF por el modelo Langmuir-Hinshelwood, se muestran en la Figura 4.22 para las muestras de titania mesoporosa con distinta velocidad de secado en rotavapor, así como Degussa P25.

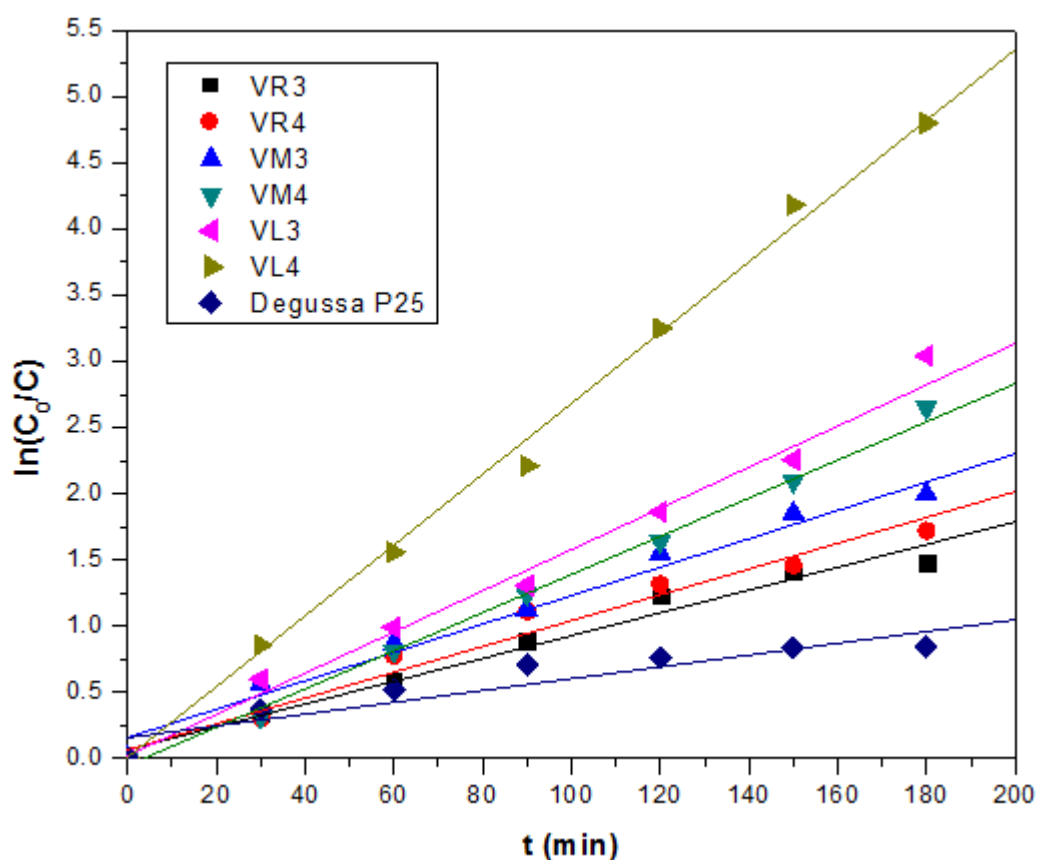


Figura 4.22 Cinéticas de degradación de pseudo primer orden del 4-clorofenol por el modelo Langmuir-Hinshelwood para las muestras de titania con distinta velocidad de secado en rotavapor.

La constante de velocidad aparente, el tiempo de vida media del 4CF y el coeficiente de correlación del modelo Langmuir-Hinshelwood en la degradación

fotocatalítica del 4CF para las muestras de titania mesoporosa con distinta velocidad de secado en rotavapor se resumen en la Tabla 4.8. Con la muestra VL4 se obtiene el tiempo de vida media más corto con un valor de 25.6 minutos, así como la constante de velocidad aparente más alta de 27.07 min^{-1} . Además, puede observarse que las muestras se ajustan bien a la cinética de pseudo primer orden por el modelo Langmuir-Hinshelwood.

Tabla 4.8 Constante de velocidad aparente, tiempo de vida media y coeficiente de correlación del modelo Langmuir-Hinshelwood en la degradación fotocatalítica del 4-clorofenol para las muestras de titania con distinta velocidad de secado en rotavapor.

Velocidad de secado	Muestra	k_{ap}	$t_{1/2}$ (min)	r^2
Rápida	VR3	8.57	80.9	0.976
	VR4	9.53	72.7	0.970
Media	VM3	11.02	62.9	0.981
	VM4	14.68	47.2	0.997
Lenta	VL3	15.85	43.7	0.987
	VL4	27.07	25.6	0.996

4.7.3 Remoción del 4-clorofenol por adsorción

En la Figura 4.23 se muestran los perfiles de remoción del 4CF por adsorción (en ausencia de radiación UV) utilizando la muestra AB4 (área superficial específica de $55.1 \text{ m}^2/\text{g}$ y diámetro de poro promedio de 3.4 nm) y VL4 (área superficial específica de $107.9 \text{ m}^2/\text{g}$ y diámetro de poro promedio de 5.6 nm), las cuales presentaron el menor y mayor porcentaje de degradación fotocatalítica. De igual manera puede observarse la adsorción con Degussa P25.

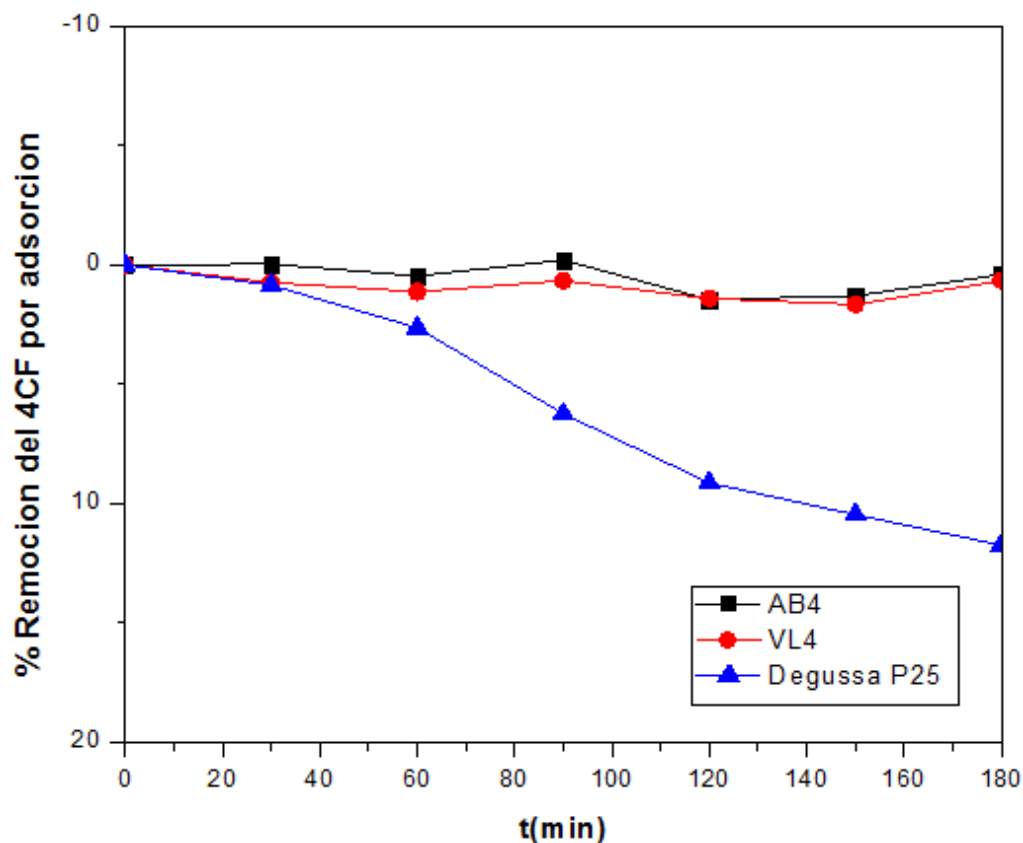


Figura 4.23 Perfiles de remoción del 4-clorofenol por adsorción.

De la Figura 4.23 puede observarse que las muestras de titania mesoporosa sintetizadas (AB4 y VL4) no generan remoción del 4CF por adsorción, ya que presentan un valor despreciable de 0.5%. Por otra parte, Degussa P25 adsorbe el 10% de la concentración inicial del 4CF.

En la Figura 4.24 se muestra el espectro UV/vis de la adsorción del 4-clorofenol utilizando la muestra VL4. Puede observarse que no existe reducción de la banda de absorbancia a 280 nm durante el transcurso de la adsorción.

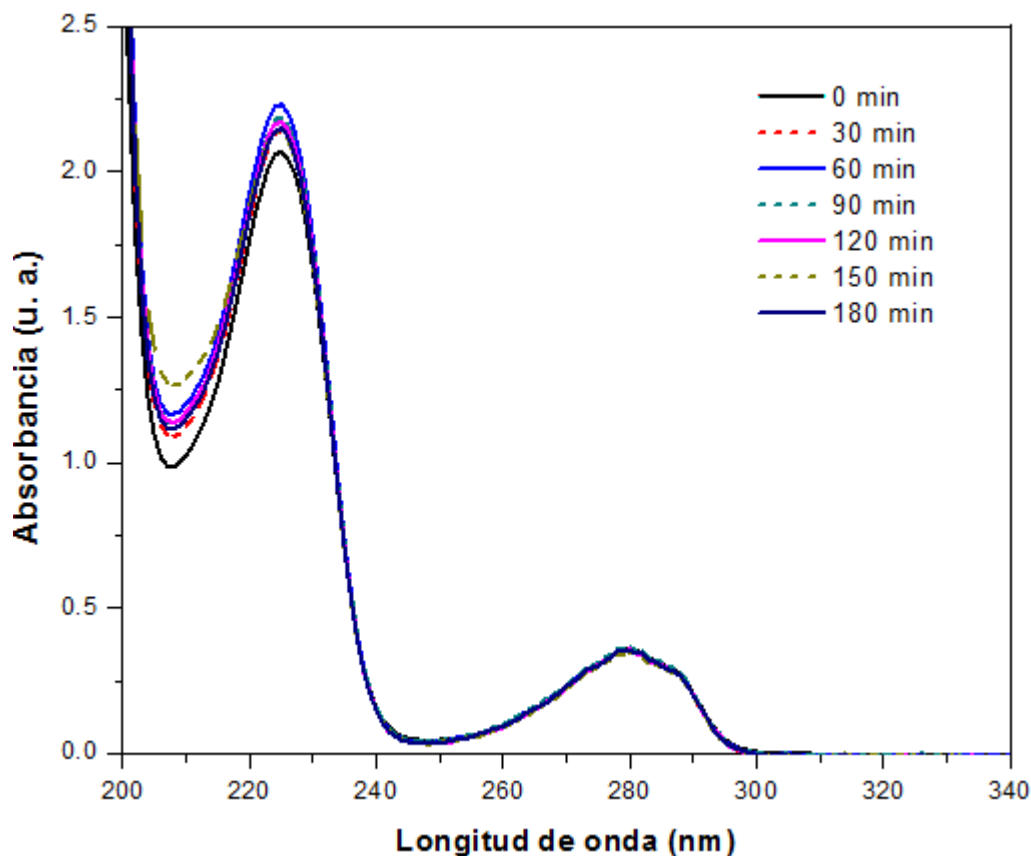


Figura 4.24 Espectro UV/vis de la adsorción del 4-clorofenol utilizando la muestra VL4.

4.7.4 Degradación del 4-clorofenol por efecto de fotólisis

En la Figura 4.25 se muestra el perfil de degradación del 4-clorofenol por efecto de fotólisis (en ausencia de catalizador). Puede observarse un incremento en la concentración inicial del 4-clorofenol, pero este incremento en la concentración es un efecto electrónico que modifica el espectro de absorbancia UV y que ha sido descrito como un periodo de fotoinducción asociado con la formación de radicales libres. Por lo que, la degradación por efecto de fotólisis se considera despreciable. En la Figura 4.26 se muestra el espectro UV/vis de la fotólisis del 4-clorofenol.

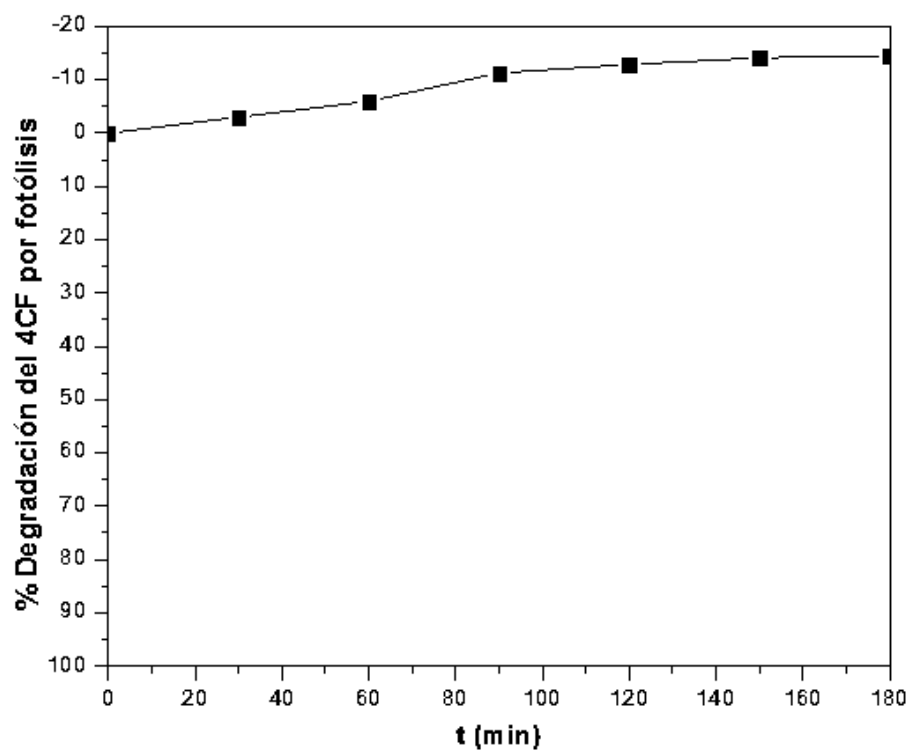


Figura 4.25 Perfil de degradación del 4-clorofenol por efecto de fotólisis.

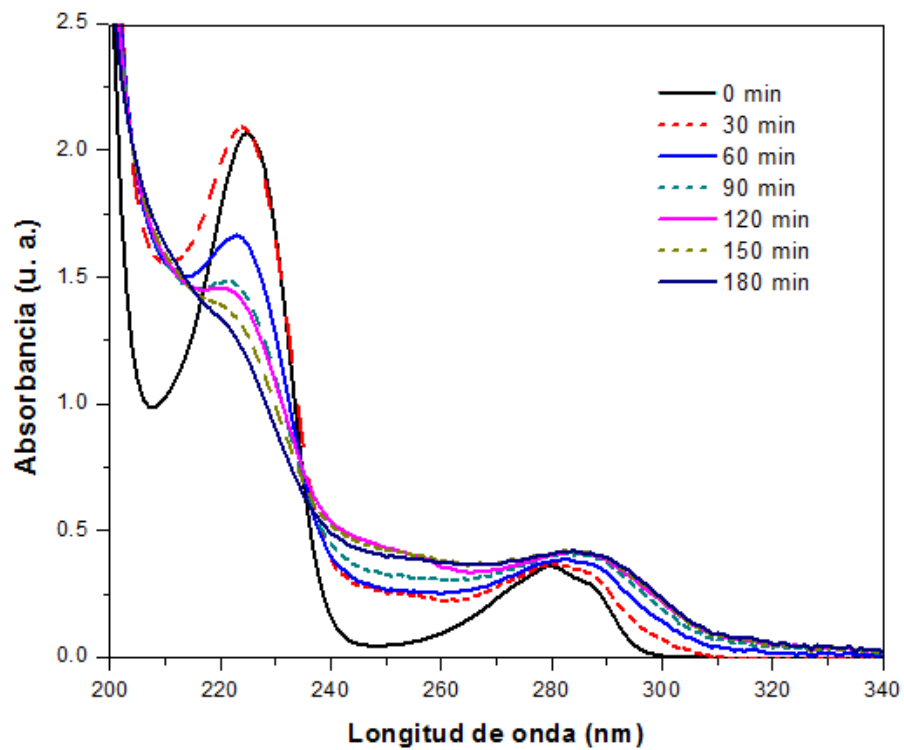


Figura 4.26 Espectro UV/vis de la fotólisis del 4-clorofenol.

4.7.5 Demanda Química de Oxígeno (DQO)

El valor de la DQO se midió en un espectrofotómetro UV/vis HACH DR-5000. En la tabla 4.9 se muestran los valores de la DQO al inicio y al final de la fotodegradación, remoción por adsorción y degradación por fotólisis. Puede observarse que la solución de 4-clorofenol con una concentración inicial de 30 ppm posee un valor de DQO de 47 mg/L.

Tabla 4.9 Valores de la DQO al inicio y al final de la fotodegradación, remoción por adsorción y degradación por fotólisis.

Fotodegradación		
Catalizador	DQO inicial	DQO final
AB4	47	35
VL4	47	20
Degussa P25	47	36

Remoción por adsorción		
Catalizador	DQO inicial	DQO final
AB4	47	47
VL4	47	47
Degussa P25	47	44

Degradación por fotólisis	
DQO inicial	DQO final
47	47

La fotodegradación del 4CF al utilizar la muestra VL4 reduce la DQO en un 57% hasta un valor de 20 mg/L (tomando la solución al final de los 180 minutos), este fue el valor más alto de reducción de la DQO por fotodegradación debido a que se logra el 100% de degradación del 4CF mostrado por espectroscopia UV/vis en la sección 4.7.2. Por otra parte, la fotodegradación del 4CF al utilizar Degussa P25 reduce la DQO en un 23% hasta un valor de 36 mg/L. De esta manera se muestra que el 4CF es llevado

hasta la mineralización de los componentes intermediarios, los cuales, no pudieron ser identificados por espectroscopia UV/vis.

La remoción del 4CF por adsorción al utilizar las muestras AB4 y VL4, no presentan reducción en el valor de la DQO, sin embargo, al utilizar Degussa P25 se observa una disminución en el valor de la DQO en un 6%, debido a un 10% en la adsorción de la concentración inicial del 4CF.

El valor de la DQO por efecto de degradación fotolítica permanece en un valor de 47 mg/L al final de los 180 minutos, esto confirma, que no existe degradación por efecto de fotólisis (ver sección 4.7.4).

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos, las muestras sintetizadas de titania mesoporosa secadas a temperatura ambiente exhibieron áreas superficiales específicas hasta de $117.0 \text{ m}^2/\text{g}$, en las que el diámetro de poro promedio de 3.4 nm permaneció invariable e independiente a la temperatura de calcinación. Para estas muestras, el área superficial específica se incrementó cuando la temperatura de calcinación disminuyó a $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Las muestras sintetizadas de titania mesoporosa secadas en rotavapor exhibieron áreas superficiales específicas hasta de $145.4 \text{ m}^2/\text{g}$ y tamaño de poro promedio hasta de 4.9 nm . La temperatura de calcinación para estas muestras modificó tanto el área superficial específica como el diámetro de poro promedio. Mediante el análisis estadístico tomando como variables el tipo de precursor, la temperatura de calcinación y el tipo de secado; se observa que el tipo de secado es la variable que presenta mayor efecto en el diámetro promedio de poro.

Las muestras de titania sintetizadas con distinta velocidad de secado en rotavapor, exhibieron las mayores áreas superficiales específicas hasta de $150.4 \text{ m}^2/\text{g}$ y mayor tamaño de poro promedio hasta de 5.6 nm . Para estas muestras, el área superficial específica solo se vio modificada con la temperatura de calcinación. La variación en el diámetro del poro se debe en gran medida a la velocidad de secado, ya que, como se parte de una concentración muy baja del agente director de la estructura (CTAB), la evaporación lenta del solvente hace que la concentración del CTAB aumente hasta llegar a la concentración crítica micelar y posteriormente a la organización estructural de la mesoestructura. Mediante el análisis estadístico tomando como variables la velocidad de secado en rotavapor y la temperatura de calcinación; se observa que la velocidad de secado es la variable que presenta el mayor efecto en el aumento del diámetro promedio de poro.

Los patrones de difracción de rayos X para todas las muestras, presentaron reflexiones correspondientes a la fase cristalina anatasa. El crecimiento cristalino resultó mayor para las muestras calcinadas a 400 °C, por lo que se obtuvieron tamaños de cristal menores a la temperatura de calcinación de 350 °C. Estos resultados fueron corroborados mediante MET.

En cuanto a la actividad fotocatalítica, se pudo observar que el aumento en el porcentaje de degradación fotocatalítica del 4-clorofenol, se encuentra relacionado con el aumento del diámetro promedio de poro de las muestras de titania sintetizada; por lo que la difusión de las moléculas de 4-clorofenol dentro de la red de poros ordenados, juega un papel importante para la adsorción hacia los sitios activos, permitiendo mejorar los porcentajes de degradación. Además, se pudo observar que cuando el tamaño de cristal es menor, se mejora la velocidad inicial de degradación fotocatalítica del 4-clorofenol, ya que cuando este disminuye, se incrementa la densidad de los sitios activos disponibles para la adsorción en la actividad fotocatalítica, dando lugar a un aumento en la velocidad de degradación. En cuanto a la remoción del 4-clorofenol por adsorción, los materiales mesoporosos obtenidos no generan remoción por adsorción, sin embargo, el catalizador comercial Degussa P25 adsorbe el 10% de la concentración inicial del 4-clorofenol. Por otra parte, la degradación del 4-clorofenol por efecto de fotólisis también se considera despreciable. En general, los materiales mesoporosos sintetizados presentaron mejores propiedades texturales y estructurales que el fotocatalizador comercial Degussa P25, además de un mejor desempeño fotocatalítico en la reacción de degradación del 4-clorofenol. Aunado a esto se puede decir que el precursor de síntesis es importante, ya que se obtuvieron mejores propiedades texturales, estructurales y catalíticas cuando la titania es sintetizada a partir de butóxido.

La muestra VL4 sintetizada, presentó el 100% de degradación fotocatalítica del 4-clorofenol en 180 minutos, ajustándose bien a la cinética de pseudo primer orden por el modelo Langmuir-Hinshelwood, obteniendo una constante de velocidad aparente de 27.07 min^{-1} y un tiempo de vida media de 25.6 minutos, donde cerca del 90% de la

concentración inicial del 4-clorofenol es degradada en 90 minutos. El valor de la DQO con la muestra VL4 se redujo en un 57%, desde un valor inicial de 47 mg/L hasta un valor de 20 mg/L en 180 min; de esta manera se demuestra que el 4-clorofenol es llevado hasta la mineralización de los componentes intermediarios.

REFERENCIAS

-
- [1] I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003. 42(4): p. 319-335.
- [2] M. S. Arriaga, Degradación fotocatalítica con clorofenoles con TiO₂ por sol-gel, influencia de la temperatura y pH. 2003.
- [3] C. H. Kuo and C. H. Huang, Aqueous phase ozonation of chlorophenols. *Journal of Hazardous Materials*, 1995. 41(1): p. 31-45.
- [4] R. Andreozzi and R. Marotta, Ozonation of p-chlorophenol in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 1999. 69(3): p. 303-317.
- [5] T. E. Doll and F. H. Frimmel, Removal of selected persistent organic pollutants by heterogeneous photocatalysis in water. *Catalysis Today*, 2005. 101(3-4): p. 195-202.
- [6] R. W. Matthews, Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide. *Journal of Catalysis*, 1988. 111(2): p. 264-272.
- [7] C. S. Turchi and D. F. Ollis, Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis*, 1990. 122(1): p. 178-192.
- [8] J. C. D. W. Bahnemann, M.A. Fox, E. Pelizzetti, P. Pichat, N. Serpone, in: G.R. Helz, R.G. Zepp, D.G. Crosby, *Aquatic and Surface Photochemistry*. Lewis Publishers, 1994: p. 261.
- [9] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 1995. 95(1): p. 69-96.
- [10] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 1999. 53(1): p. 115-129.
- [11] A. Mills and S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1997. 108(1): p. 1-35.

-
- [12] P. Pichat, in: G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Photo-Catalysis, 1997. 4: p. 2111.
- [13] J. C. D'Oliveira, G. Al-Sayyed and P. Pichat, Photodegradation of 2- and 3-chlorophenol in titanium dioxide aqueous suspensions. Environmental Science & Technology, 1990. 24(7): p. 990-996.
- [14] T. Pandiyan, O. M. Rivas, J. O. Martínez, G. B. Amezcua, M. A. M. Carrillo, Comparison of methods for the photochemical degradation of chlorophenols. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002. 146(3): p. 149-155.
- [15] J.-C. D'Oliveira, C. Minero, E. Pelizzetti and P. Pichat, Photodegradation of dichlorophenols and trichlorophenols in TiO₂ aqueous suspensions: kinetic effects of the positions of the Cl atoms and identification of the intermediates. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1993. 72(3): p. 261-267.
- [16] K.-H. Wang, Y.-H. Hsieh, M.-Y. Chou and C.-Y. Chang, Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution. Applied Catalysis B: Environmental, 1999. 21(1): p. 1-8.
- [17] Y.-C. Chan, J.-N. Chen and M.-C. Lu, Intermediate inhibition in the heterogeneous UV-catalysis using a TiO₂ suspension system. Chemosphere, 2001. 45(1): p. 29-35.
- [18] A. M. Peiró, J. A. Ayllón, J. Peral and X. Doménech, TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds. Applied Catalysis B: Environmental, 2001. 30(3-4): p. 359-373.
- [19] U. Stafford, K. A. Gray and P. V. Kamat, Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol: The Effects of Varying TiO₂ Concentration and Light Wavelength. Journal of Catalysis, 1997. 167(1): p. 25-32.
- [20] T.-W. Kim, F. Kleitz, B. Paul and R. Ryoo, MCM-48-like Large Mesoporous Silicas with Tailored Pore Structure: Facile Synthesis Domain in a Ternary Triblock Copolymer-Butanol-Water System. Journal of the American Chemical Society, 2005. 127(20): p. 7601-7610.
-

-
- [21] H. Jin, Q. Wu, C. Chen, D. Zhang and W. Pang, Facile synthesis of crystal like shape mesoporous silica SBA-16. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006. 97(1–3): p. 141-144.
- [22] X. Wang, J. C. Yu, C. Ho, Y. Hou and X. Fu, Photocatalytic Activity of a Hierarchically Macro/Mesoporous Titania. *Langmuir*, 2005. 21(6): p. 2552-2559.
- [23] M. Pera-Titus, V. García-Molina, M. A. Baños, J. Giménez and S. Esplugas, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004. 47(4): p. 219-256.
- [24] T.-Y. Wei, Y.-Y. Wang and C.-C. Wan, Photocatalytic oxidation of phenol in the presence of hydrogen peroxide and titanium dioxide powders. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1990. 55(1): p. 115-126.
- [25] F. Galindo, *Propiedades fisicoquímicas y catalíticas de óxidos mixtos de TiO₂-CeO₂ sol-gel*, 2003, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa: México.
- [26] P. G. Caballero, *Técnicas de tratamiento de aguas.*, 2003, Universidad Autónoma de Madrid: España. p. 1-67.
- [27] W. Choi, Pure and modified TiO₂ photocatalysts and their environmental applications. *Catalysis Surveys from Asia*, 2006. 10(1): p. 16-28.
- [28] O. Mendoza, P. Salas, C. Angeles, R. Pérez, V. Cataño, Caracterización microestructural y morfología de TiO₂ para aplicaciones termoluminiscentes, in *Revista Mexicana de Física* 2004. p. 12-16.
- [29] A. Castillo, *Crecimiento y caracterización de películas de TiO₂ preparadas por electrodeposición pulsada*, 2009, Instituto Politécnico Nacional: México.
- [30] G. J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau and J. Patarin, Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. *Chemical Reviews*, 2002. 102(11): p. 4093-4138.
- [31] Z. Yuan, B. Li, J. Zhang, C. Xu and J. Ke, Synthesis of TiO₂ thin film by a modified sol-gel method and properties of the prepared films for photocatalyst. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2006. 39(3): p. 249-253.
- [32] M. Fernández-García, X. Wang, C. Belver, J. C. Hanson and J. A. Rodriguez, Anatase-TiO₂ Nanomaterials: Morphological/Size Dependence of the
-

- Crystallization and Phase Behavior Phenomena. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2006. 111(2): p. 674-682.
- [33] L. Körösi, S. Papp, J. Ménesi, E. Illés, V. Zöllmer, A. Richardt and I. Dékány, Photocatalytic activity of silver-modified titanium dioxide at solid–liquid and solid–gas interfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008. 319(1–3): p. 136-142.
- [34] B. Gözmen, M. Turabik and A. Hesenov, Photocatalytic degradation of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 in single and binary mixture by UV/TiO₂/periodate system. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 164(2–3): p. 1487-1495.
- [35] O. Carp, C. L. Huisman and A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 2004. 32(1–2): p. 33-177.
- [36] E. Beyers, P. Cool and E. F. Vansant, Stabilisation of mesoporous TiO₂ by different bases influencing the photocatalytic activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007. 99(1–2): p. 112-117.
- [37] G. Bertoni, E. Beyers, J. Verbeeck, M. Mertens, P. Cool, E. F. Vansant and G. Van Tendeloo, Quantification of crystalline and amorphous content in porous samples from electron energy loss spectroscopy. *Ultramicroscopy*, 2006. 106(7): p. 630-635.
- [38] K. De Witte, P. Cool, I. De Witte, L. Ruys, J. Rao, G. Van Tendeloo and E. F. Vansant, Multistep Loading of Titania Nanoparticles in the Mesopores of SBA-15 for Enhanced Photocatalytic Activity. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2007. 7(7): p. 2511-2515.
- [39] M. L. Carreón, *Titania mesoestructurada: síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica*, 2010, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo: México.
- [40] D. Jiang, in *School of Environmental and Applied Sciences June 2004*.
- [41] J. C. Vázquez, Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar, in *Departamento de Hidrogeología y Química Analítica 2002*, Universidad de Almería: España. p. 26.
- [42] M. Antonietti and G. A. Ozin, Promises and Problems of Mesoscale Materials Chemistry or Why Meso? *Chemistry – A European Journal*, 2004. 10(1): p. 28-41.

-
- [43] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda and C. Kato, The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1990. 63(4): p. 988-992.
- [44] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 1992. 359(6397): p. 710-712.
- [45] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson and E. W. Sheppard, A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, 1992. 114(27): p. 10834-10843.
- [46] C. T. Kresge, M.L., W. Roth and J. Vartuli, Synthetic mesoporous crystalline material, U.S. Patent, Editor 1992, 5057296
- [47] C. T. Kresge, M.L., W. Roth and J. Vartuli, Synthetic mesoporous crystalline material, U.S. Patent, Editor 1992, 5098684.
- [48] J. S. Beck, C.W.C., I. Johnson, C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth and J. Vartuli, Synthesis of mesoporous crystalline material, U.S. Patent, Editor 1992, 5108725.
- [49] F. D. Osterholtz and E. R. Pohl, Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxy silanes: a review. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1992. 6(1): p. 127-149.
- [50] U. S. N. Hüsing, *Synthesis of inorganic materials*. 2005: Wiley-VCH.
- [51] R. K. Iler, *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. 1979: Wiley.
- [52] C.-Y. Chen, S. L. Burkett, H.-X. Li and M. E. Davis, Studies on mesoporous materials II. Synthesis mechanism of MCM-41. *Microporous Materials*, 1993. 2(1): p. 27-34.
- [53] C.-F. Cheng, H. He, W. Zhou and J. Klinowski, Crystal morphology supports the liquid crystal formation mechanism for the mesoporous molecular sieve MCM-41. *Chemical Physics Letters*, 1995. 244(1-2): p. 117-120.

-
- [54] R. Hoogenboom and U. S. Schubert, Microwave-Assisted Polymer Synthesis: Recent Developments in a Rapidly Expanding Field of Research. *Macromolecular Rapid Communications*, 2007. 28(4): p. 368-386.
- [55] Q. Huo, D. I. Margolese and G. D. Stucky, Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials. *Chemistry of Materials*, 1996. 8(5): p. 1147-1160.
- [56] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi and B. F. Chmelka, Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphasic Arrays. *Chemistry of Materials*, 1994. 6(8): p. 1176-1191.
- [57] P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves. *Science*, 1995. 267(5199): p. 865-867.
- [58] M. D. E. Merino, Síntesis, caracterización y aplicaciones de materiales periódicos mesoporosos organosilícicos, 2011, Universidad de Córdoba: Argentina. p. 26.
- [59] D. Grosso, F. Cagnol, G. J. d. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois and C. Sanchez, Fundamentals of Mesostructuring Through Evaporation-Induced Self-Assembly. *Advanced Functional Materials*, 2004. 14(4): p. 309-322.
- [60] E. L. Crepaldi, G. J. d. A. A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot and C. Sanchez, Controlled Formation of Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films: From Mesostructured Hybrids to Mesoporous Nanoanatase TiO₂. *Journal of the American Chemical Society*, 2003. 125(32): p. 9770-9786.
- [61] H.-s. Yun, H. Zhou and I. Honma, Synthesis of self-standing mesoporous nanocrystalline titania-phosphorus oxide composite films. *Chemical Communications*, 2004(024): p. 2836-2837.
- [62] M. J. Henderson, A. Gibaud, J. F. Bardeau and J. W. White, An X-ray reflectivity study of evaporation-induced self-assembled titania-based films. *Journal of Materials Chemistry*, 2006. 16(25): p. 2478-2484.
- [63] M. A. Carreón, S. Y. Choi, M. Mamak, N. Chopra and G. A. Ozin, Pore architecture affects photocatalytic activity of periodic mesoporous nanocrystalline anatase thin films. *Journal of Materials Chemistry*, 2007. 17(1): p. 82-89.
-

-
- [64] T. Brezesinski, M. Groenewolt, A. Gibaud, N. Pinna, M. Antonietti and B. Smarsly, Evaporation-Induced Self-Assembly (EISA) at Its Limit: Ultrathin, Crystalline Patterns by Templating of Micellar Monolayers. *Advanced Materials*, 2006. 18(17): p. 2260-2263.
- [65] N. K. Raman, M. T. Anderson and C. J. Brinker, Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas. *Chemistry of Materials*, 1996. 8(8): p. 1682-1701.
- [66] F. Cagnol, D. Grosso, G. J. d. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, F. Babonneau, H. Amenitsch and C. Sanchez, Humidity-controlled mesostructuration in CTAB-templated silica thin film processing. The existence of a modulable steady state. *Journal of Materials Chemistry*, 2003. 13(1): p. 61-66.
- [67] T. Clark, J. D. Ruiz, H. Fan, C. J. Brinker, B. I. Swanson and A. N. Parikh, A New Application of UV-Ozone Treatment in the Preparation of Substrate-Supported, Mesoporous Thin Films. *Chemistry of Materials*, 2000. 12(12): p. 3879-3884.
- [68] U. Stafford, K. A. Gray and P. V. Kamat, Radiolytic and TiO₂-Assisted Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. A Comparative Study. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994. 98(25): p. 6343-6351.
- [69] A. Mills and J. Wang, Photomineralisation of 4-chlorophenol sensitised by TiO₂ thin films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1998. 118(1): p. 53-63.
- [70] X. Li, J. W. Cubbage, T. A. Tetzlaff and W. S. Jenks, Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. 1. The Hydroquinone Pathway. *The Journal of Organic Chemistry*, 1999. 64(23): p. 8509-8524.
- [71] X. Li, J. W. Cubbage and W. S. Jenks, Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. 2. The 4-Chlorocatechol Pathway. *The Journal of Organic Chemistry*, 1999. 64(23): p. 8525-8536.
- [72] H. Al-Ekabi, N. Serpone, E. Pelizzetti, C. Minero, M. A. Fox and R. B. Draper, Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 2. Titania-mediated degradation of 4-chlorophenol alone and in a three-component mixture of 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, and 2,4,5-trichlorophenol in air-equilibrated aqueous media. *Langmuir*, 1989. 5(1): p. 250-255.
-

-
- [73] R. W. Matthews, Purification of water with near—u.v. illuminated suspensions of titanium dioxide. *Water Research*, 1990. 24(5): p. 653-660.
- [74] G. Al-Sayyed, J.-C. D'Oliveira and P. Pichat, Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1991. 58(1): p. 99-114.
- [75] A. Mills, S. Morris and R. Davies, Photomineralisation of 4-chlorophenol sensitised by titanium dioxide: a study of the intermediates. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1993. 70(2): p. 183-191.
- [76] A. Mills and S. Morris, Photomineralization of 4-chlorophenol sensitized by titanium dioxide: a study of the initial kinetics of carbon dioxide photogeneration. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1993. 71(1): p. 75-83.
- [77] J. Theurich, M. Lindner and D. W. Bahnemann, Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol in Aerated Aqueous Titanium Dioxide Suspensions: A Kinetic and Mechanistic Study. *Langmuir*, 1996. 12(26): p. 6368-6376.
- [78] M. Hügül, I. Boz and R. Apak, Photocatalytic decomposition of 4-chlorophenol over oxide catalysts. *Journal of Hazardous Materials*, 1999. 64(3): p. 313-322.
- [79] Y. Du, Q. S. Fu, Y. Li and Y. Su, Photodecomposition of 4-chlorophenol by reactive oxygen species in UV/air system. *Journal of Hazardous Materials*, 2011. 186(1): p. 491-496.
- [80] N. Wang, L. Zhu, Y. Huang, Y. She, Y. Yu and H. Tang, Drastically enhanced visible-light photocatalytic degradation of colorless aromatic pollutants over TiO₂ via a charge-transfer-complex path: A correlation between chemical structure and degradation rate of the pollutants. *Journal of Catalysis*, 2009. 266(2): p. 199-206.
- [81] A. G. Agrios, K. A. Gray and E. Weitz, Photocatalytic Transformation of 2,4,5-Trichlorophenol on TiO₂ under Sub-Band-Gap Illumination. *Langmuir*, 2003. 19(12): p. 5178-5178.
- [82] A. G. Agrios, K. A. Gray and E. Weitz, Narrow-Band Irradiation of a Homologous Series of Chlorophenols on TiO₂: Charge-Transfer Complex Formation and Reactivity. *Langmuir*, 2004. 20(14): p. 5911-5917.

-
- [83] R. Bauer, G. Waldner, H. Fallmann, S. Hager, M. Klare, T. Krutzler, S. Malato and P. Maletzky, The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment – novel developments. *Catalysis Today*, 1999. 53(1): p. 131-144.
- [84] A. Mills, R. H. Davies and D. Worsley, Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chemical Society Reviews*, 1993. 22(6): p. 417-425.
- [85] R.-A. Doong, C.-H. Chen, R. A. Maithreepala and S.-M. Chang, The influence of pH and cadmium sulfide on the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in titanium dioxide suspensions. *Water Research*, 2001. 35(12): p. 2873-2880.
- [86] C. B. Almquist and P. Biswas, A mechanistic approach to modeling the effect of dissolved oxygen in photo-oxidation reactions on titanium dioxide in aqueous systems. *Chemical Engineering Science*, 2001. 56(11): p. 3421-3430.
- [87] G. Palmisano, M. Addamo, V. Augugliaro, T. Caronna, A. Di Paola, E. G. López, V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano and M. Schiavello, Selectivity of hydroxyl radical in the partial oxidation of aromatic compounds in heterogeneous photocatalysis. *Catalysis Today*, 2007. 122(1–2): p. 118-127.
- [88] E. Pelizzetti and C. Minero, Mechanism of the photo-oxidative degradation of organic pollutants over TiO₂ particles. *Electrochimica Acta*, 1993. 38(1): p. 47-55.
- [89] M. F. J. Dijkstra, H. J. Panneman, J. G. M. Winkelman, J. J. Kelly and A. A. C. M. Beenackers, Modeling the photocatalytic degradation of formic acid in a reactor with immobilized catalyst. *Chemical Engineering Science*, 2002. 57(22–23): p. 4895-4907.
- [90] E. Martín del Campo, J. S. Valente, T. Pavón, R. Romero, Á. Mantilla and R. Natividad, 4-Chlorophenol Oxidation Photocatalyzed by a Calcined Mg–Al–Zn Layered Double Hydroxide in a Co-current Downflow Bubble Column. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011. 50(20): p. 11544-11552.
- [91] R. Natividad, J. Cruz-Olivares, R. P. Fishwick, J. Wood and J. M. Winterbottom, Scaling-out selective hydrogenation reactions: From single capillary reactor to monolith. *Fuel*, 2007. 86(9): p. 1304-1312.
- [92] J. S. Valente, F. Tzompantzi, J. Prince, J. G. H. Cortez and R. Gomez, Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2,4

-
- dichlorophenoxyacetic acid by Mg–Zn–Al layered double hydroxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009. 90(3–4): p. 330-338.
- [93] J. S. Valente, F. Tzompantzi and J. Prince, Highly efficient photocatalytic elimination of phenol and chlorinated phenols by CeO₂/MgAl layered double hydroxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011. 102(1–2): p. 276-285.
- [94] R. G. Bravo, Materiales mesoporosos de TiO₂ y SiO₂ sintetizados vía EISA para aplicaciones fotocatalíticas, in *División de Estudios de Posgrado Facultad de Ingeniería Química 2013*, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo: Morelia, Michoacán. p. 111.
- [95] P. H. Emmett, *Catalysis*. Reinhold Publishing Corporation, 1954. 1(2).
- [96] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 1938. 60(2): p. 309-319.
- [97] E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 1951. 73(1): p. 373-380.

ANEXO 1

Para el presente trabajo de tesis fue considerado un diseño experimental con tres factores y dos niveles, tomando como variables el tipo de precursor, la temperatura de calcinación y el tipo de secado, y como respuesta el diámetro promedio de poro en nm.

Tabla A1-1 Diseño experimental con tres factores tomando como variable respuesta el diámetro promedio de poro.

Precursor, A	Temperatura de calcinación, B			
	350 °C		400 °C	
	Secado, C		Secado, C	
	Ambiente	Rotavapor	Ambiente	Rotavapor
Etóxido de titanio	3.41	3.83	3.41	4.31
	3.40	3.83	3.43	4.32
Butóxido de titanio	3.42	4.32	3.41	4.90
	3.40	4.30	3.40	4.87

Hipótesis a probar:

- 1) $H_0^I: \alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_a = 0$
 $H_1^I: \text{Al menos una de las } \alpha_i \text{ no es igual a cero.}$
- 2) $H_0^{II}: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_b = 0$
 $H_1^{II}: \text{Al menos una de las } \beta_j \text{ no es igual a cero.}$
- 3) $H_0^{III}: \gamma_1 = \gamma_2 = \dots = \gamma_c = 0$
 $H_1^{III}: \text{Al menos una de las } \gamma_k \text{ no es igual a cero.}$
- 4) $H_0^{IV}: (\alpha\beta)_{11} = (\alpha\beta)_{12} = \dots = (\alpha\beta)_{ab} = 0$
 $H_1^{IV}: \text{Al menos una de las } (\alpha\beta)_{ij} \text{ no es igual a cero.}$
- 5) $H_0^V: (\alpha\gamma)_{11} = (\alpha\gamma)_{12} = \dots = (\alpha\gamma)_{ac} = 0$
 $H_1^V: \text{Al menos una de las } (\alpha\gamma)_{ik} \text{ no es igual a cero.}$
- 6) $H_0^{VI}: (\beta\gamma)_{11} = (\beta\gamma)_{12} = \dots = (\beta\gamma)_{bc} = 0$
 $H_1^{VI}: \text{Al menos una de las } (\beta\gamma)_{jk} \text{ no es igual a cero.}$
- 7) $H_0^{VII}: (\alpha\beta\gamma)_{111} = (\alpha\beta\gamma)_{112} = \dots = (\alpha\beta\gamma)_{abc} = 0$

H_1^{VII} : Al menos una de las $(\alpha\beta\gamma)_{ijk}$ no es igual a cero.

H_0^I : no hay diferencia significativa en el diámetro promedio de poro cuando se emplea distinto tipo de precursor.

H_0^{II} : no hay diferencia significativa en el diámetro promedio de poro cuando se emplea distinta temperatura de calcinación.

H_0^{III} : no hay diferencia significativa en el diámetro promedio de poro cuando se emplea distinto tipo de secado.

H_0^{IV} : no hay interacción entre el tipo de precursor y la temperatura de calcinación que resulte en diferente diámetro de poro promedio.

H_0^V : no hay interacción entre el tipo de precursor y el tipo de secado que resulte en diferente diámetro de poro promedio.

H_0^{VI} : no hay interacción entre la temperatura de calcinación y el tipo de secado que resulte en diferente diámetro de poro promedio.

H_0^{VII} : no hay interacción entre el tipo de precursor, la temperatura de calcinación y el tipo de secado que resulte en diferente diámetro de poro promedio.

Pruebas de hipótesis:

- 1) La hipótesis nula H_0^I se rechaza con el nivel de significancia α cuando:

$$f_1 > f_\alpha[a - 1, abc(n - 1)]$$

- 2) La hipótesis nula H_0^{II} se rechaza con el nivel de significancia α cuando:

$$f_2 > f_\alpha[b - 1, abc(n - 1)]$$

- 3) La hipótesis nula H_0^{III} se rechaza con el nivel de significancia α cuando:

$$f_3 > f_\alpha[c - 1, abc(n - 1)]$$

- 4) La hipótesis nula H_0^{IV} se rechaza con el nivel de significancia α cuando:

$$f_4 > f_\alpha[(a - 1)(b - 1), abc(n - 1)]$$

- 5) La hipótesis nula H_0^V se rechaza con el nivel de significancia α cuando:

$$f_5 > f_\alpha[(a-1)(c-1), abc(n-1)]$$

6) La hipótesis nula H_0^{VI} se rechaza con el nivel de significancia α cuando:

$$f_6 > f_\alpha[(b-1)(c-1), abc(n-1)]$$

7) La hipótesis nula H_0^{VII} se rechaza con el nivel de significancia α cuando:

$$f_7 > f_\alpha[(a-1)(b-1)(c-1), abc(n-1)]$$

Tabla A1-2 Análisis de varianza para los datos de la Tabla A1-1.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	f calculada	P
Efecto principal					
A	SCA = 0.2704	a-1= 1	$S_1^2 = 0.2704$	$f_1 = 1802.67$	0.0001
B	SCB = 0.2862	b-1= 1	$S_2^2 = 0.2862$	$f_2 = 1908.17$	0.0001
C	SCC = 3.4225	c-1= 1	$S_3^2 = 3.4225$	$f_3 = 22816.67$	0.0001
Interacción de 2 factores					
AB	SC(AB) = 0.0012	(a-1)(b-1)= 1	$S_4^2 = 0.0012$	$f_4 = 8.17$	0.0212
AC	SC(AC) = 0.2809	(a-1)(c-1)= 1	$S_5^2 = 0.2809$	$f_5 = 1872.67$	0.0001
BC	SC(BC) = 0.2756	(b-1)(c-1)= 1	$S_6^2 = 0.2756$	$f_6 = 1837.5$	0.0001
Interacción de 3 factores					
ABC	SC(ABC) = 0.0030	(a-1)(b-1)(c-1)= 1	$S_7^2 = 0.0030$	$f_7 = 20.17$	0.0020
Error	SCE = 0.0012	abc(n-1)= 8	$S^2 = 0.00015$		
Total	SCT = 4.5411	abcn-1= 15			

Conclusiones:

- 1) Se rechaza la hipótesis nula H_0^I de que todas las α_i son iguales a cero y se acepta la hipótesis alternativa H_1^I de que al menos una de las α_i es diferente de cero.

$$f_1 > f_{0.05}[5.32]$$

Con lo que se concluye que el tipo de precursor sí modifica el diámetro de poro promedio.

- 2) Se rechaza la hipótesis nula H_0^{II} de que todas las β_j son iguales a cero y se acepta la hipótesis alternativa H_1^{II} de que al menos una de las β_j es diferente de cero.

$$f_2 > f_{0.05}[5.32]$$

Con lo que se concluye que la temperatura de calcinación sí modifica el diámetro de poro promedio.

- 3) Se rechaza la hipótesis nula H_0^{III} de que todas las γ_k son iguales a cero y se acepta la hipótesis alternativa H_1^{III} de que al menos una de las γ_k es diferente de cero.

$$f_3 > f_{0.05}[5.32]$$

Con lo que se concluye que el tipo de secado sí modifica el diámetro de poro promedio.

- 4) Se rechaza la hipótesis nula H_0^{IV} de que todas las $(\alpha\beta)_{ij}$ son iguales a cero y se acepta la hipótesis alternativa H_1^{IV} de que al menos una de las $(\alpha\beta)_{ij}$ es diferente de cero.

$$f_4 > f_{0.05}[5.32]$$

Con lo que se concluye que sí existe interacción entre el tipo de precursor y la temperatura de calcinación que resulta en diferente diámetro de poro promedio, aunque la interacción es apenas insignificante.

- 5) Se rechaza la hipótesis nula H_0^V de que todas las $(\alpha\gamma)_{ik}$ son iguales a cero y se acepta la hipótesis alternativa H_1^V de que al menos una de las $(\alpha\gamma)_{ik}$ es diferente de cero.

$$f_5 > f_{0.05}[5.32]$$

Con lo que se concluye que sí existe interacción entre el tipo de precursor y el tipo de secado que resulta en diferente diámetro de poro promedio.

- 6) Se rechaza la hipótesis nula H_0^{VI} de que todas las $(\beta\gamma)_{jk}$ son iguales a cero y se acepta la hipótesis alternativa H_1^{VI} de que al menos una de las $(\beta\gamma)_{jk}$ es diferente de cero.

$$f_6 > f_{0.05}[5.32]$$

Con lo que se concluye que sí existe interacción entre la temperatura de calcinación y el tipo de secado que resulta en diferente diámetro de poro promedio.

- 7) Se rechaza la hipótesis nula H_0^{VII} de que todas las $(\alpha\beta\gamma)_{ijk}$ son iguales a cero y se acepta la hipótesis alternativa H_1^{VII} de que al menos una de las $(\alpha\beta\gamma)_{ijk}$ es diferente de cero.

$$f_7 > f_{0.05}[5.32]$$

Con lo que se concluye que sí existe interacción entre el tipo de precursor, la temperatura de calcinación y el tipo de secado que resulta en diferente diámetro de poro promedio, aunque la interacción es apenas insignificante.

Diseño experimental considerando un experimento con dos factores, tomando como variables la velocidad de secado y la temperatura de calcinación, y como respuesta el diámetro promedio de poro en nm.

Tabla A1-3 Diseño experimental con dos factores tomando como variable respuesta el diámetro promedio de poro.

Velocidad de secado, A	Temperatura de calcinación, B	
	350 °C	400 °C
Lenta	4.90	5.62
	4.92	5.63
Media	4.32	4.90
	4.30	4.87
Rápida	3.83	4.31
	3.85	4.32

Hipótesis a probar:

1) $H_0^I: \alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_a = 0$

$H_1^I: Al menos una de las α_i no es igual a cero.$

2) $H_0^{II}: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_b = 0$

$H_1^{II}: Al menos una de las β_j no es igual a cero.$

3) $H_0^{III}: (\alpha\beta)_{11} = (\alpha\beta)_{12} = \dots = (\alpha\beta)_{ab} = 0$

$H_1^{III}: Al menos una de las $(\alpha\beta)_{ij}$ no es igual a cero.$

H_0^I : no hay diferencia significativa en el diámetro promedio de poro cuando se emplean distintas velocidades de secado.

H_0^{II} : no hay diferencia significativa en el diámetro promedio de poro cuando se emplea distinta temperatura de calcinación.

H_0^{III} : no hay interacción entre la velocidad de secado y la temperatura de calcinación que resulte en diferente diámetro de poro promedio.

Pruebas de hipótesis:

- 1) La hipótesis nula H_0^I se rechaza con el nivel de significancia α cuando:

$$f_1 > f_\alpha[a - 1, ab(n - 1)]$$

- 2) La hipótesis nula H_0^{II} se rechaza con el nivel de significancia α cuando:

$$f_2 > f_\alpha[b - 1, ab(n - 1)]$$

- 3) La hipótesis nula H_0^{III} se rechaza con el nivel de significancia α cuando:

$$f_3 > f_\alpha[(a - 1)(b - 1), ab(n - 1)]$$

Tabla A1-4 Análisis de varianza para los datos de la Tabla A1-3.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	f calculada	P
Efecto principal					
A	SCA = 2.8472	a-1= 2	$S_1^2 = 1.4236$	$f_1 = 7427.48$	0.0001
B	SCB = 1.0384	b-1= 1	$S_2^2 = 1.0384$	$f_2 = 5417.78$	0.0001
Interacción de 2 factores					
AB	SC(AB) = 0.0291	(a-1)(b-1)= 2	$S_3^2 = 0.0145$	$f_3 = 75.83$	0.0001
Error	SCE = 0.0012	ab(n-1)= 6	$S^2 = 0.0002$		
Total	SCT = 3.9158	abn-1= 11			

Conclusiones:

- 1) Se rechaza la hipótesis nula H_0^I de que todas las α_i son iguales a cero y se acepta la hipótesis alternativa H_1^I de que al menos una de las α_i es diferente de cero.

$$f_1 > f_{0.05}[5.14]$$

Con lo que se concluye que las distintas velocidades de secado resultan en diferentes diámetros de poro promedio.

- 2) Se rechaza la hipótesis nula H_0^{II} de que todas las β_j son iguales a cero y se acepta la hipótesis alternativa H_1^{II} de que al menos una de las β_j es diferente de cero.

$$f_2 > f_{0.05}[5.14]$$

Con lo que se concluye que las distintas temperaturas de calcinación resultan en diferentes diámetros de poro promedio.

- 3) Se rechaza la hipótesis nula H_0^{III} de que todas las $(\alpha\beta)_{ij}$ son iguales a cero y se acepta la hipótesis alternativa H_1^{III} de que al menos una de las $(\alpha\beta)_{ij}$ es diferente de cero.

$$f_3 > f_{0.05}[5.14]$$

Con lo que se concluye que sí existe interacción entre la velocidad de secado y la temperatura de calcinación que resulta en diferente diámetro de poro promedio, aunque la interacción es apenas insignificante.

ANEXO 2

Curva de calibración para el 4-clorofenol

Para determinar la concentración del 4-clorofenol durante la degradación fotocatalítica, se realizó la curva de calibración correspondiente. Las concentraciones preparadas del 4-clorofenol en solución acuosa se muestran en la Tabla A2-1. En la misma tabla se muestra la absorbancia correspondiente del 4-clorofenol, el cual es identificado por espectroscopia UV/vis a 280 nm. El espectro UV/vis para la curva de calibración del 4-clorofenol se muestra en la Figura A2-1.

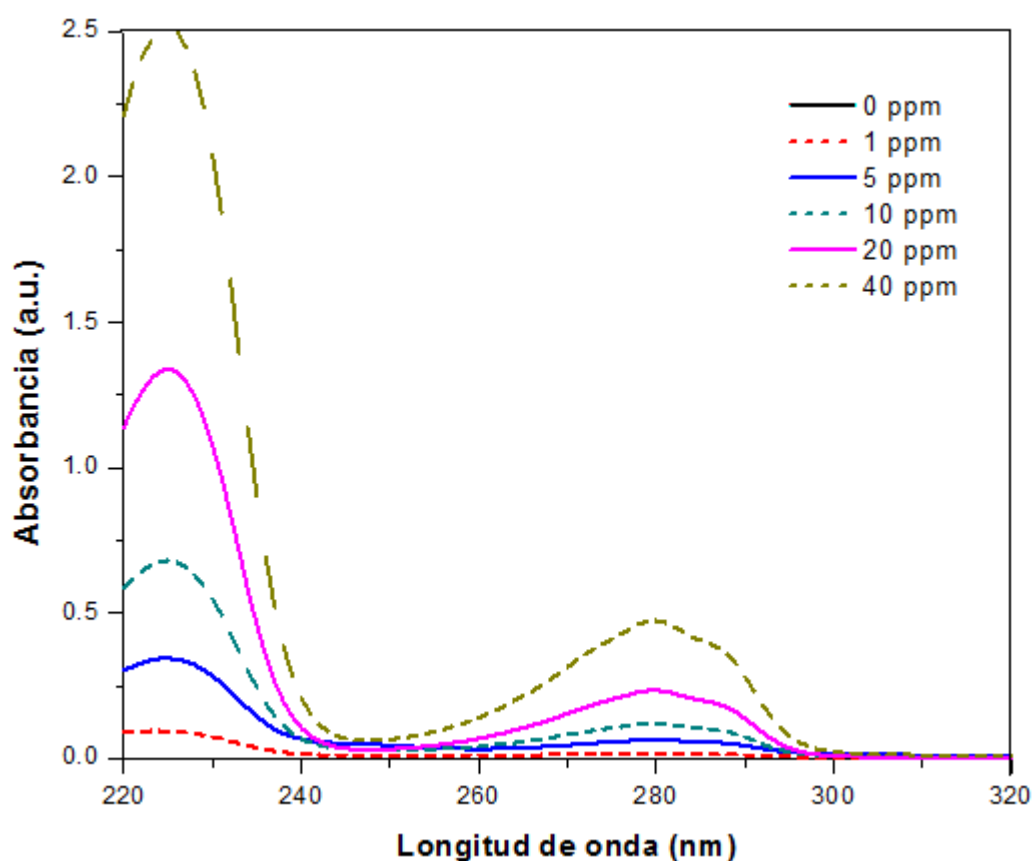
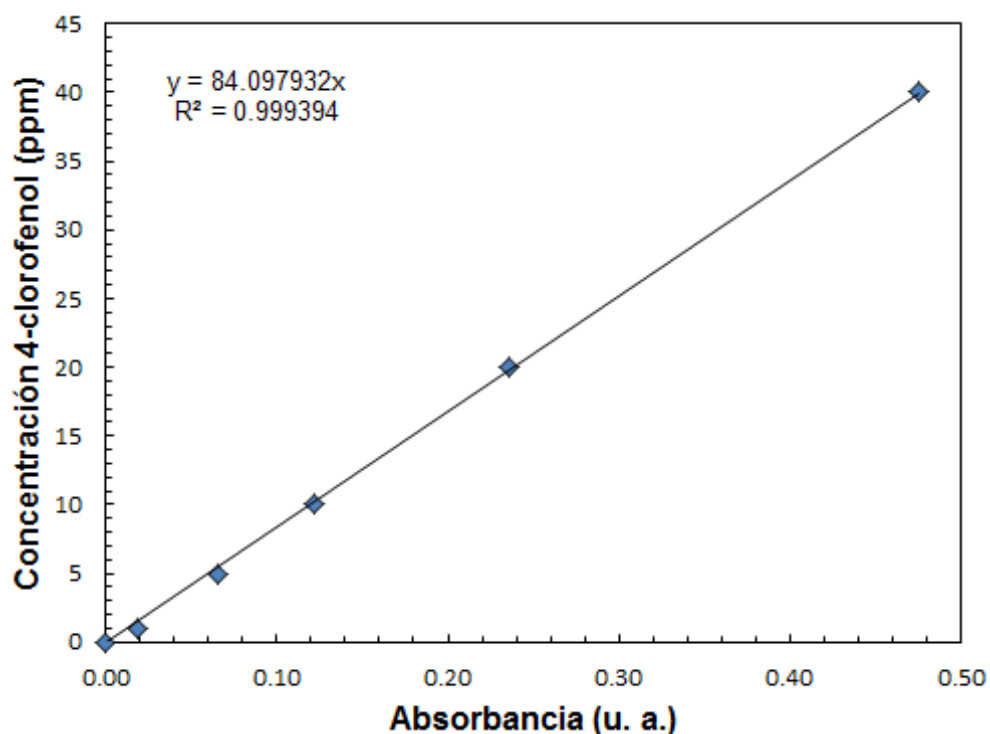


Figura A2-1 Espectro UV/vis de las soluciones de calibración del 4-clorofenol.

Tabla A2-1 Soluciones de calibración del 4-clorofenol.

Concentración 4-clorofenol (ppm)	Absorbancia (u. a.)
0	0.0000
1	0.0190
5	0.0656
10	0.1215
20	0.2358
40	0.4749

En la Figura A2-2 se muestra el ajuste lineal de los datos de la Tabla A2-1, esto con la finalidad de obtener una ecuación que relacione la absorbancia y la concentración del 4-clorofenol. Puede observar un buen ajuste lineal con un factor de correlación de $r = 0.9997$.

**Figura A2-2** Regresión lineal para los datos de calibración.

ANEXO 3

A3.1 Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

Para determinar las propiedades texturales, todas las muestras fueron caracterizadas por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) para el área superficial específica y para el tamaño promedio de poro mediante adsorción-desorción de N_2 por el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Los análisis se llevaron a cabo en el equipo Autosorb-1 de Quantachrome (Figura A3-1).



Figura A3-1 Equipo Autosorb-1 de Quantachrome.

El método utilizado en este trabajo es el más común para la medición de áreas superficiales y se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8°C) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie. Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular (Figura A3-2). Emmett [95] ha explicado claramente las etapas históricas del desarrollo del método Brunauer-Emmett-Teller [96].

Cabe aclarar que el área superficial medida de esta manera puede no ser la efectiva para la catálisis. Por ejemplo, sólo algunas partes de la superficie, esto es, los centros activos, pueden ser efectivos para una quimisorción de un reactante, mientras que el nitrógeno puede ser físicamente adsorbido en una extensión superficial mucho mayor.

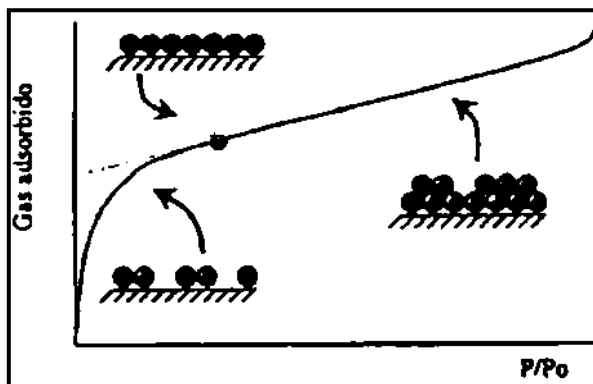


Figura A3-2 Formación de la monocapa seguida por la adsorción en multicapas.

Los datos obtenidos de porosidad son volúmenes de gas a diferentes presiones en la cámara de adsorción. Los volúmenes observados se corrigen a centímetros cúbicos a 0°C y 1 atm (temperatura y presión normales) y se grafican en función de la presión en milímetros, o en forma de la relación entre la presión y la presión de vapor a la temperatura de operación. Este tipo de gráficos se conocen como isotermas de adsorción. De las cuales se conocen 6 tipos importantes que se muestran en la Figura A3-3.

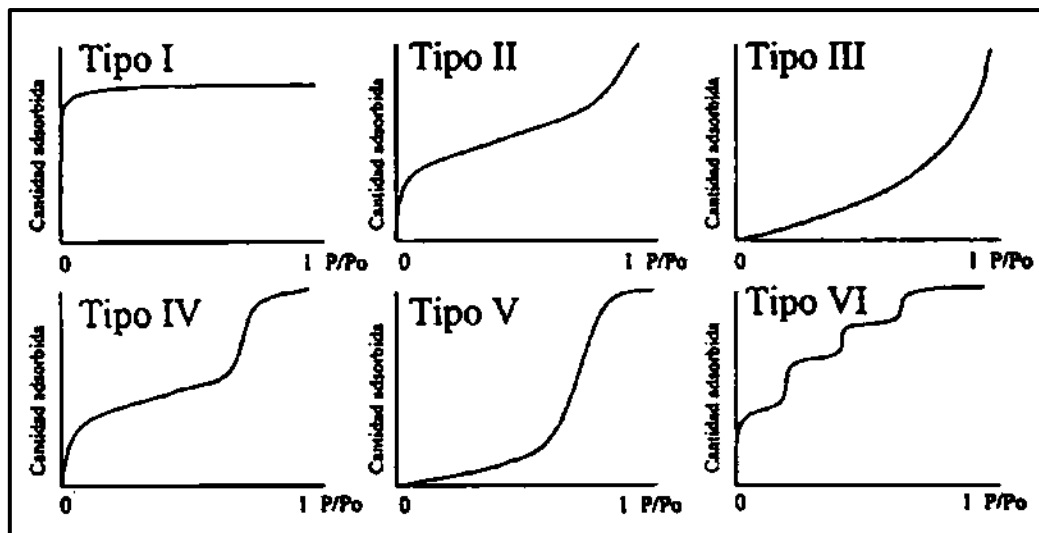


Figura A3-3 Isothermas de adsorción física.

La isoterma tipo I (isoterma de Langmuir) se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas baja. Característica de los sólidos microporosos.

La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos.

La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Materiales macroporosos.

La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.

La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico. Materiales mesoporosos.

La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. La adsorción es capa a capa.

Si se grafica el volumen adsorbido-desorbido contra la presión relativa, se pueden observar ciclos de histéresis característicos proporcionando información en la forma de los poros. La mayoría de las isothermas de materiales mesoporosos con ciclo de histéresis pueden ser agrupadas según la clasificación de la IUPAC (Figura A3-4). Las isothermas tipo H_1 , H_2 y H_3 fueron propuestas por primera vez por de Boer. La H_1 presenta un ciclo angosto, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí. En contraste, la tipo H_2 se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en una histéresis pronunciada. Las H_3 y H_4 no presentan una histéresis a presiones altas, por lo que a veces es difícil determinar la rama de desorción.

Cada una de estas isothermas está asociada con una, o varias, estructuras porosas, por ejemplo la isoterma H_1 es obtenida de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostas, como por ejemplo los materiales MCM-41 (poros cilíndricos abiertos y cerrados) o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes. La mayoría de los óxidos inorgánicos (sílica gel) producen la tipo H_2 , siendo la más común.

Los lazos tipo H_3 y H_4 se obtienen al trabajar con aglomerados de poros de placa paralelas (slit-shaped), como lo son las arcillas pilareadas. La tipo H_4 también es característica de los carbones activados, pero en este caso la distribución de tamaños de poros está en el rango de los microporos.

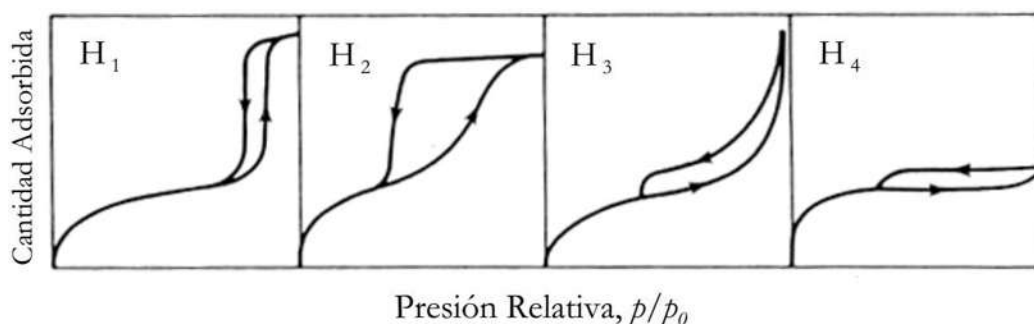


Figura A3-4 Clasificación de los distintos lazos de histéresis según la IUPAC.

En cuanto al cálculo de distribución de tamaño de poro, fue usado el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [97], este método asume que los poros son cilíndricos y que el radio del capilar es igual a la suma del radio de Kelvin y el espesor de la película adsorbida en las paredes del poro. Para determinar el espesor de la capa adsorbida, t , como función de P/P_0 , se usa una curva- t de referencia. También se asume que el espesor de la capa adsorbida dentro de los poros es el mismo que el de la capa adsorbida en la superficie plana y que todos los poros se llenan a una presión relativa de 1.0. Además se divide a los tamaños de poro en dos grupos, y por simplicidad se asume que todos los poros de cada grupo de capilares tienen un radio promedio r_p . En general, se considera que la diferencia de tamaño de poro promedio de un grupo a otro es de aproximadamente 0.5 nm. Los poros más grandes pueden contener hasta el 10% del total del volumen del condensado, pero su número es generalmente pequeño en comparación con el número de poros pequeños; de manera que no contribuyen de manera apreciable a la distribución de tamaño de poro.

A3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg (Ec. A3-1), que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X difractados coherentemente por un cristal (Figura A3-5).

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

Ec. A3-1

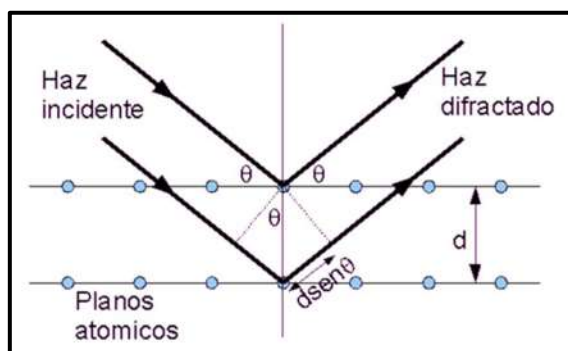


Figura A3-5 Rayos X difractados por un cristal.

El difractómetro es un aparato usado para determinar los ángulos a los cuales la difracción ocurre en una muestra, sus características se muestran en la Figura A3-6. Una muestra S, en forma de una placa se coloca de manera que la rotación se lleve a cabo en el eje O (este eje es perpendicular al plano). El haz de rayos-X monocromático es generado en el punto T, y las intensidades de los haces difractados son detectadas por un contador C. La muestra, la fuente de rayos-X y el contador son todos coplanares (se encuentran en el mismo plano).

El contador se encuentra en un dispositivo móvil, el cual también puede ser rotado alrededor del eje O; su posición angular en términos de 2θ se marca en una regla graduada. El contenedor y la muestra están mecánicamente acoplados, de tal manera que la rotación de la muestra en un ángulo θ está acompañada por una rotación del contador n de 2θ ; esto asegura que los ángulos incidentes y de reflexión se mantengan igual uno con respecto al otro.

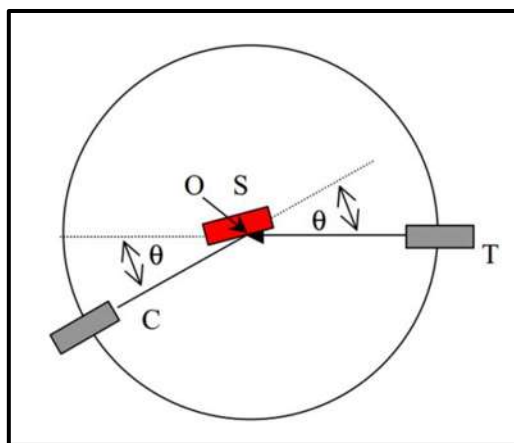


Figura A3-6 Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos X; T=fuente de rayos X, S=muestra, C=detector y O=eje de rotación.

Como el contador se mueve a una velocidad constante, un medidor gráfica automáticamente las intensidad de los rayos difractados (monitoreados por el contador) como una función de 2θ , siendo este el de ángulo de difracción, el cual se mide experimentalmente. Los picos de alta intensidad resultan cuando las condiciones de difracción de Bragg se satisfacen por un grupo de planos cristalográficos.

La difracción de rayos permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X.

Para el análisis de difracción de rayos X se utilizó un Difractómetro de rayos X BDiffraker D8 advance LinxEye (Figura A3-7) empleando un tubo de descarga con ánodo de cobre ($K\alpha_1 = 0.1540 \text{ \AA}$). Con detector unidimensional (LinxEye fast speed) con área activa de 14 mm x 16 mm y eficiencia >98%. Las mediciones se hicieron en el intervalo 2θ de 20 a 70 con un paso de $0.008^\circ/\text{seg}$.



Figura A3-7 Difractómetro de rayos X BDiffraker D8 advance LinxEye.

A3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope), es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser

examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de MEB's sólo requieren que estas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón (Figura A3-8). Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio.

En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1,000 a 30,000 voltios. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional, o muestras muy aislantes. Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas, y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra; puede haber por ejemplo, electrones rebotados como las bolas de billar. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "Chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más

común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.

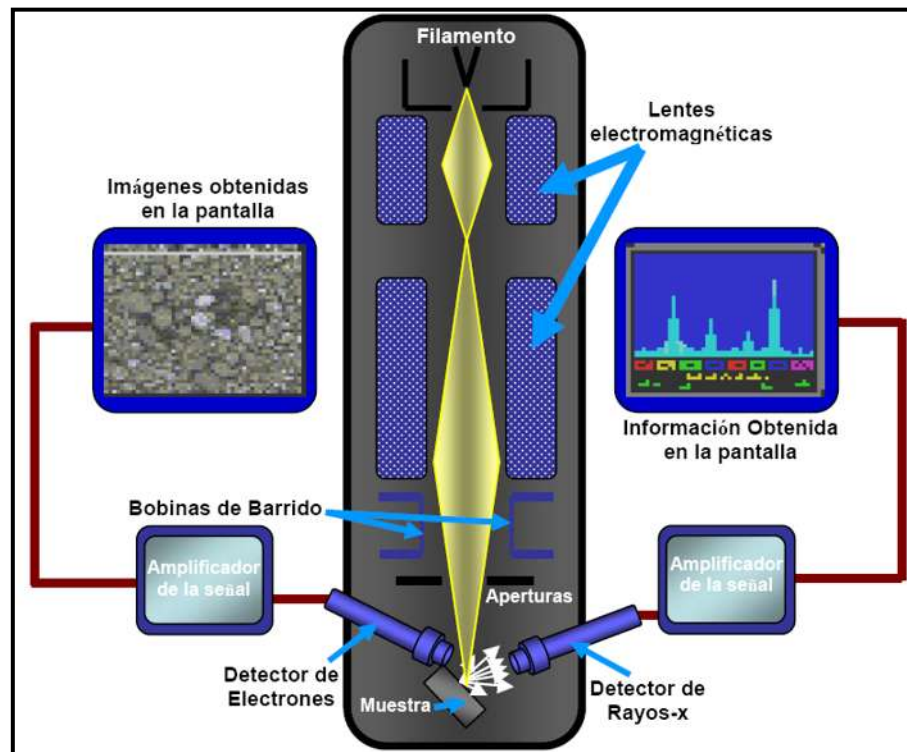


Figura A3-8 Funcionamiento del equipo de MEB.

La parte principal de un microscopio electrónico de barrido es la denominada columna de electrones la cual lleva alojados en su interior los siguientes elementos:

- Un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, por analogía con un sistema óptico.
- Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento.
- Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra.
- Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.

- Una salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente.

Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

La morfología de los materiales sintetizados fue determinada por un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6510LV. Cuenta con voltaje de aceleración de 1 a 30 kV, filamento de tungsteno, cuenta con detectores de electrones secundarios y retrodispersos, en modalidad de alto vacío; en modalidad de bajo vacío, cuenta con detector de electrones retrodispersos, resolución máxima de 5nm en modalidad de alto vacío y con electrones secundarios. Alcanza magnificaciones de 30x a 300,000x Acoplado a detector de rayos X, para hacer análisis químico por medio de Dispersión de Energía (EDS) marca OXFORD, con resolución de 137 eV. En la Figura A3-9 se muestra el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6510LV utilizado.



Figura A3-9 Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6510LV.

A3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

El MET proporciona información de los defectos, deformaciones, inclusiones y fases. La fuente de información de esta técnica radica en los electrones que atraviesan la muestra, ya sea como electrones transmitidos o como electrones difractados. El tipo de información que proporcionan los haces que atraviesan la muestra son imágenes de campo claro o imágenes de campo oscuro, así como espectros de interferencia y difracción. En la Figura A3-10 se muestra la imagen de un espectro de difracción del tipo Fraunhofer, producida por la lente objetiva.

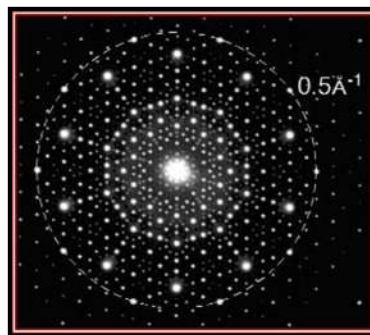


Figura A3-10 Espectro de difracción producida por la lente objetiva.

La imagen mostrada en la figura anterior surge de la interacción del haz electrónico con la muestra y los puntos son los haces de electrones que utiliza la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en el MET, la cual proporcionará información acerca de las características estructurales de la misma.

Cuando los electrones pasan a través de la lente objetiva, éstos se enfocan en el plano imagen por medio de una apertura de la lente objetiva, la cual deja pasar solo un haz de electrones, dos o N haces, según sea el caso. De esta manera se obtienen las imágenes. En la Figura A3-11 se muestra un esquema de la trayectoria de los electrones a través de las componentes del MET.

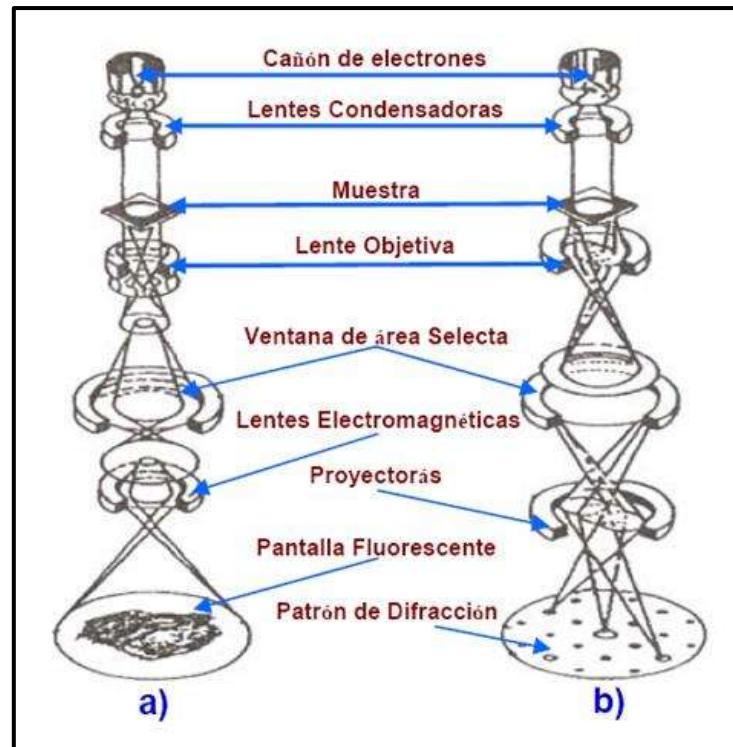


Figura A3-11 a) Imagen real obtenida en el plano imagen. b) Espectro de difracción interferencia obtenido en el plano focal.

Las imágenes que se forman en MET se forman por medio de los haces. Por ejemplo, si se deja pasar solo el haz transmitido a través de la apertura objetiva se tendrá una imagen de “campo claro”, y si se deja pasar un haz difractado por la apertura se obtendrá una imagen de “campo oscuro”.

Cuando el haz de electrones interacciona con una muestra cristalina, cada uno de los átomos que forman al material en estudio producen la dispersión de la onda. La Figura A3-12 muestra un ejemplo de la difracción tanto en la luz monocromática como en el haz de electrones.

Así se producirá interferencia constructiva entre las ondas secundarias. A este fenómeno se le conoce como *difracción de electrones*, y consiste en una serie de puntos luminosos. El más intenso de ellos y que por lo general se encuentra en el

centro del espectro se conoce como *haz transmitido* y los menos intensos que forman cierta simetría con el haz transmitido se denominan *haces difractados*.

Si los espectros están formados por puntos luminosos simétricos y bien definidos, se trata de un material en estudio con estructura monocristalina. Si los espectros están formados por anillos concéntricos, se trata de un material policristalino, siendo relacionados los diámetros de los anillos con los espacios interplanares del cristal.

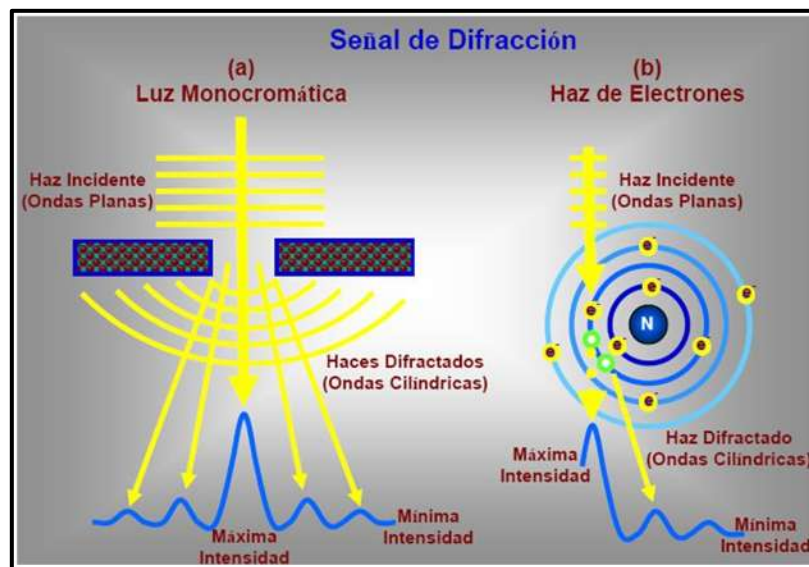


Figura A3-12 El fenómeno de difracción se lleva acabo de la misma forma que lo hace la luz monocromática. a) Difracción con luz monocromática; b) Difracción con haz de electrones.

En la Figura A3-13 se muestran las diferencias en forma y dimensiones de los patrones de difracción obtenidos de una muestra en estudio.

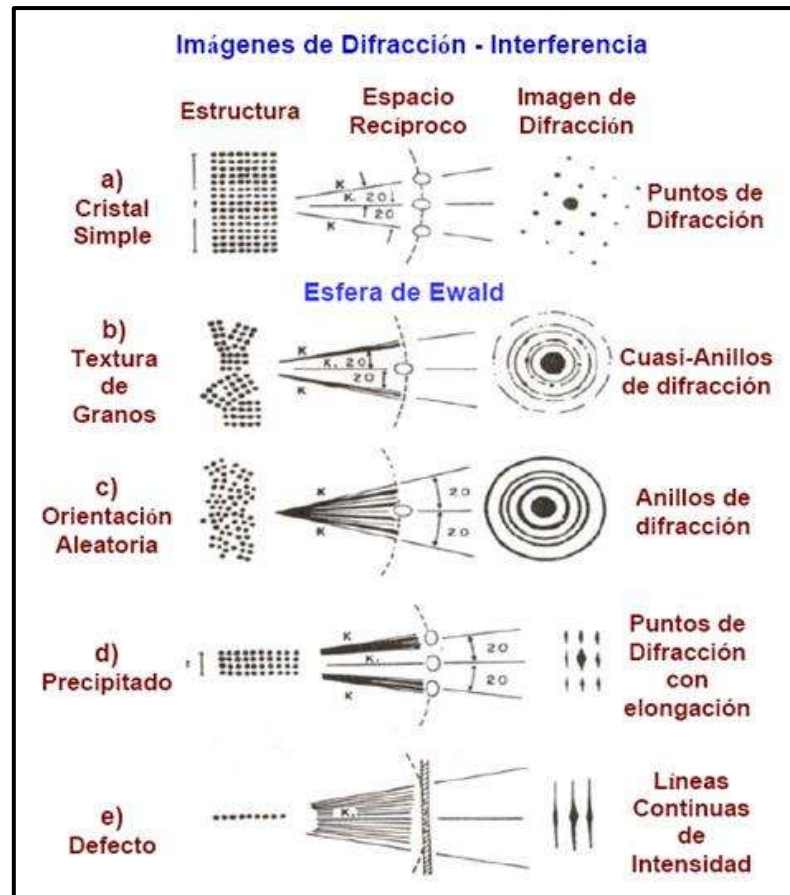


Figura A3-13 Diferencias en forma y dimensiones de los patrones de difracción obtenidos de una muestra en estudio.

Para los análisis por microscopía electrónica de transmisión se utilizó el equipo JEOL-2100 de 200 kV con filamento de LaB6 (Figura A3-14). El cual cuenta con una resolución de 0.23 nm punto a punto y 0.14 nm línea a línea. Alcanza magnificaciones de 2000 x a 1.5 M x, en modo normal, y de 50x a 6000x en modo de baja magnificación. La adquisición de las micrografías se lleva a cabo de manera digital a través de una Cámara CCD de Gatan, modelo SC200. Se tiene acoplado un detector de rayos X para análisis por Dispersión de Energía (EDS) marca NORAN. Está también equipado con dos detectores para STEM, de campo claro (BF-detector) y anular de campo oscuro (ADF-detector). Es posible también realizar difracción de electrones de área selecta.



Figura A3-14 Microscopio electrónico de transmisión JEOL-2100.

A3.5 Espectroscopia UV/vis

La absorción de radiación ultravioleta o visible provoca la excitación de los electrones de enlace. La espectroscopía UV es valiosa para la identificación de los grupos funcionales de una molécula, sin embargo presenta una gran limitación:

La energía usada (UV) para excitar los electrones también provoca cambios vibracionales y rotacionales.

Al solaparse los saltos electrónicos con los vibracionales y rotacionales la consecuencia es un espectro continuo con picos anchos en forma de campana y, por tanto, difícil de interpretar. A pesar de ello el espectro UV puede dar información de la presencia o ausencia de determinados grupos funcionales (cromóforos) en los compuestos orgánicos.

Para entender el uso cualitativo de la espectrofotometría UV es necesario referirnos someramente a la teoría del orbital molecular.

En los compuestos orgánicos se definen tres “tipos” básicos de electrones. Los que están involucrados en orbitales moleculares σ (sigma) (enlaces sencillos C-C), en orbitales moleculares π (pi) (enlace doble C=C) y los electrones no compartidos.

Los niveles energéticos de estos orbitales moleculares no son idénticos y cuando irradiamos la muestra con luz UV se producen tránsitos electrónicos desde niveles de menor energía hasta niveles de mayor energía. En general la distribución energética de los orbitales moleculares es como la indicada en la Figura A3-15.

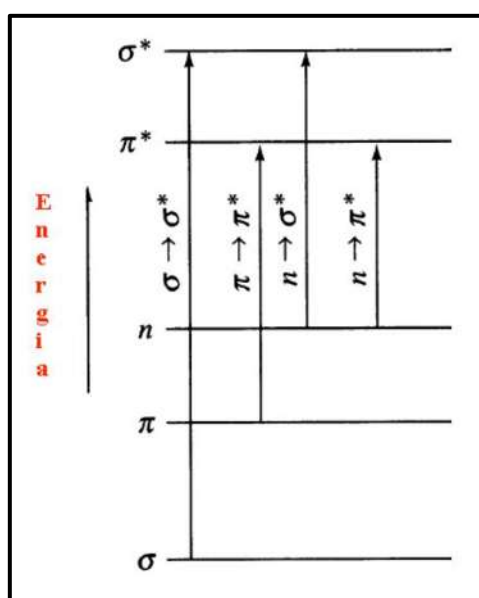


Figura A3-15 Distribución energética de los orbitales moleculares.

La espectrometría ultravioleta implica la espectroscopia de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible. Utiliza la luz en los rangos visible y adyacentes (el ultravioleta (UV) cercano y el infrarrojo (IR) cercano).

En esta región del espectro electromagnético, las moléculas se someten a transiciones electrónicas.

La espectrometría UV/Vis se utiliza habitualmente en la determinación cuantitativa de soluciones de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos muy conjugados.

Las soluciones de iones metálicos de transición pueden ser coloreadas (es decir, absorben la luz visible) debido a que los electrones en los átomos de metal se pueden excitar desde un estado electrónico a otro. El color de las soluciones de iones metálicos se ve muy afectado por la presencia de otras especies, como algunos aniones o ligandos. Por ejemplo, el color de una solución diluida de sulfato de cobre es muy azul; agregando amoníaco se intensifica el color y cambia la longitud de onda de absorción máxima.

La ley de Beer-Lambert establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de la solución (Ec. A3-2). Por tanto, la espectrometría UV puede usarse para determinar la concentración de una solución. Es necesario saber con qué rapidez cambia la absorbancia con la concentración. Esto puede ser obtenido a partir de una curva de calibración.

$$A = -\log(I/I_0) = \varepsilon * c * l \quad \text{Ec. A3-2}$$

Donde A es la absorbancia medida, I_0 es la intensidad de la luz incidente a una determinada longitud de onda, I es la intensidad de transmisión, L la longitud de ruta a través de la muestra, y c la concentración de las especies absorbentes. Para cada especie y longitud de onda, ε es una constante conocida como absortividad molar o coeficiente de extinción. Esta constante es una propiedad fundamental molecular en un solvente dado, a una temperatura y presión particular.

La ley de Beer-Lambert es útil para la caracterización de muchos compuestos, pero no sirve como relación universal para la concentración y absorción de todas las sustancias. En moléculas complejas de gran tamaño, como los tintes orgánicos (Xylenol

Naranja o Rojo Neutro, por ejemplo), a veces se encuentra una relación polinómica de segundo orden entre la absorción y la concentración.

En la Figura A3-16 se muestran las partes básicas de un espectrofotómetro las cuales son: una fuente de luz (a menudo una bombilla incandescente para las longitudes de onda visibles, o una lámpara de arco de deuterio en el ultravioleta), un soporte para la muestra, una rejilla de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz, y un detector. El detector suele ser un fotodiodo. Los fotodiodos se usan con monocromadores, que filtran la luz de modo que una sola longitud de onda alcanza el detector. Las rejillas de difracción se utilizan con CCDs, que recogen la luz de diferentes longitudes de onda en píxeles.

Las muestras para espectrofotometría UV-Vis suelen ser líquidas, aunque la absorbancia de los gases e incluso de los sólidos también puede medirse.

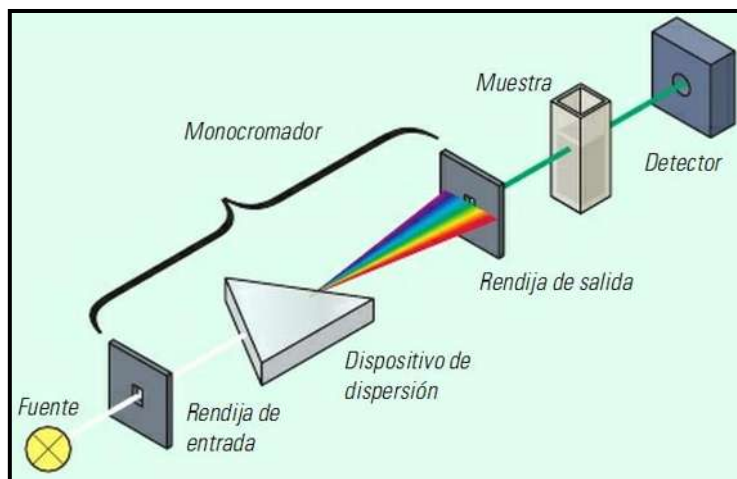


Figura A3-16 Espectrofotómetro convencional.

Un espectro ultravioleta-visible es esencialmente un gráfico de absorbancia de luz frente a una longitud de onda en el rango del ultravioleta o la luz visible. Este espectro puede ser producido directamente con los espectrofotómetros más sofisticados, o bien pueden registrarse los datos de una sola longitud de onda con los instrumentos más simples.

Para la reacción de fotodegradación del 4-clorofenol se utilizó el espectrofotómetro UV/vis Lambda 25 de Perkin Elmer (Figura A3-17) en el rango 200 a 400 nm donde esta molécula de interés presenta señal a los 280 nm.



Figura A3-17 Espectrofotómetro UV/vis Lambda 25 de Perkin Elmer.