

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE
INGENIERÍA QUÍMICA



DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

***MONOLITOS DE TiO_2-SiO_2 : INFLUENCIA DEL MÉTODO
DE INCORPORACIÓN Y DE LA CONCENTRACIÓN DE Ti
EN SUS PROPIEDADES MORFOLÓGICAS,
ESTRUCTURALES Y FOTOCATALÍTICAS***

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA: MANUEL ROBLES MELGAREJO

**ASESORES: DR. JAIME ESPINO VALENCIA
DRA. REYNA NATIVIDAD RANGEL**

MORELIA MICH., AGOSTO DE 2021

ÍNDICE

Resumen.....	i
Abstract.....	ii
Lista de figuras.....	iii
Lista de tablas.....	vi

CAPITULO I (GENERALIDADES)

1.1. Introducción.....	01
1.2. Antecedentes.....	03
1.3. Planteamiento del problema.....	09
1.4. Justificación.....	10
1.5. Hipótesis.....	11
1.6. Objetivo general.....	12
1.6.1 Objetivos particulares.....	12

CAPITULO II (MARCO TEÓRICO)

2.1. Características y propiedades del dióxido de silicio (SiO ₂).....	13
2.2. Características y propiedades del dióxido de titanio (TiO ₂).....	15
2.2.1. Características de la fase activa de dióxido de titanio.....	16
2.3. Materiales mesoporosos.....	18
2.4. Métodos de síntesis.....	20
2.4.1. Proceso sol-gel.....	20
2.4.2. Método EISA (Evaporation Induced Self Assembly).....	23
2.5. Fotocatálisis y efecto fotocatalítico.....	25
2.5.1. Semiconductores y teoría de bandas.....	25
2.5.2. Fundamentos de los procesos fotocatalíticos.....	29

2.5.3. Fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio (TiO ₂).....	31
--	----

CAPITULO III (METODOLOGÍA)

3.1. Incorporación del precursor de Ti al monolito de SiO ₂ por aspersion.....	35
3.1.1. Síntesis de los monolitos de SiO ₂	35
3.1.2. Preparación e incorporación de la solución de Ti.....	37
3.2. Incorporación del precursor de Ti de manera <i>in-situ</i> durante la síntesis del sol de Si.....	39
3.3. Tratamientos térmicos.....	40
3.4. Caracterización de los materiales.....	41
3.5. Actividad fotocatalítica.....	42
3.5.1. Análisis químico.....	43

CAPITULO IV (RESULTADOS Y DISCUSIÓN)

4.1. Influencia del método de incorporación del precursor de Ti.....	45
4.1.1. Síntesis de los monolitos de SiO ₂	45
4.1.2. Caracterización de los monolitos de SiO ₂	47
4.1.3. Adición del precursor de Ti al monolito de SiO ₂ por aspersion.....	52
4.1.4. Caracterización de los materiales obtenidos por aspersion.....	53
4.1.5. Adición <i>in-situ</i> del precursor de Ti durante la síntesis del sol de Si.....	56
4.1.6. Caracterización de los materiales <i>in-situ</i>	57
4.2. Actividad fotocatalítica de los materiales	67
4.2.1. Fotólisis y adsorción.....	68

4.2.2. Comportamiento de los óxidos de Si y de Ti.....	69
4.2.3. Influencia del método de incorporación del precursor de Ti en la actividad fotocatalítica.....	71
4.3. Influencia de la concentración del precursor de Ti.....	73
4.3.1. Efecto de la concentración de Ti en las propiedades morfológicas y estructurales.....	74
4.3.2. Efecto de la concentración de Ti en la actividad fotocatalítica.....	78
4.4. Análisis de la cinética de reacción por cromatografía de líquidos.....	80
4.5. Desactivación de los materiales TiO ₂ -SiO ₂	91
V. CONCLUSIONES	93
VI. REFERENCIAS	94
ANEXO 1. Técnicas de caracterización	103
A1.1. Difracción de rayos X.....	103
A1.2. Microscopía electrónica.....	104
A1.2.1. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	105
A1.2.2. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).....	106
A1.3. Determinación del Área Superficial y Distribución de tamaño de poro.....	108
A1.4. Espectroscopia UV-Vis.....	110
ANEXO 2. Mecanismo de degradación del 4-clorofenol	113
ANEXO 3. Determinación de ácidos carboxílicos y compuestos aromáticos	115
ANEXO 4. Cálculo de las constantes de velocidad	126

RESUMEN

Materiales mesoporosos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ en forma de monolitos fueron sintetizados mediante el método EISA (Evaporation Induced Self Assembly), por sus siglas en inglés, y probados en la degradación fotocatalítica de la molécula de 4-clorofenol. La forma de adicionar el precursor de titanio (Ti) y las condiciones de tratamiento térmico fueron parámetros clave en las propiedades físicas, morfológicas, estructurales y fotocatalíticas. Por aspersion de la solución de Ti sobre el monolito de SiO_2 se obtuvieron materiales con aproximadamente 7% en peso de Ti. Los resultados de la actividad fotocatalítica medida por espectroscopia UV-Vis mostraron una remoción cercana al 70% en 150 minutos de reacción. De manera in-situ también fue adicionado el precursor de Ti con un porcentaje en peso de 14%, obteniéndose monolitos opacos con estructuras cristalinas de anatasa y rutilo después del tratamiento térmico, cuando se añadió directamente durante la síntesis del sol de Si. Bajo otro enfoque, añadiendo el precursor como un sol de Ti al sol de Si, se produjeron materiales transparentes con estructuras amorfas. Estos últimos mostraron mayor remoción de especies orgánicas (hasta 100%) en 150 minutos de reacción.

La concentración del precursor de Ti fue otra variable de estudio, este fue adicionado de manera *in-situ*, en forma de sol, utilizando composiciones de 7%, 10%, 14%, 16%, 18% y 20% en peso. Los resultados de la caracterización y evaluación fotocatalítica mostraron una clara influencia en las propiedades morfológicas y fotocatalíticas, siendo más activo aquellos que contiene 14% en peso de Ti, los cuales removieron el 100% de las especies en 150 minutos de reacción. El proceso de degradación utilizando los materiales con 14% en peso de Ti fueron analizados por cromatografía de líquidos, observándose una disminución significativa en la concentración inicial en los primeros 10 minutos de reacción, además se observó la formación de compuestos intermedios y su mineralización parcial.

Palabras clave: Monolitos; degradación fotocatalítica; 4-clorofenol; mineralización; nuevos fotocatalizadores.

ABSTRACT

Mesoporous materials shaped-like $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ monoliths were synthesized by the EISA method (Evaporation Induced Self Assembly), and tested on the photocatalytic degradation of the 4-chlorophenol molecule. The way to add the titanium (Ti) precursor and the heat treatment conditions were key parameters in the physical, morphological, structural and photocatalytic properties. By spraying the Ti solution onto the SiO_2 monolith, materials with approximately 7% by weight of Ti were obtained. The results of the photocatalytic activity measured by UV-Vis spectroscopy showed a removal close to 70% in 150 minutes of reaction. In-situ, the Ti precursor was also added with a weight percentage of 14%, obtaining opaque monoliths with crystalline structures of anatase and rutile after heat treatment, when it was added directly during the synthesis of the Si sol. Under another approach, adding the precursor as a Ti sol to the Si sol, transparent materials with amorphous structures were produced. The latter showed greater removal of organic species (up to 100%) in 150 minutes of reaction.

The concentration of the Ti precursor was another study variable, it was added in-situ, in the form of sol, using compositions of 7%, 10%, 14%, 16%, 18% and 20% by weight. The results of the characterization and photocatalytic evaluation showed a clear influence on the morphological and photocatalytic properties, being more active those that contain 14% by weight of Ti, which removed 100% of the species in 150 minutes of reaction. The degradation process using the materials with 14% by weight of Ti were analyzed by liquid chromatography, observing a significant decrease in the initial concentration of the 4-chlorophenol in the first 10 minutes of reaction, in addition the formation of intermediate compounds and their partial mineralization were observed.

Keywords: monoliths; photocatalytic degradation; 4-chlorophenol; mineralization; novel photocatalysts.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Esquema de un material que funciona como soporte.

Figura 2.1. Arreglo del dióxido de silicio (SiO_2).

Figura 2.2. a) SiO_2 en fases cristalina y b) en estado amorfo, representación bidimensional de esta fase.

Figura 2.3. Diferentes fases del SiO_2 .

Figura 2.4. Estructuras del rutilo y anatasa.

Figura 2.5. Estructuras mesoporosas: A) Amorfos, B) Nanocristales.

Figura 2.6. Procedimiento general para sintetizar materiales de óxidos metálicos porosos.

Figura 2.7. Auto-ensamblaje de óxidos metálicos mesoporosos con estructuras de poro hexagonal.

Figura 2.8. Teoría de bandas: esquema de la formación de bandas debido al solapamiento de orbitales.

Figura 2.9. Banda prohibida (E_g) de materiales conductores, semiconductores y aislantes.

Figura 2.10. Valores de E_g para varios semiconductores y de algunos pares redox.

Figura 2.11. Proceso de destoxificación solar por vía fotocatalítica. Representación esquemática de una partícula del catalizador.

Figura 3.1. a) Etapa de gelación, b) Cámara de secado.

Figura 3.2. Mecanismo de aspersión de la solución de Ti sobre los monolitos de SiO_2 .

Figura 3.3. Preparación del sol de Si.

Figura 3.4. Etapas de calentamiento durante el tratamiento térmico.

Figura 3.5. Sistema de reacción para medir el efecto fotocatalítico.

Figura 4.1. Monolitos de SiO_2 : a) PPS, b) SCS, c) SCSII y d) SCSIII

Figura 4.2. Materiales fracturados durante el proceso de secado.

Figura 4.3. Materiales de Si tratados térmicamente a 500°C .

Figura 4.4. Materiales de Si tratados térmicamente a 600°C .

Figura 4.5. Isotermas de adsorción-desorción para los materiales de SiO₂ preparados con diferente solución de hidrólisis.

Figura 4.6. Distribución de tamaño de poro de los materiales de SiO₂ preparados con diferente solución de hidrólisis.

Figura 4.7. Patrones de difracción para los materiales PPS y SCS.

Figura 4.8. Micrografía y análisis EDS del material PPS.

Figura 4.9. Patrones de Difracción del material obtenido por aspersion y de los materiales SiO₂ y TiO₂.

Figura 4.10. Imágenes de MEB del material obtenido por aspersion a diferentes magnificaciones.

Figura 4.11. Resultados del Mapeo para el material obtenido por aspersion: a) General, b) Titanio, c) Silicio y d) Oxígeno.

Figura 4.12. Monolitos de TiO₂-SiO₂ obtenidos de forma in-situ: a) Adición directa del precursor de Ti, b) Adición del precursor de Ti como un sol.

Figura 4.13. Diagramas TGA: •••• Adición directa del precursor de Ti, — Adición del precursor de Ti como un sol.

Figura 4.14. Diagramas DSC: — Adición directa del precursor de Ti, •••• Adición del precursor de Ti como un sol.

Figura 4.15. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ y distribución de tamaño de poro para los materiales con adición directa de el precursor de Ti: -▲- tratados sin flujo de aire, -●- tratados con flujo de aire.

Figura 4.16. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ y distribución de tamaño de poro para los materiales con adición del precursor de Ti como un sol: -▲- tratados sin flujo de aire, -●- tratados con flujo de aire.

Figura 4.17. Patrones de difracción de los materiales tratados térmicamente con flujo de aire: — adición directa de precursor de Ti, — adición del precursor de Ti como un sol.

Figura 4.18. Imágenes de MEB A 5000x y 20000x: (a y b) adición directa del precursor de Ti, (c y d) adición del precursor de Ti como un sol.

Figura 4.19. Imágenes de MET para los materiales TSIN.

Figura 4.20. Imágenes de MET de alta resolución para los materiales obtenidos por adición del precursor de Ti como un sol TSINS.

Figura 4.21. Efecto de fotólisis y adsorción de los materiales.

Figura 4.22. Actividad fotocatalítica de los materiales SiO₂ y TiO₂

Figura 4.23. Actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos por aspersión.

Figura 4.24. Actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos de forma in-situ con variación en la forma de adición del precursor de Ti sobre el sol de Si, tratados térmicamente con o sin flujo de aire.

Figura 4.25. Patrones DRX de los materiales con diferente concentración de Ti.

Figura 4.26. Imágenes de MEB de los materiales con diferente concentración de Ti.

Figura 4.27. Actividad fotocatalítica de los materiales preparados con diferente concentración de Ti.

Figura 4.28. Actividad fotocatalítica de los monolitos con 14% en peso de Ti analizados por UHPLC.

Figura 4.29. Distribución de productos obtenidos de la oxidación del 4-clorofenol usando monolitos preparados con adición directa del precursor de Ti.

Figura 4.30. Distribución de productos obtenidos de la oxidación del 4-clorofenol usando monolitos preparados con adición directa del precursor de Ti, Tratados térmicamente con flujo de aire.

Figura 4.31. Distribución de productos obtenidos de la oxidación del 4-clorofenol, usando monolitos preparados con adición del sol de Ti al sol de Si.

Figura 4.32. Distribución de productos obtenidos de la oxidación del 4-clorofenol, usando monolitos preparados con adición del sol de Ti al sol de Si, tratados térmicamente con flujo de aire.

Figura 4.33. Velocidad de mineralización de las especies orgánicas.

Figura 4.34. Carbono Orgánico Total remanente.

Figura 4.35. Actividad fotocatalítica del material con 14% en peso de Ti sometido a cuatro ciclos de reacción.

Figura A1.1. Difracción de rayos X por los planos de átomos.

Figura A4.1. Regresión lineal (modelo Langmuir-Hinshelwood) para la muestra TSIN.

Figura A4.2. Regresión lineal (modelo Langmuir-Hinshelwood) para la muestra TSINS.

Figura A4.3. Regresión lineal (modelo Langmuir-Hinshelwood) para la muestra TSINF/A.

Figura A4.4. Regresión lineal (modelo Langmuir-Hinshelwood) para la muestra TSINSF/A.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Monolitos de SiO₂ preparados con diferente solución de hidrólisis.

Tabla 2. Monolitos de SiO₂ preparados con diferente solución de hidrólisis, tratados térmicamente a 600°C sin flujo de aire.

Tabla 3. Monolitos de SiO₂, preparados con diferente solución de hidrólisis, tratados térmicamente a 600°C con flujo de aire.

Tabla 4. Porcentaje de peso ganado para los monolitos de SiO₂ impregnados con el precursor de Ti.

Tabla 5. Materiales con adición directa del precursor de Ti precursor, tratados térmicamente a 600 °C con flujo o sin flujo de aire.

Tabla 6. Materiales con adición del precursor de Ti como un sol, tratados térmicamente a 600°C con flujo o sin de aire.

Tabla 7. Área superficial y distribución de tamaño de poro de los materiales con diferente concentración de Ti.

Tabla 8. Carbono Orgánico Total y porcentaje de mineralización.

Tabla 9. Resultados de la cinética de degradación.

Tabla A3.1. Estándares empleados en la preparación de las curvas de calibración.

Tabla A3.2. Curvas de calibración para ácido oxálico, ácido fórmico y ácido acético.

Tabla A3.3. Curvas de calibración para ácido maleico, ácido succínico y ácido fumárico.

Tabla A3.4. Curvas de calibración para ácido malónico e hidroquinona.

Tabla A3.5. Contenido de ácidos carboxílicos.

Tabla A3.6. Curvas de calibración para p-benzoquinona y fenol.

Tabla A3.7. Curvas de calibración para 4-clorocatecol y 4-clorofenol.

Tabla A3.8. Contenido de fenol, p-benzoquinona, 4-clorocatecol y 4-clorofenol.

CAPITULO I (GENERALIDADES)

1.1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día, uno de los grandes problemas que aqueja a las grandes masas sociales, es el caso del cuidado, protección y conservación de los recursos naturales. El agua es uno de dichos recursos, catalogado como un bien preciado y escaso para la humanidad. Su importancia ha conducido a establecer criterios cada vez más estrictos para su tratamiento y depuración, sobre todo cuando dicho recurso ha formado parte de un proceso y se ha involucrado con altas concentraciones de contaminantes como pesticidas, metales pesados, colorantes, entre otros.

Con la finalidad de hacer frente a dicho problema, se han desarrollado tecnologías que permitan el tratamiento de efluentes y puedan ser reutilizados al menos en procesos donde no se requiera alta pureza del mismo. Tal es el caso de los procesos de oxidación fotocatalítica, los cuales utilizan materiales que tienen la capacidad de activarse e interactuar con moléculas cuando incide sobre ellos cierta cantidad de energía con una longitud de onda cercana a la región UV-Vis. Uno de estos materiales es el dióxido de titanio (TiO_2), el cual es por excelencia el mejor sistema para aplicaciones fotocatalíticas, que en conjunto con otro sistema como el óxido de silicio (SiO_2) se ha sido posible incrementar su eficiencia en la remoción de algún contaminante en particular. Estos materiales han sido modificados con el paso del tiempo gracias al avance de la ciencia y la tecnología, dando lugar a nuevos sistemas con características fisicoquímicas y estructurales que dependen de las condiciones y forma de preparación.

En la actualidad, es común encontrar sistemas catalizados por sólidos, estos se emplean normalmente en forma de partículas, polvos finos o recubrimientos, tal es el caso del TiO_2 , mezclas de óxidos y materiales de TiO_2 dopado con algún metal. Sin embargo, una de las grandes dificultades de dichos materiales, es su

recuperación después del proceso de reacción. Por ejemplo, los polvos cuando se mezclan con el efluente tratado, resulta complicado en ocasiones su separación de la fase acuosa, haciéndose necesario un sistema adicional que permita la recuperación del mismo. Mientras que, en el caso de los recubrimientos, estos solo exponen actividad en la superficie y pueden presentar segregación de fases, lo cual también suele ser un problema, sobre todo en catálisis. Algunos de estos sistemas han sido utilizados para la degradación de moléculas orgánicas presentes en las corrientes de agua residual, tal es el caso del 4-clorofenol, este es uno de los contaminantes más comunes y difíciles de remover, debido a la resistencia que ofrece a perder el átomo de cloro presente en su estructura.

En la actualidad siguen los esfuerzos para mejorar las propiedades catalíticas de los materiales con TiO_2 (Fern y Cazorla, 2018; Joon y col. 2018; Regalado-rama y col. 2018), con el objetivo siempre de cumplir con los estándares o requerimientos de cualquier proceso de transformación.

Con base en lo anterior y con la finalidad de contribuir en el desarrollo, mejoramiento y aplicación de materiales para la remoción de contaminantes en las corrientes de agua residual, este trabajo de tesis se centra en mostrar los resultados de la síntesis de materiales mesoporosos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ en forma de monolitos utilizando el método EISA. La forma de adición del precursor de Ti, las condiciones de tratamiento térmico y la concentración de Ti fueron variables clave en las propiedades fisicoquímicas, morfológicas, estructurales y fotocatalíticas de los materiales obtenidos.

1.2. ANTECEDENTES

Desde hace algunos años, se han sintetizado materiales porosos que sirven como soporte para la adición de fases activas y su posterior aplicación en catálisis heterogénea y fotocatalisis (Figura 1.1). Dichos materiales son de gran importancia para la industria, están presentes en diversos procesos como adsorbentes, soportes para catalizadores, tamices moleculares, membranas de filtración, aerogeles, espumas, etc. Su elevado volumen de porosidad y el área superficial específica que ofrecen, son algunas de las características que los hacen interesantes (Ishizaki y col. 1998). Es el caso del óxido de silicio (SiO_2 , sílice), el cual se caracteriza por ser muy estable, exponer alta área específica y poseer excelentes propiedades mecánicas. Sin embargo, suele ser inerte para algunas reacciones, lo que limita su aplicación como catalizador (Retuert y col. 2003).

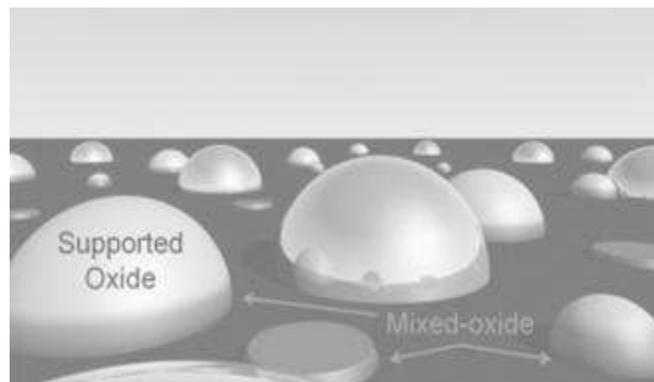


Figura 1.1. Esquema de un material que funciona como soporte.

Por otra parte, el óxido de titanio (TiO_2) ha sido estudiado en numerosas aplicaciones (Lu Ren y col. 2014; Bessergenev y col. 2015; Evangelia Ioannidou y col. 2017). Como catalizador ha mostrado un excelente desempeño fotocatalítico con óptimos rendimientos, observándose que las propiedades que influyen su actividad están relacionadas con el área específica, tamaño de cristal y estructura cristalina. Sin embargo, una desventaja de este material, es que no es estable térmicamente y su área específica es relativamente baja ($30\text{-}50 \text{ m}^2/\text{g}$), la cual

disminuye considerablemente cuando dicho material es sometido a altas temperaturas, debido a la transformación de las fases y crecimiento del cristal, (Galeano y col. 2013). Por lo general, la actividad fotocatalítica de la titania amorfa es despreciable; la anatasa es la forma alotrópica más activa entre las diferentes formas disponibles (Li y col. 2005).

Se ha observado que la adición de óxidos como CeO_2 , CuO y SiO_2 en la estructura del TiO_2 , puede mejorar su estabilidad térmica y su fotoactividad, (Watanabe y col. 2009). De esta forma, se han desarrollado sistemas en forma de óxidos mixtos, tal es el caso de los materiales combinados de sílice-titania en diferentes formas: partículas esféricas, películas delgadas, fibras y materiales porosos, (Elia y col. 2011). Algunos trabajos se describen en este apartado.

Pabón y col. (2013) prepararon óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ por el método sol-gel combinado con tratamiento hidrotérmico (TH), utilizando como precursores tetraetilortosilicato y tetraisopropóxido de titanio como fuente de silicio y titanio respectivamente, encontrando materiales con alta área específica, en el intervalo de $190\text{-}805\text{ m}^2/\text{g}$ y diámetro promedio de poro de $4,065\text{ nm}$, además observaron la presencia de la fase anatasa deseable en reacciones fotocatalíticas. En su trabajo Pabón y colaboradores hablan de una fuerte interacción entre la sílice y la titania en los óxidos mixtos mostrando un enlace Si-O-Ti.

Por otra parte, Castro y col. (2014) prepararon recubrimientos mesoporosos en capas de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ por el método sol-gel combinado con el método EISA para su aplicación como membranas en pilas de intercambio protónico. Ellos estudiaron la influencia de la temperatura y el tiempo de sinterización en la variación del índice de refracción y del espesor del recubrimiento. De acuerdo a los autores, estos parámetros son clave para obtener recubrimientos con elevada porosidad, condiciones necesarias para obtener elevadas conductividades protónicas.

Guoqing y col. (2015) sintetizaron compuestos en forma de aerogeles de sílice-titanio por depósito químico (quimisorción de alcóxidos de titanio parcialmente hidrolizados en solución sobre superficies de nanopartículas de sílice). Los autores concluyen que su elevada actividad fotocatalítica depende de los ciclos de depósito y del tratamiento térmico. La combinación del tamaño de partícula, la alta área superficial y la cristalinidad mejorada después del tratamiento térmico a 600°C, contribuye a la excelente propiedad catalítica de los materiales de sílice-titanio.

En el mismo ámbito, Shumaila y col. (2015), han preparado nanomateriales mesoporosos de sílice-titanio por el método sol-gel para su aplicación en sensores de pH, utilizando moléculas indicadoras, obteniendo matrices con morfología regular y poros alargados, con área superficial alrededor de 400 m²/g, tamaño y volumen de poro de 3.3 nm y 0.33 cm³/g, respectivamente. Xin Zhang y col. (2005) también han sintetizado materiales mesoporosos a partir de una mezcla de óxidos de sílice-titanio haciendo una variación al método tradicional sol-gel, controlando el proceso de hidrólisis y condensación mediante un cambio de pH de la solución ácida usando Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como agente director-estructura.

Rodríguez-Avendaño y col. (2012), estudiaron la hidrogenación selectiva de citral sobre una serie de catalizadores de platino soportados en óxidos mixtos de SiO₂-TiO₂ con el objetivo de incrementar la selectividad hacia el alcohol insaturado (citronelol), analizando el efecto de la adición de diferentes composiciones de TiO₂ en la matriz de SiO₂.

Por otra parte, varios trabajos han reportado la síntesis de materiales macro y mesoporosos en forma de película y su aplicación en fotocatalisis. Tal es el caso de Fuertes y col. (2006) que sintetizaron películas delgadas de TiO₂ a partir de un precursor molecular y un polímero con grupos etóxido formando fases

mesoestructuradas con orden local, mostrando, que un film mesoporoso puede ser depositado sobre uno macroporoso, conservando su estructura. La capa macroporosa de TiO_2 puede extraerse selectivamente de la bicapa sin dañar la estructura del film de SiO_2 mesoporoso. De acuerdo a sus conclusiones, estas estrategias de síntesis brindan la posibilidad de desarrollar materiales multicapa con propiedades precisas.

Otro grupo de investigación que ha trabajado desde el 2009 en el análisis de las propiedades estructurales y fotocatalíticas del TiO_2 es el de Caudillo-Flores y col. (2016), quienes recientemente sintetizaron y estudiaron la actividad fotocatalítica de materiales de TiO_2 acoplados a nanotubos de carbono de multicapa (multiwall carbon nanotubes; MWCNT/ TiO_2) obtenidos por el método de microondas. Sus resultados de caracterización no mostraron cambios estructurales significativos sobre el TiO_2 cuando es adherido a los MWCNT. Los resultados de la actividad fotocatalítica, utilizando una molécula modelo, muestran mayor eficiencia con cantidades bajas de MWCNT (1 y 3 % de peso), asociada según los autores, al sinergismo que se genera entre el TiO_2 y los MWCNT que reduce en gran medida la recombinación de los pares hueco electrón.

Aun cuando el TiO_2 destaca como uno de los fotocatalizadores por excelencia por ser barato, no tóxico, estable y poseer un band-gap de 3.2 Ev, fácilmente foto-activo en la región del UV-visible cercano. Una de las limitaciones es el bajo aprovechamiento de la radiación solar. Solamente entre 3% y 5% de la radiación que llega a la superficie terrestre corresponde a UV, mientras que el 45% lo hace en la región visible. Por tal motivo en la búsqueda de un mejor aprovechamiento de la luz solar para la fotocatálisis con TiO_2 , se han seguido diversas estrategias para aumentar la captación de los electrones y disminuir la recombinación de los pares hueco-electrón, una de ellas es la modificación de la estructura y composición del catalizador. Es el caso del dopado con iones metálicos y la adición de compuestos capaces de transferir carga al semiconductor que impiden la recombinación hueco-

electrón disminuyendo a su vez el band-gap. Duran y Castro (2014), sintetizaron recubrimientos de TiO_2 dopados con Ca y W obtenidos por sol-gel deduciendo que la incorporación del dopante provoca un cambio en las cinéticas de cristalización, el cual es un factor esencial en el comportamiento fotocatalítico.

Choi y col. (1994), analizaron el efecto del dopado de nanopartículas de TiO_2 con 21 metales. En este trabajo se logró mejorar en algunos casos la capacidad oxidativa y en otros la capacidad reductiva del TiO_2 . El dopado con Fe^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{3+} , Os^{3+} , Re^{5+} , V^{4+} , Rh^{3+} a niveles entre 0.1 y 0.5% incrementó significativamente la fotoreactividad tanto para la oxidación como para la reducción, en cambio, el dopado con Co^{3+} y Al^{3+} provocó una disminución en la fotoreactividad. Los autores postulan una compleja dependencia de la fotoactividad con parámetros como la naturaleza, concentración y distribución del dopante.

Otros grupos de investigación han dopado también materiales de TiO_2 con molibdeno y tungsteno observando un incremento en su tamaño de cristal y la distorsión de su red debido a la sustitución de moléculas de W por iones de Ti (Bevera y col. 2017). El dopante W además modifica las propiedades electrónicas de la fase anatasa afectando moderadamente la energía del ancho de banda (Avilés García y col. 2017). Hu Chun y col. (2004), prepararon materiales de TM/Ti-Si por el método de depósito usando metales de transición (TM = Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+}) observando diferentes comportamientos de adsorción en los materiales en el caso del Fe y del Cu siendo más eficientes extendiendo la adsorción de luz en la región visible debido al cambio en las propiedades electrónicas de los cationes de Ti, lo cual no se observó en el caso del Co y Ni.

Es importante mencionar que algunos de los materiales de TiO_2 ya referidos y otros, como los modificados con Co y Cr (Nishiyama y col. 2006), TiO_2 -325mesh y TiO_2 -P25 (Pino y col. 2012), Fe_2O_3 - TiO_2 sulfatado (Smith y col. 2010), nanocompuestos

de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2\text{-Ag}$ (Shojaie y col. 2018) y Pd/TiO_2 (García-Zaleta y col. 2016), han sido utilizados en la degradación fotocatalítica o eliminación de contaminantes orgánicos como el 4-clorofenol, el cual representa una clase importante de contaminantes ambientales en el agua, concluyendo que su eficiencia fotocatalítica podría estar asociada a diferentes aspectos como el área superficial BET, el tamaño de partícula y efecto de adsorción de productos intermedios, la temperatura de tratamiento térmico, el efecto de las composiciones y la influencia del contenido de fases, por mencionar algunos. Muchos de estos reportes solo muestran los perfiles de degradación para el 4-clorofenol, sin embargo, es necesario realizar estudios que incluyan diferentes perspectivas, como el análisis de subproductos y su camino hacia la mineralización. Aun cuando en la actualidad siguen los esfuerzos para mejorar las propiedades catalíticas de este tipo de materiales, existe mucho trabajo por desarrollar, siempre con el objetivo de cumplir con los estándares mínimos que exige hoy en día cualquier proceso de transformación química en el mundo.

1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La contaminación del agua es uno de los principales problemas a resolver en nuestros días, grandes cantidades de compuestos orgánicos, como es el caso de los clorofenoles, forman parte de los efluentes provenientes de la industria y del quehacer humano, por lo que el desarrollar procesos cada vez más eficientes para eliminarlos es una tarea constante y difícil.

Algunos materiales comerciales en forma de polvos o películas son utilizados para la degradación fotocatalítica de este tipo de compuestos contenidos en aguas contaminadas, tal es el caso del material Degussa P25. Sin embargo, una vez usados son difíciles de recuperar y presentan problemas en la degradación debido a su morfología, tamaño de partícula y área superficial. Por otro lado, la titania expuesta en forma de película, ofrece un área de contacto limitada, lo que a menudo disminuye el proceso de interacción con las moléculas que se pretenden reducir. De manera general la titania no soportada ha mostrado problemas de tipo estructural y eficiencia en su aplicación como fotocatalizador.

Como una forma de solución, en este proyecto se plantea la síntesis de materiales de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ en forma de monolitos. El método de incorporación del precursor de Ti y la concentración del mismo son variables que pueden influir en la estructura y propiedades finales de los materiales. Para la síntesis se propone un método de auto-ensamblaje (EISA) que es una variación del método sol-gel, muy empleado para la preparación de sistemas $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Cabe señalar que más que óxidos mixtos, lo que se desea es generar estructuras mesoporosas de sílice, en la cual se puedan auto-ensamblar o depositar partículas de Ti que puedan ser activadas fotocatalíticamente con radiación ultravioleta para la degradación de contaminantes presentes en las corrientes de aguas residuales, como es el caso de los clorofenoles.

1.4. JUSTIFICACIÓN

El propósito fundamental de este proyecto fue la obtención de materiales de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ en forma de monolitos. La finalidad es reemplazar a los sistemas tradicionales (partículas pequeñas, polvos finos o recubrimientos) y ayudar a resolver los problemas asociados con propiedades superficiales y su capacidad limitada de recuperación después de que se haya llevado a cabo el proceso de reacción.

La mayoría de los reportes relacionados con el estudio de la síntesis de materiales utilizados en catálisis y fotocatalisis (Elia y col. 2011; Skucky y col. 1994; Gelves y col. 2013), han evidenciado que la forma o condiciones de preparación, son parámetros fundamentales que definen las características estructurales finales de cualquier material, tales como estabilidad térmica, estructura de sus poros, composiciones de las fases y actividad fotocatalítica. Sin embargo, en dichos reportes los autores aún no se ponen de acuerdo en tales condiciones de síntesis. Justificándonos en este hecho, se planteó el estudio de la influencia del método de síntesis en materiales mesoporosos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ en sus propiedades morfológicas, estructurales y fotocatalíticas de los mismos.

Para la síntesis de los materiales en forma de monolitos será usado el método EISA (Evaporation Induced Self Assembly, por sus siglas en inglés) ya que ha mostrado ser un método eficiente para la síntesis de este tipo de materiales, facilitando el control de las variables fundamentales de preparación, (Carreon y Guliants, 2008). La incorporación del precursor de Ti se realizó mediante aspersion sobre el monolito de Si y de manera *in-situ* durante la síntesis del sol de Si, por ser métodos económicos y sencillos que no necesitan de equipo especializado. Todos los materiales fueron probados en la remoción de 4-clorofenol, debido a que es uno de los contaminantes más difíciles de remover en las corrientes de agua residuales, además de que en concentraciones relativamente bajas pueden causar efectos adversos a la salud humana.

1.5. HIPÓTESIS

Haciendo uso de uno de los métodos para la síntesis de materiales sólidos (método EISA), es posible obtener nuevos materiales mesoporosos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ en forma de monolitos, los cuales podrían llegar a sustituir a las formas tradicionales, como es el caso de los polvos o recubrimientos, y ayudar a resolver muchos problemas de interacción entre el catalizador y el medio de reacción, su capacidad limitada de recuperación después de que se ha llevado a un proceso de reacción y por lo tanto, disminuir los costos de separación entre el sólido y las fases acuosas después de la aplicación final. Las condiciones de síntesis, la forma en que se incorpore el precursor de Titanio y la concentración del mismo, podrían ser factores adversos o positivos que determinen las propiedades morfológicas, estructurales y catalíticas finales de los materiales monolíticos, lo cual fue objeto de estudio.

1.6. OBJETIVO GENERAL

Obtener materiales mesoporosos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ en forma de monolitos mediante el método EISA variando las condiciones de síntesis y la concentración de Ti para estudiar su efecto en las propiedades morfológicas, estructurales, texturales, ópticas y fotocatalíticas.

1.6.1. Objetivos particulares

1. Sintetizar materiales de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ utilizando el método EISA, manteniendo constante, de inicio, el porcentaje en peso de Ti (14%w), variando la forma de adición del precursor de Titanio, así como las condiciones de tratamiento térmico.
2. Variar el porcentaje en peso de Ti para observar su efecto en las propiedades morfológicas, estructurales y fotocatalíticas en los materiales.
3. Analizar la estructura y morfología de los materiales utilizando técnicas como: Fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión y análisis termogravimétrico.
4. Evaluar el comportamiento catalítico de los materiales, utilizando un reactor fotocatalítico empleado para la remoción de 4-clorofenol.

CAPITULO II (MARCO TEÓRICO)

2.1. Características y propiedades del dióxido de silicio (SiO₂)

El silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre, después del oxígeno. A diferencia del carbono, se encuentra siempre combinado, de forma casi exclusiva, con el oxígeno en forma de dióxido de silicio (sílice), SiO₂, o de silicatos (Figura 2.1), constituyendo el 75% en peso de la corteza terrestre (Caparelli, 2013). Al silicio le es más ventajoso termodinámicamente formar cuatro enlaces de tipo σ con el oxígeno, por ello el SiO₂ forma redes tridimensionales (enlaces covalentes sencillos extendidos) dando lugar a un compuesto con un alto punto de fusión (1660°C) y ebullición (2000°C), (Manzano, 2003).

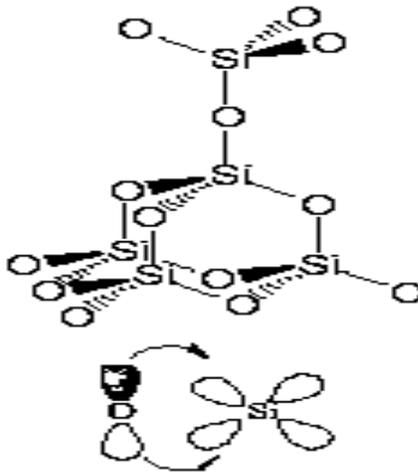


Figura 2.1. Arreglo del dióxido de silicio (SiO₂).

El SiO₂ cristalino es polimórfico, se han descrito más de 22 fases y al menos 12 formas cristalinas diferentes. Las principales fases son el cuarzo, la tridimita y la cristobalita, cada una de ellas adopta diferentes estructuras en altas y bajas temperaturas (Figura 2.2).

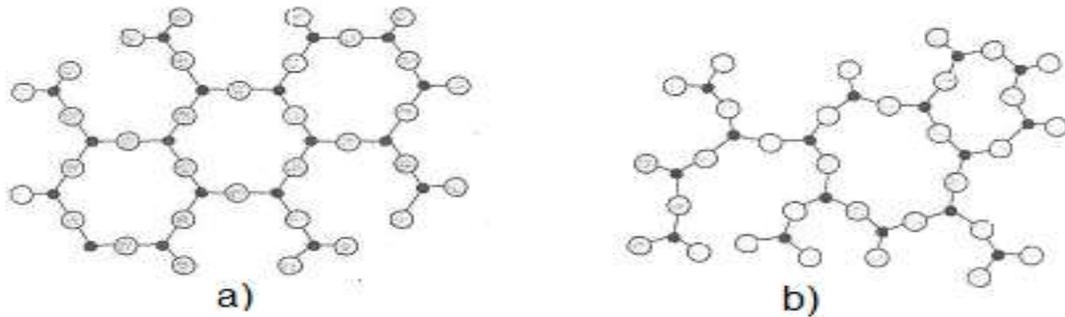


Figura 2.2. a) SiO_2 en fases cristalina y b) en estado amorfo, representación bidimensional de esta fase.

De acuerdo a la Figura 2.3, a 575°C el cuarzo- α sufre una transformación a cuarzo- β . Esta transformación está considerada como una expansión en la que tan solo, la red cristalina sufre un estirado entre ligaduras de los átomos de la red. Si el material sigue siendo calentado se observa otro cambio a 870°C y este pasa a cristobalita el cual muestra una estructura cúbica a altas temperaturas. En estas transformaciones no se observa ninguna pérdida de átomos de silicio u oxígeno, simplemente una reorientación. Después de esta transformación de cuarzo a cristobalita, existe otra conversión y esta es tridimita, se sabe que para que exista esta transformación tiene que existir un rompimiento de las ligaduras de Si-O-Si seguido de un reacomodo de tetraedro de SiO_4 . Esta última conversión es más lenta que los otros, tal como cuarzo α - β el cual requiere de pequeñas alteraciones por la presencia de mezclas mineralizantes tal como 1.5% Na_2O y 1.5% Fe_2O_3 la que a 1400°C promueve la transformación en un lapso de 2 horas, mientras que, en la ausencia de la mezcla, dicha transformación ocurre en 2 horas a 1550°C . Se ha observado que si la cristobalita- β es mantenida por una cantidad de tiempo apreciable en el rango de temperatura de 870 - 1470°C , este material tiende a cambiar a tridimita, (Klein, 1991).

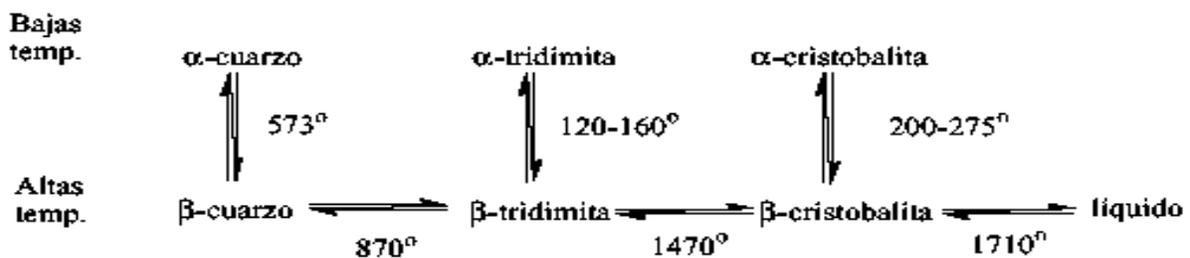


Figura 2.3. Diferentes fases del SiO_2 , (L. C. Klein, 1991).

La forma más frecuente e importante es el cuarzo. El cuarzo puro es duro y transparente, funde a 1705°C. Los cristales de cuarzo aparecen a menudo coloreados por la inclusión de trazas de otros elementos: amatista, onyx, jaspe, etc. También puede aparecer en forma amorfa: ágata y ópalo. Su estructura es un poco más compleja que la de la cristobalita. Las formas de alta y baja temperatura tienen ángulos Si-O-Si ligeramente distintos (144° para el α -cuarzo y 155° para el β -cuarzo) y ambas formas son piezoeléctricas.

El gel de sílice tiene una gran superficie específica (700 m²/g) lo cual lo hace útil para los siguientes usos:

- Agente desecante. En paquetes dentro de ciertos aparatos electrónicos o incluso en los viales de algunas medicinas. Es reutilizable tras eliminar el agua por calentamiento suave.
- Soporte de catalizadores. Debido a su gran superficie activa.
- Adsorbente cromatográfico.

En cualquiera de sus formas cristalográficas, el SiO₂ es muy poco reactivo. Es un óxido ácido y no reacciona con los ácidos. Sólo reacciona con el HF en una reacción que se utiliza a nivel práctico para dibujar sobre el vidrio.

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

El titanio es un elemento metálico blanco plateado que se usa principalmente para preparar aleaciones, es uno de los elementos de transición del sistema periódico y ocupa el noveno lugar en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre. Este no se encuentra en estado puro, existe como óxido en los minerales ilmenita (FeTiO₃), rutilo (TiO₂) y esfena (CaO-TiO₂-SiO₂).

En estado natural, el titanio solo es soluble en ácido fluorhídrico y en ácidos a temperatura elevada como el sulfúrico. El metal es extremadamente frágil en frío,

pero es muy maleable y dúctil al rojo vivo moderado. Tiene un punto de fusión de 1660 °C, un punto de ebullición de 3287 °C y una densidad relativa de 4.5. El titanio arde con oxígeno a 610° C formando dióxido de titanio, y con nitrógeno a 800° C formando nitruro de titanio (TiN), además de que forma sales con el cloro (Caparelli, 2013).

2.2.1. Características de la fase activa de dióxido de titanio

El titanio es un óxido metálico semiconductor con propiedades fotocatalíticas cuando se encuentra en presencia de luz ultravioleta, a longitudes de onda menores o iguales a 387 nm. En su forma más estable como óxido, puede encontrarse en tres formas diferentes: **brookita, rutilo y anatasa**.

El rutilo es una fase polimorfa termodinámicamente estable, con baja actividad fotocatalítica (Mendoza y col. 2004). La fase anatasa es conocida como una de las mejores catalíticamente hablando, debido a que posee una actividad fotocatalítica más alta que la fase rutilo, (Linsebigler y col. 1995). En el caso de la brookita es una fase de incidencia natural y es relativamente difícil de sintetizar, (Neppoliana, 2005). La estructura del rutilo (TiO₂ tetragonal) tiene un número de coordinación de 6 para el titanio y 3 para el oxígeno, es decir, cada átomo de titanio está rodeado por seis átomos de oxígeno y cada átomo de oxígeno se ve rodeado por tres de titanio. La estructura cristalográfica de la anatasa presenta igual número de coordinación que la del rutilo, sin embargo, lo que diferencia a estas dos estructuras es que la red del rutilo está basada en una disposición hexagonal compacta (hcp) de iones O²⁻ con la mitad de los huecos octaédricos ocupados por centros de Ti (IV), mientras que la anatasa contiene una disposición cúbica compacta (ccp) de iones O²⁻. La figura 2.4 muestra las estructuras del rutilo y anatasa. La celda unitaria del rutilo tiene las dimensiones de a=b=4.587 Å, c=9.502 Å. En ambas estructuras octaedros ligeramente distorsionados son el bloque constructor. La longitud del enlace y ángulos de coordinación de los átomos de Ti están indicados y el apilamiento de los

octaedros en ambas estructuras se representa en el lado derecho de la figura (Sánchez F. 2016).

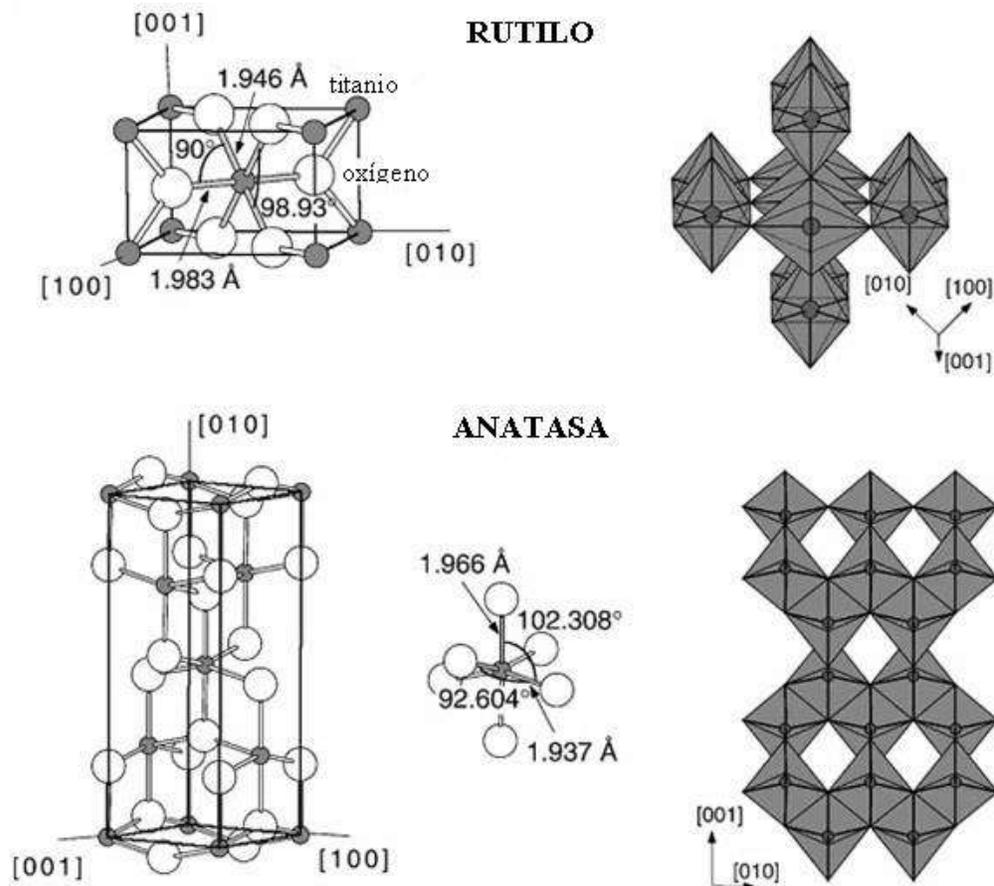


Figura 2.4. Estructuras del rutilo y anatasa. (J. Solid State Chem. (178) 321-326. 2005).

Los óxidos de metales de transición han mostrado propiedades interesantes para la aplicación en catálisis ya sea como catalizadores o como soportes catalíticos, es el caso del Vanadio y el Molibdeno, los cuales muestran poros mesoestructurados de forma lamelar, hexagonal y cúbica. Sin embargo, en los últimos tiempos la Titania procesada ha mostrado grandes e interesantes propiedades eléctricas y fotoquímicas lo que lo hace un sistema atractivo para varias aplicaciones. Se ha observado que la titania cristalina modificada con iones sulfatos es un catalizador activo para algunas reacciones como la esterificación, isomerización, alquilación y separación de hidrocarburos a bajas temperaturas (Smith y col. 2010).

El dióxido de titanio como semiconductor presenta una diferencia energética (Gap energy: E_g) entre la banda de valencia y la de conducción de 3.2 eV, con lo cual, la fotoexcitación del semiconductor y la subsiguiente separación de un par electrón-hueco en dicho material se producirá cuando los fotones incidentes sobre la superficie del mismo tengan una energía igual o menor a los 3.2 eV, lo que significa que toda la radiación UV de longitud de onda igual o inferior a 387 nm tendrá energía suficiente para excitar al catalizador.

2.3. Materiales mesoporosos

Los materiales porosos, son uno de los sistemas que han logrado llamar la atención de los investigadores debido a sus interesantes propiedades morfológicas y estructurales. Investigadores de la corporación de investigación y desarrollo Mobil, fueron los pioneros y los primeros en dar a conocer las primeras investigaciones acerca de materiales (óxidos inorgánicos) mesoporosos (Figura 2.5). Dichos materiales, los cuales forman parte de la familia de los llamados M41S (aluminosilicatos) con tamaño de poro bien definidos (cerca de 3 nm de diámetro) y alta área superficial, han sido de gran interés para la aplicación en catálisis heterogénea, (Carreon y Gulians, 2008).

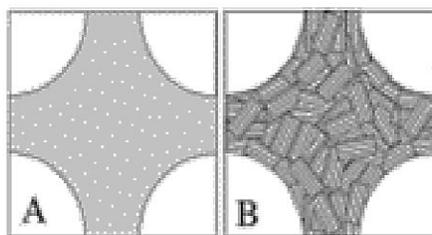


Figura 2.5. Estructuras mesoporosas: A) Amorfas, B) Nanocristales.

Los sólidos porosos tienen la capacidad para interactuar con átomos, iones o moléculas, no solamente en la superficie sino a través del interior de los poros y se

clasifican en micro, meso y macroporosos. Los materiales mesoporosos son aquellos que tienen un diámetro de poro homogéneo en toda su superficie mayor a 2 y hasta 50 nm (de acuerdo a la IUPAC). Entre los más importantes se encuentra el SBA 15 (Santa Barbara Amorfo No 15), desarrollado por Stucky y col. (1994), con estructura hexagonal de poros uniformes y el SMD-1, la cual es una sílice porosa con área superficial de 200 a 800 m²/g, un tamaño de poro de 4 a 6 nm y un volumen de poro de 0.50 a 0.70cm³/g. Este material posee una morfología de poros del tipo wormhole (caminito dejado por un gusano), con estabilidad térmica, mecánica e hidrotérmica, además se caracteriza por ser un material formado por aglomerados de nanopartículas las cuales poseen forma esférica, lo que provoca una alta porosidad textural.

Se ha observado que las fases mesoporosas de óxido-metal de transición son altamente prometedoras para una gran gama de aplicaciones en procesos de separación, catálisis heterogénea, microelectrónica, etc. Esto como ya se ha mencionado, debido a la alta funcionalidad de las superficies internas de los poros de dichos materiales, así como la posible inserción de partículas que ofrecen interesantes propiedades catalíticas.

El descubrimiento de las M41S ha sido la base para el estudio y generación de otros materiales mesoestructurados cuya composición no se centra en silicatos. La mezcla de óxidos metálicos mesoporosos es particularmente prometedora como catalizador heterogéneo debido a sus características superficiales, el control de las composiciones de las especies durante la síntesis, el estado de oxidación que guardan los metales y las estructuras de las fases amorfas o nanocristalinas, y más aún, sus propiedades electrónicas. Así, los parámetros de transformación catalítica que pudiera ofrecer cualquier catalizador, estos materiales mesoporosos los ofrecen de una nueva forma.

2.4. Métodos de síntesis

Una gran cantidad de métodos para la obtención de materiales a base de titania han sido reportados, tal es el caso de coprecipitación, deposición, impregnación, método hidrotérmico y método sol-gel, por mencionar algunos. Este último se ha convertido en una herramienta muy versátil para la preparación de óxidos mixtos con estructura porosa, debido a que es posible tener el control de algunas propiedades texturales y superficiales, con este método se pueden obtener materiales con estructuras amorfas no cristalinas de tipo mesoporosos.

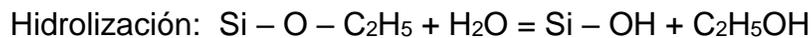
2.4.1. Proceso sol-gel

El método sol-gel (Stuart M. 1991) es un proceso muy utilizado en el área de síntesis de materiales. A través del tiempo ha comprobado ser un proceso muy eficiente en la obtención de algunos materiales, ya que además de ser un proceso sencillo, pueden controlarse algunas variables tales como la composición y densidad de los mismos. En general, el proceso sol-gel involucra la transición de un sistema desde la fase líquida “sol” (coloide) en una fase sólida “gel”. Es decir, el sistema inicial representa una solución donde diferentes procesos de polimerización y policondensación conllevan a la formación gradual de una red de fase sólida (Klein, 1985).

Este proceso hace uso de precursores orgánicos, llamados alcóxidos de metales (orto silicato de tetraetilo y tetrametilo, TEOS y TMOS, principalmente), alcohol como solvente, agua y catalizadores. Los precursores son hidrolizados y polimerizados formando enlaces del tipo M-O-M, obteniéndose una red porosa tridimensional producto de una reacción de hidrólisis seguida de la polimerización. La variación de las relaciones molares ALCOHOL:TEOS y AGUA:TEOS puede provocar cambios en la porosidad de la red, a mayor cantidad de agua se incrementa el número de espacios vacíos debido a la evaporación por calentamiento

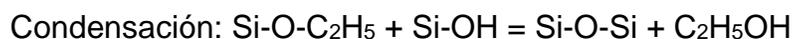
de la misma, en tanto que, en relaciones molares con menor contenido de agua, existe una mayor cantidad de enlaces, propiciando que la red sea más cerrada.

La primera etapa del proceso es la hidrólisis del alcóxido, y puede ser catalizada por medio de un ácido o una base, en esta etapa se obtienen soles, es decir una suspensión de aspecto similar a una disolución, que contiene partículas de tamaño inferior a 100 nm y se forman grupos silanol (Si-OH) al tiempo en que se libera el alcohol correspondiente (R-OH). En los precursores orgánicos, la hidrólisis se realiza por la remoción de un protón desde un ión acuoso en forma de hidrófilo (-OH⁻) o un ligando oxo (=O), formandose dichos grupos silanol (Manzano A. 2003).



Los grupos alcóxido (OR) electronegativos, hacen que el átomo metálico sea altamente prótico para el ataque nucleofílico. Los alcóxidos metálicos son por tanto extremadamente reactivos en agua, conduciendo a la formación de óxidos hidratados o hidróxidos.

Una vez formados los grupos silanol, estos comienzan a polimerizar por medio de la condensación, así se van formando estructuras tridimensionales unidas por enlaces siloxano (Si-O-Si) al irse eliminando el agua y el alcohol. Este es un proceso complejo ya que puede ocurrir tan pronto como los grupos silanol son generados. Esta reacción involucra a los ligandos hidroxilo con que se forma un enlace puente hidroxílico (M-μ(OM)-M) u oxo (M-O-M).



Al final de la segunda etapa de condensación se forma un gel sólido, más o menos compacto y denso, lo cual dependerá de las condiciones de secado. Las estructuras tanto del sol como el gel, formados en las primeras etapas, dependen fuertemente de las condiciones de la reacción inicial como son la temperatura, del tipo de catalizador, así como, de las velocidades relativas de hidrólisis y de la condensación.

Los precursores reaccionan muy lentamente con el agua utilizada en el proceso, de modo que se puede controlar la velocidad de la reacción en la producción del óxido. El paso básico en la formación de un gel es la colisión de dos partículas de sílice con carga suficientemente baja sobre la superficie que permita el contacto para formar enlace siloxanos. Las formaciones de eslabones requieren de la acción catalítica de iones hidroxilo (o como se interpreta por algunos, la deshidratación de la superficie de partículas a pH altos). Se ha observado que la velocidad de formación del gel incrementa en el rango de pH de 3-5 y es proporcional a la concentración del ion hidroxilo.

Además, se han propuesto diversas estrategias de síntesis molecular para la obtención de óxidos mesoporosos, una de ellas hace referencia a dos términos especiales: autoensamblaje y agentes templantes (Figura 2.6).

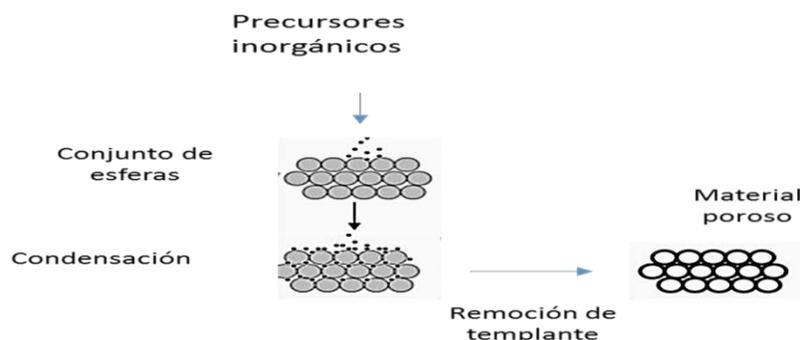


Figura 2.6. Procedimiento general para sintetizar materiales de óxidos metálicos porosos (Carreon y Gulians, 2008).

El término de auto-ensamblaje es un concepto muy utilizado para explicar el mecanismo de formación de estructuras, caracterizadas por conjuntos de partículas reorganizadas durante el proceso de síntesis, donde participan sustancias como los surfactantes o agentes templantes que sirven de guía a las moléculas durante el proceso de transformación bajo ciertas condiciones de concentración y temperatura. Dicho de otra manera, se refiere a un auto acomodamiento molecular cuando un surfactante destensa las superficies propiciando la movilidad de las partículas. Se pudiera pensar en el ensamblaje de un metal sobre un óxido no metálico (Figura 2.7, Carreon y Guliants, 2008).

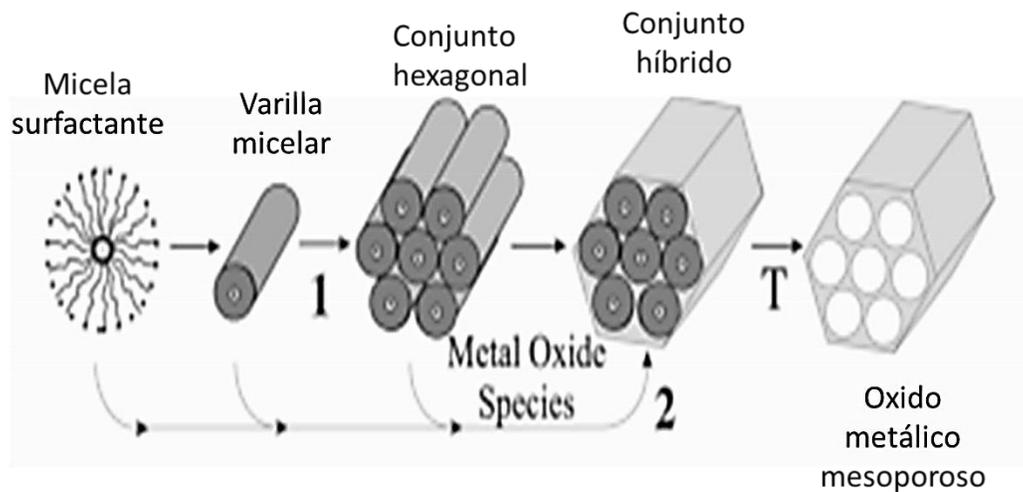


Figura 2.7. Auto-ensamblaje de óxidos metálicos mesoporosos con estructuras de poro hexagonal.

2.4.2. Método EISA (Evaporation Induced Self Assembly)

El método EISA es uno de los métodos que consiste en una solución homogénea de un precursor y un surfactante en presencia de un solvente volátil (normalmente etanol y agua). La evaporación del solvente concentra al surfactante y a las especies del precursor, de tal manera que el progresivo aumento en la concentración del primero conduce al autoensamblaje de micelas precursor-surfactante que llevan a una organización en mesofases cristalinas líquidas. Después de un proceso de condensación, el surfactante puede ser removido, por lavado de solvente o por

calcinación, para dejar libre los poros. Este método fue introducido inicialmente por Ogawa en 1994 y permite obtener materiales en forma de películas o monolitos mesoporosos (Ogawa, 1994; 1996).

Algunas variables que pueden influenciar la mesoestructura al utilizar el método EISA son las siguientes:

- 1) La velocidad de evaporación del solvente.
- 2) La estructura del surfactante y su relación molar inicial con las especies inorgánicas (condiciones de humedad)
- 3) El tiempo de envejecimiento de la solución antes de la gelificación
- 4) La temperatura

Algunos estudios (Besson y col. 2000; Bollman y col. 2007) han mostrado que la temperatura y tiempo de envejecimiento para el TiO_2 es de 4.5 horas a 40 °C obteniéndose estructuras hexagonales a través del espesor, en el caso de una película, mientras que en tiempos mayores o menores se pueden generar estructuras desordenadas en el interior.

El pH juega un papel fundamental en la química de las reacciones de hidrólisis y condensación durante el proceso sol-gel, normalmente éste se lleva a cabo bajo condiciones ácidas, esto evita la condensación de las especies del precursor, además de que disminuye la formación de compuestos oligoméricos (Brinker y col. 1999). También es importante conocer el valor isoeléctrico de las especies en la solución, su naturaleza y la densidad de los grupos químicos. Arriba del punto isoeléctrico, las especies metálicas tienen una carga negativa neta y por lo tanto los templantes catiónicos propician 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.

2.5. Fotocatálisis y efecto fotocatalítico

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

En las reacciones fotocatalíticas intervienen: un catalizador, un semiconductor (generalmente óxido metálico), radiación con la suficiente energía (de origen natural como la radiación solar, o de origen artificial como lámparas de luz) y el medio en que se lleva a cabo puede ser gas, líquido o sólido.

2.5.1. Semiconductores y teoría de bandas

Los semiconductores constituyen una amplia clase de materiales cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura y es significativamente menor que la de los metales. En el estudio de la actividad catalítica de los óxidos es necesario diferenciar entre óxidos semiconductores y no conductores. Los primeros comprenden óxidos de los metales de transición y los segundos los de otros metales, especialmente el aluminio y el silicio. Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos o calcogenuros).

Los semiconductores más usuales presentan bandas de valencia con potencial oxidante (+1 a +3.5 V) y bandas de conducción moderadamente reductoras (+0.5 a -1.5 V) (Morrison y col. 1999).

La teoría de bandas considera una distribución lineal de átomos, separados todos a la misma distancia d , en los que cada átomo posee un orbital de tipo s . Cada

orbital de tipo s de un átomo solapará con el orbital s del átomo vecino. Así, si sólo hubiera dos átomos en el conjunto, el solapamiento conduciría a la formación de 2 orbitales moleculares, uno de enlace y otro de anti-enlace. Si tenemos 3 átomos, el solapamiento de los 3 orbitales de tipo s originaría la formación de 3 orbitales moleculares, de enlace, de no enlace y de anti-enlace. Así, cuando el conjunto está formado por N átomos se obtienen N orbitales moleculares. El orbital molecular de menor energía no presenta ninguna unión entre los átomos vecinos, mientras que el orbital molecular de mayor energía presenta un nodo entre cada par de átomos vecinos, sus energías están comprendidas entre la del orbital más enlazante de menor energía y la del más antienlazante con mayor energía (Candal y col. 2001). La diferencia de energía entre los N orbitales moleculares es tan pequeña que se forma una banda o continuo de niveles de energía (Figura 2.8).

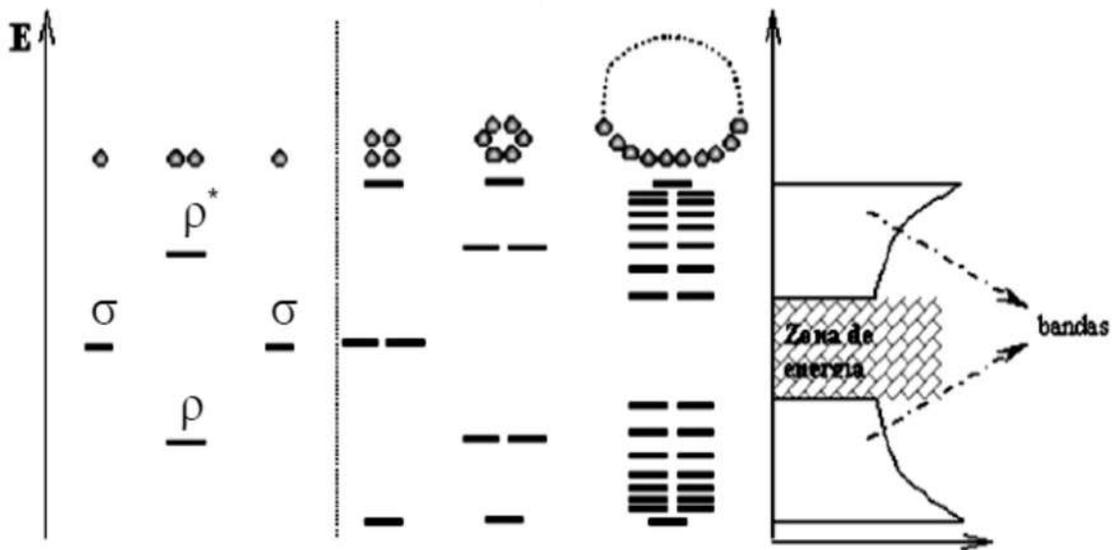


Figura 2.8. Teoría de bandas: esquema de la formación de bandas debido al solapamiento de orbitales (Candal y col. 2001).

La conductividad eléctrica de los materiales se explica en general por el ordenamiento de los electrones en orbitales distribuidos en niveles de energía que, en conjunto, forma una banda de energía. Entre la banda, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos "permitidos"; cada uno de estos intervalos es una "banda de energía prohibida o *gap*". A los fines de la fotocatalisis heterogénea y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos,

las bandas que limitan el *gap* de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos.

Muchos de los semiconductores de banda ancha prohibida más en fotocátalisis son del tipo MX_n , donde M es un metal en estado de oxidación positivo y X es un calcógeno (elemento del grupo 16 de la Tabla Periódica), en estado de oxidación X^{2-} . Si los electrones de los niveles inferiores adquieren energía y se excitan, ascienden a niveles superiores y en ciertas condiciones pueden pasar de la banda no conductora a la conductora. Si se aplica una diferencia de potencial entre dos puntos del material, los electrones se dirigen hacia el potencial positivo dando lugar a conductividad eléctrica.

De acuerdo a la teoría de las bandas, existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas, por ejemplo: TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , $GaAs$, GaP , $CdSe$, SiC , etc. Estos materiales son económicamente accesibles. Además, estos pueden excitarse con luz de no muy alta energía (< 3.3 eV), absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310$ nm), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar.

Varios óxidos como el Al_2O_3 , SiO_2 , MgO y el TiO_2 no conducen electrones, pero tienen propiedades catalíticas. En estos compuestos existe una gran diferencia energética entre la banda no conductora o de valencia y la banda conductora. Esta diferencia se conoce como band-gap o ancho de banda prohibida (E_g). En la Figura 2.9 se representa esquemáticamente las bandas de energía de los óxidos aislante, conductor y semiconductor.

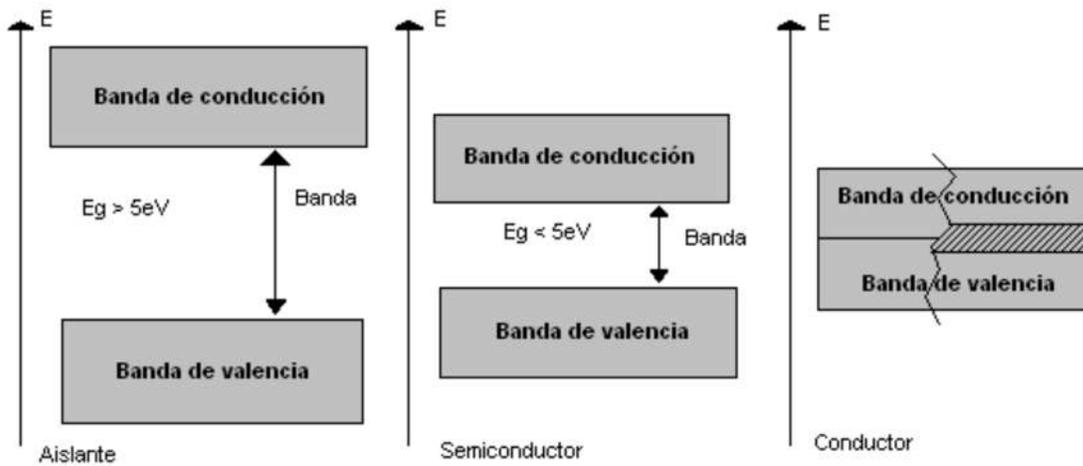


Figura 2.9. Banda prohibida (E_g) de materiales conductores, semiconductores y aislantes.

En la figura 2.10 se presenta el potencial redox de algunos pares semiconductores usuales en solución acuosa, comparados con el electrodo normal de hidrógeno (NHE, por sus siglas en inglés)

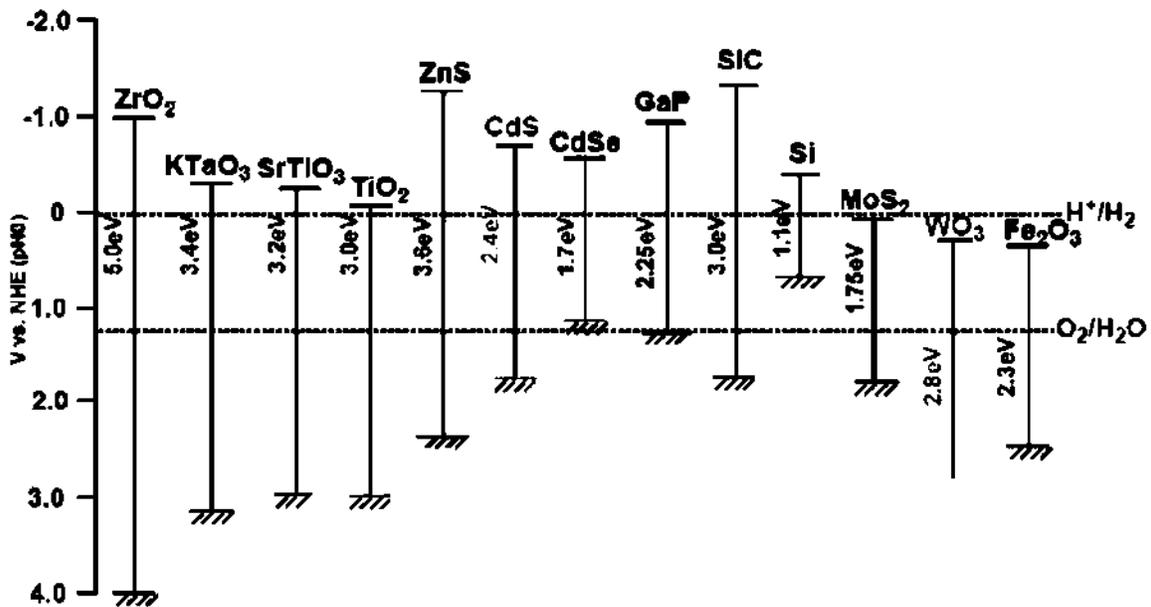


Figura 2.10. Valores de E_g para varios semiconductores y de algunos pares redox donde NHE es el valor del electrodo de referencia de hidrógeno a pH 0 (Candal y col. 2001).

El potencial de reducción de los huecos generados en la banda de valencia de los semiconductores de banda prohibida ancha como el ZnO, SnO₂, TiO₂, WO₃, es adecuado para oxidar moléculas orgánicas. Al mismo tiempo, el potencial redox del electrón promovido a la banda de conducción es adecuado para reducir oxígeno y otros oxidantes como normalmente la oxidación directa de los compuestos orgánicos por los oxidantes disueltos en el agua es lenta, sin embargo, en la superficie del semiconductor se dan dos semi-reacciones: la oxidación del compuesto orgánico por el hueco y la reducción del oxidante por el electrón (Candal y col. 2001).

Respecto a la configuración del catalizador, existen dos posibilidades, que éste se halle en suspensión o que se encuentre inmovilizado (Zhang, 2001). En varios estudios se ha comprobado la mayor eficiencia del catalizador suspendido respecto al inmovilizado ya que, en el primer caso, no existe limitación de transferencia de masa, y hay mayor área superficial en contacto con las especies reactivas en disolución. Sin embargo, existe un problema evidente cuando se trabaja con un catalizador en suspensión: es necesario separar el catalizador del medio de reacción una vez que ha concluido el proceso.

2.5.2. Fundamento de los procesos fotocatalíticos

La fotocatalisis heterogénea muestra una serie de ventajas, ya que evita la formación de compuestos halogenados que pueden ser peligrosos o malolientes, no es una técnica cara y parece actuar sobre todos los tipos de bacterias y microorganismos, el fotocatalizador es abundante, barato y su recuperación es fácil. Por otro lado, la fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Así mismo, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental constituyendo un claro ejemplo de tecnología sostenible.

La fotocatalisis heterogénea pertenece al grupo de las denominadas tecnologías avanzadas de oxidación (TAOs) o procesos avanzados de oxidación (PAOs) y consiste en procesos que se basan en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del conductor puede tener lugar de dos formas:

1) por excitación directa del semiconductor de manera que este es el que absorbe los fotones usados en el proceso

2) por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas en el semiconductor.

Existe una serie de procesos químicos que ocurren en la partícula de un semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética. Esta irradiación de longitudes de onda inferiores a 385 nm, crea pares electrón hueco, es decir, produce electrones (e^-) en la banda de conducción y huecos positivos (h^+) en la banda de valencia del semiconductor, cuya vida media está en el rango de los nanosegundos, en este lapso de tiempo deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas. 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. El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante y el reductor.

Los huecos en la banda de valencia del semiconductor pueden reaccionar con iones hidroxilos enlazados en la superficie o con moléculas de agua, produciendo radicales hidroxilos en ambos casos,





Los huecos también pueden reaccionar directamente con las moléculas de contaminantes adsorbidas produciendo cationes radicales con los que inician reacciones subsiguientes de degradación.

2.5.3. Fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio (TiO₂)

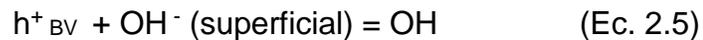
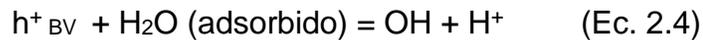
Como ya se ha mencionado, la fotocatálisis heterogénea implica la combinación de la fotoquímica con la fotocatálisis. Ambos, luz y catalizador, son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química. Así, la fotocatálisis puede ser definida como la aceleración de una foto-reacción mediante un catalizador. En el caso de la fotocatálisis heterogénea, se emplean semiconductores (sólidos en suspensión acuosa o gaseosa). Existen múltiples de estos fotosensibilizadores tales como: Al₂O₃, ZnO, Fe₂O₃ y TiO₂. Sin embargo, el más ampliamente usado en aplicaciones fotocatalíticas es el dióxido de titanio Degussa P25 en forma de anatasa 99% y en forma de rutilo 1%, ya que presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosas y no es costoso, habiéndose evaluado diferentes estructuras del mismo.

Cuando un semiconductor está en contacto con un electrolito conteniendo un par redox, la transferencia de cargas ocurre a través de la interface sólido/líquido (heterogénea), como consecuencia de la diferencia de potencial entre las dos fases. Se forma un campo eléctrico en la superficie del semiconductor y las bandas se curvan con la forma del campo eléctrico desde el interior del semiconductor hasta la superficie. Durante la foto-excitación, cuando un fotón con energía suficiente es absorbido, las bandas curvadas adquieren las condiciones necesarias para la separación de cargas (par e⁻/h⁺).

En el caso del TiO₂, en forma de anatasa, cuando se somete a radiación con una longitud de onda inferior de 400 nm, se genera un exceso de electrones en la banda de conducción y huecos positivos h⁺ en la banda de valencia



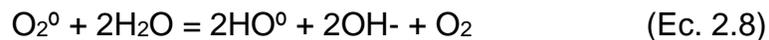
En la superficie del TiO₂, los huecos reaccionan con el agua adsorbida o con los grupos OH⁻ para formar radicales OH.



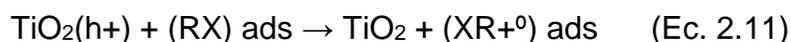
Por su parte, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido y peróxido de hidrógeno,



Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno generan más radicales hidroxilos mediante las siguientes reacciones,



El último término, el radical hidroxilo HO[·] generado, provoca la completa mineralización de muchas sustancias orgánicas. Dependiendo del equilibrio de adsorción/desorción para un contaminante dado, la oxidación fotocatalítica de un sustrato orgánico adsorbido podría incidir en la eficiencia de su degradación oxidativa.



Los radicales OH son fuertemente reactivos atacando rápidamente a moléculas orgánicas degradándolas a CO₂ y H₂O. Un esquema común de este proceso se presenta en la Figura 2.11.

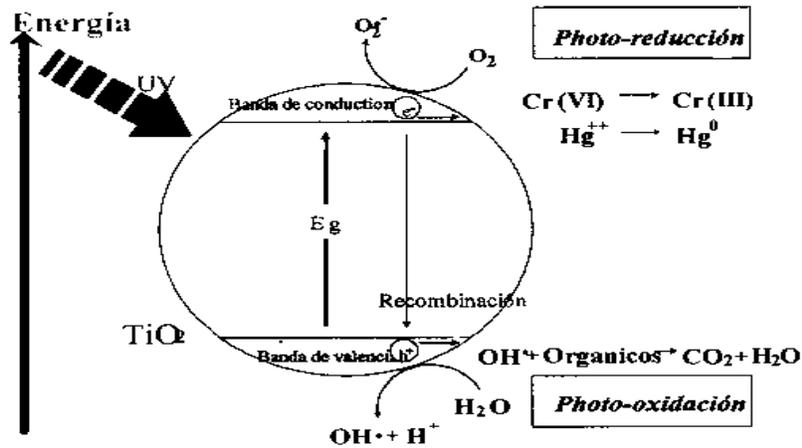
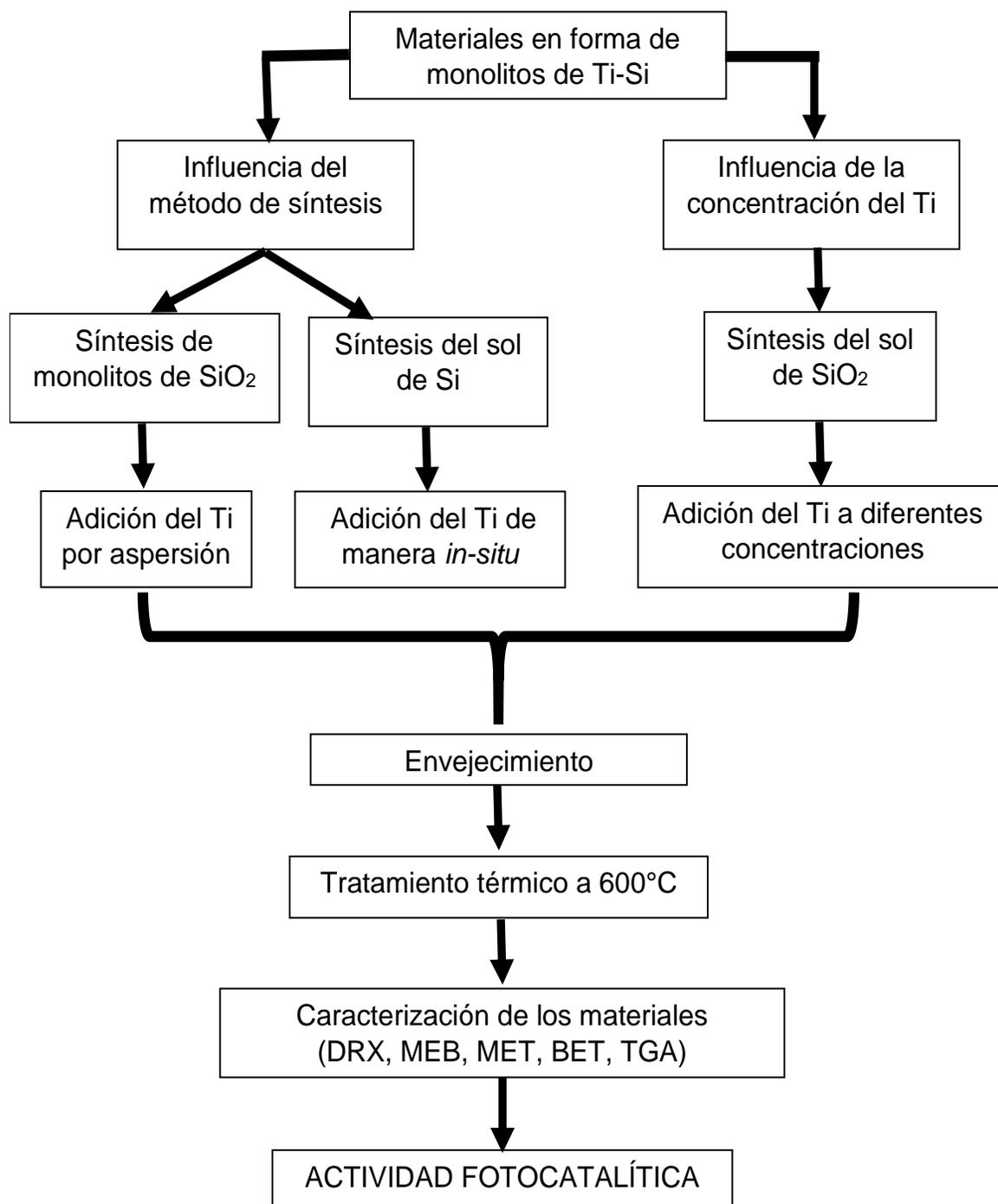


Figura 2.11. Proceso de destoxificación solar por vía fotocatalítica. Representación esquemática de una partícula del catalizador (Domènech y col. 2001).

CAPITULO III (METODOLOGÍA)

En este apartado se detalla la forma en la cual los materiales fueron preparados. El siguiente esquema muestra de manera general la metodología desarrollada.



Todos los materiales fueron sintetizados por el método EISA (Evaporation-Induced Self-Assembly) (Mahoney y Koodali 2014). Se utilizó tetraetil ortosilicato [$C_8H_{20}O_4Si$, 98% Sigma Aldrich] (TEOS) como precursor de Si, ácido nítrico [HNO_3 , 70%, Aldrich] como catalizador y alcohol etílico [C_2H_6O , 99.5% Aldrich] como disolvente, butóxido de titanio IV [$Ti(OC_4H_9)_4$, 97% Sigma Aldrich] como precursor de Ti y bromuro de hexadecil trimetilamonio $C_{19}H_{42}BrN$ (CTAB) como tensoactivo para moldear la estructura final. Para estudiar la actividad fotocatalítica de los monolitos se usó 4-clorofenol [ClC_6H_4OH , 99%, Aldrich] como molécula modelo.

La forma de incorporación del precursor de titanio, la concentración del mismo y las condiciones de tratamiento térmico fueron parámetros clave en las propiedades finales de los materiales. El precursor de Ti, fue adicionado por aspersión una vez sintetizado el monolito de SiO_2 y de manera *in-situ* durante la preparación del sol de Si. En el primer caso, se trata de permitir el contacto entre la solución que contiene el precursor de Ti y el material poroso de SiO_2 , mientras que en el segundo caso se trata de adicionar el precursor de Ti sobre el sol de Si antes del proceso de gelación, de tal forma que el Ti quede dentro de la matriz de sílice después del proceso sol-gel.

3.1. Incorporación del precursor de Ti al monolito de SiO_2 por aspersión

3.1.1. Síntesis de los monolitos de SiO_2

Los monolitos de SiO_2 fueron preparados utilizando agua, alcohol etílico y TEOS en una relación molar de 16:4:1 respectivamente, (Klein C. 1985). En un vaso de precipitados se adicionó alcohol etílico (10.038mL), el cual fue calentado desde temperatura ambiente hasta 60° C en una parrilla de calentamiento con agitación magnética constante moderada. Una vez alcanzada la temperatura, se adicionó el surfactante (0.361 g de CTAB) con agitación constante durante 15 minutos, seguido del Tetraetil Orto-Silicato (9.78 mL), bajo las mismas condiciones con agitación durante otros 15 minutos. Finalmente se adicionó una solución de hidrólisis (agua

desionizada, alcohol etílico, isopropanol y ácido nítrico) por goteo agitando el sistema durante una hora. En esta última etapa de síntesis, se observó que la composición de la solución de hidrólisis es un parámetro que debe controlarse, ya que esto les confiere propiedades especiales a los materiales. Para observar este efecto, fueron sintetizados cuatro materiales, empleando soluciones de hidrólisis con diferente composición (tabla 1). Dichas composiciones fueron tomadas de trabajos previos en los que se sintetizaron materiales de óxidos mixtos de Al-Ti y Si-Ti (González R. 2013; Robles M. 2008). Esta variación permitió seleccionar el monolito de SiO₂ con las mejores propiedades morfológicas y estructurales, principalmente el valor de área superficial y la distribución de tamaño de poro, sobre el cual se adicionaría el precursor de Ti mediante aspersion.

En cada caso fueron adicionadas las cantidades necesarias de precursores para preparar 3 gramos de material y fueron etiquetados como PPS, SCS, SCSII y SCSIII.

Tabla 1. Monolitos de SiO₂ preparados con diferente solución de hidrólisis.

Muestra	Composición de la Solución de Hidrólisis en mililitros			
	Agua	Ácido nítrico	Etanol	Isopropanol
PPS	13	0.5	5	8
SCS	60	0.25	-----	-----
SCSII	12.4	0.5	5	-----
SCSIII	12.4	0.05	-----	-----

La composición fue una variable de estudio en esta parte del proyecto y se muestran en el siguiente capítulo.

Transcurrida la hora de agitación, la solución final se dejó enfriar a temperatura ambiente, se tomaron alícuotas de aproximadamente 2.5 mL y se depositaron en

recipientes de plástico con tapas perforadas para permitir la evaporación lenta de los productos de la reacción de hidrólisis y condensación, evitando la posible fractura de los monolitos, (González R. 2013). Los recipientes con la solución fueron colocados en una cámara ventilada a condiciones normales, durante el proceso de gelación y evaporación del solvente restante, para evitar la contaminación de las mismas por polvos u otros contaminantes, tal como se muestra en la Figura 3.1. De acuerdo a trabajos previos, son necesarios alrededor de 25 días para la gelación y otros 12 días más para obtener finalmente el monolito, (González R. 2013). Una vez formados los monolitos, estos fueron tratados térmicamente a 600 °C, dicho proceso es detallado en el apartado 3.3.

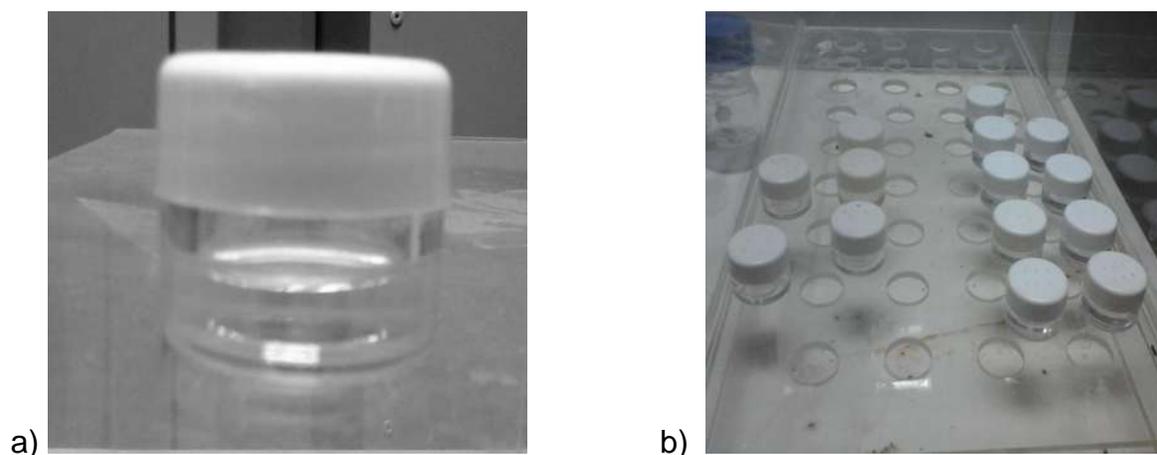


Figura 3.1: a) Etapa de gelación, b) Cámara de secado.

3.1.2. Preparación e incorporación de la solución de Ti

Para la síntesis de la solución que contiene al precursor de Ti con un 14% en peso a temperatura ambiente y en medio ácido (pH=2), se preparó una mezcla compuesta por butóxido de titanio IV, alcohol etílico, ácido nítrico y CTAB en una relación molar $2.58 \cdot 10^{-2}$: $5.94 \cdot 10^{-2}$: $8.89 \cdot 10^{-2}$, respectivamente de la siguiente manera: en un vaso de precipitados se adicionó alcohol etílico y butóxido de titanio IV (0.75mL y 1.85mL respectivamente), con agitación magnética moderada durante

15 minutos, posteriormente se adicionó el CTAB (0.33g), manteniendo la agitación por otros 15 minutos. Para regular la cinética de condensación y evitar la precipitación del precursor se utilizó el HNO_3 , el cual se adiciona de forma lenta (por goteo) a la mezcla. La solución final se mantuvo en agitación moderada por una hora.

Una vez preparada la solución de Ti, esta fue adicionada por aspersion sobre los monolitos de SiO_2 sintetizados previamente (Figura 3.2). El sistema aspersor utilizado es un dispositivo mecánico sencillo compuesto por un recipiente que contiene la solución y una válvula o boquilla que transforma un flujo líquido presurizado en rocío, disminuyendo considerablemente el diámetro de la gota que se pone en contacto con la superficie del monolito de SiO_2 .

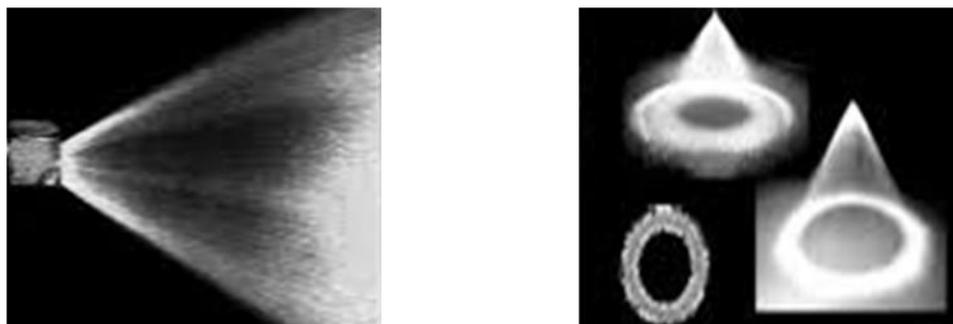


Figura 3.2. Mecanismo de aspersion de la solución de Ti sobre los monolitos de SiO_2 .

El proceso de aspersion se realizó en cuatro etapas, cada una consiste en el rociado del monolito con la solución que contiene el precursor de Ti, descrita anteriormente. Después de la aspersion con la solución, el monolito se dejó secar a temperatura ambiente por 24 horas y finalmente el material es tratado térmicamente a 500°C con una velocidad constante de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.2. Incorporación del precursor de Ti de manera *in-situ* durante la síntesis del sol de Si

Para la síntesis del sol de Si, se utilizó ortosilicato de tetraetilo, ácido nítrico y alcohol etílico en una relación molar de 0.143:0.004:0.573, respectivamente. 10 mL de alcohol etílico fueron colocados en una parrilla de calentamiento a 60 °C bajo agitación moderada constante. Luego, se añadió el tensoactivo (0.36g de CTAB) mezclándose durante 15 minutos. Después de este tiempo fueron añadidos 9.8 mL de orto-silicato de tetraetilo (TEOS), manteniendo la agitación durante aproximadamente 15 minutos. Finalmente, se añadió gota a gota una solución de hidrólisis (agua desionizada y ácido nítrico con una relación molar de 3.33:0.004, respectivamente), agitando el sistema durante una hora (Figura 3.3).

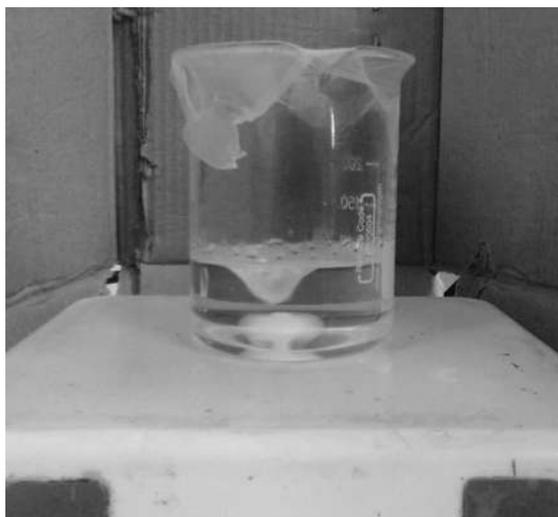
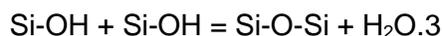
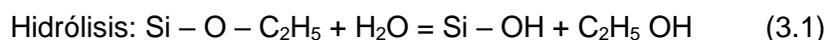


Figura 3.3. Preparación del sol de Si.

Una vez que se preparó el sol de Si, el precursor de Ti fue incorporado de dos maneras: a) directamente en el sol de Si antes de la formación del gel y, b) como un sol, mezclando butóxido de titanio IV, alcohol etílico y ácido nítrico a una relación molar $5.94 \times 10^{-2} : 8.89 \times 10^{-2} : 2.58 \times 10^{-2}$, respectivamente, obteniendo una dispersión coloidal que permite que las partículas de Ti interactúen directamente con la matriz de sílice durante el proceso sol-gel. Después de dos horas de agitación a velocidad constante moderada, se tomaron alícuotas de 2.5 a 3 mL del material resultante y

se colocaron en recipientes de plástico, manteniéndolo en una cámara de secado lento a temperatura ambiente, hasta que se completó la formación de monolitos. En esta etapa del proceso se llevan a cabo las reacciones de hidrólisis y condensación. El tetraetilortosilicato reacciona con las moléculas de agua formando grupos siloxano que, a su vez, junto con las moléculas de Ti podrían formar enlaces Si-O-Ti, como se describe en la siguiente secuencia de reacciones (Carreón y Guliants, 2005):



Una vez que se formaron los monolitos, estos fueron tratados térmicamente a 600 °C, con y sin flujo de aire. Todos los materiales sintetizados para esta etapa, guardaron una relación en peso de Ti con respecto al Si constante de 14%. Los materiales fueron etiquetados como TSIN, en el caso de la adición directa del precursor de Ti para obtener el sol de Si y TSINS, en el caso de la adición de sol de Ti al sol de Si; ambos fueron sometidos a tratamiento térmico sin flujo de aire. De manera similar, los compuestos TSIN F/A y TSINS F/A corresponden a aquellos que fueron sometidos con flujo de aire.

3.3. Tratamientos térmicos

Para el tratamiento térmico se utilizó una mufla que permite la eliminación de solventes, algunos contaminantes y el surfactante remanente de los monolitos. De acuerdo a Zarzycki y col., el proceso de secado y tratamiento térmico es fundamental para la geometría y tamaño de poro. Todos los materiales, con excepción de los monolitos impregnados por aspersion con la solución de Ti, fueron

tratados térmicamente a 600 °C, con una velocidad constante de 1 °C/min usando cuatro etapas de calentamiento. Desde temperatura ambiente hasta 125 °C, permaneciendo constante durante 3 horas y desde 125 °C hasta 600 °C, permaneciendo constante durante 2 horas. Esta velocidad de calentamiento moderada permite la liberación ordenada de la fase orgánica, evitando que la estructura se colapse durante el proceso. La siguiente figura muestra las etapas de calentamiento.

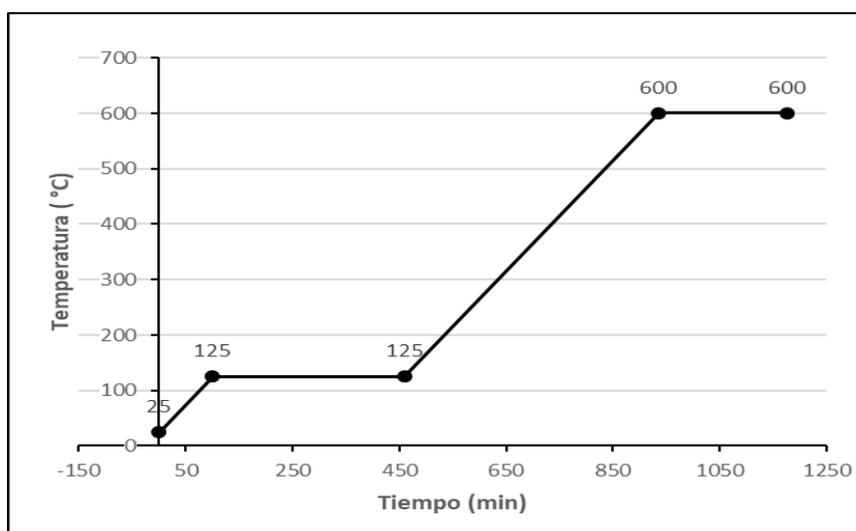


Figura 3.4. Etapas de calentamiento durante el tratamiento térmico.

3.4. Caracterización de los materiales

Para la caracterización de los materiales se utilizó un difractómetro de rayos X (DRX), modelo D8 ADVANCE DAVINCI, lo cual permitió el análisis de la estructura cristalina de los mismos. Los patrones se obtuvieron utilizando radiación CuK, a un voltaje de 30 kV y una corriente de 20 mA. Los difractogramas se escanearon en ángulos de 2θ de 10 ° a 90 ° con pasos de 2 °/min.

La distribución del tamaño de poro y el área de superficie específica se analizaron utilizando un equipo de adsorción de nitrógeno Quantachrome Autosorb iQ. Las

isotermas de adsorción-desorción se obtuvieron utilizando nitrógeno líquido a 77 K. Los materiales se desgasificaron a 250°C durante 2.5 hrs. El área superficial específica de los materiales se calculó mediante el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) y la distribución del tamaño de poro mediante el método BJH (Barret-Joyner-Halenda).

El análisis termogravimétrico (TGA) y los diagramas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para algunos materiales se obtuvieron usando un equipo termogravimétrico Perkin Elmer modelo STA 6000, usando gas nitrógeno a 22 mL/min, 19.169 mg de material y calentamiento de 25 °C a 800 °C a 1 °/min. El tamaño de partícula y las propiedades morfológicas se analizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL (SEM) de emisión de campo; modelo JSM 7600F, así como un modelo de microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEOL-2100 a 100 kV.

3.5 Actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de los materiales fue analizada utilizando un reactor batch cilíndrico de vidrio, con una capacidad de 150 mL, 4.5 cm de diámetro y 9.5cm de altura. Además, está provisto de agitación magnética y flujo de oxígeno (aire), así como el uso de refrigerante para controlar la temperatura del sistema. Como fuente de radiación ultravioleta, se utilizó una lámpara UV (Pen Ray 8W) de 5.4 cm de largo, un diámetro de 0.6 cm y una longitud de onda de 254 nm. La cantidad de catalizador utilizada fue de 0.8 g/L (Aproximadamente un monolito) disperso en una solución acuosa de 4-clorofenol, con una concentración inicial de 30 mg/L, agitación constante moderada y temperatura ambiente. La reacción se llevó a cabo en un medio ácido ajustando el pH a un valor de 4.0 usando una solución de ácido clorhídrico 0.3 M. El tiempo de reacción fue de 150 minutos, con toma de muestra (alícuotas de 1 mL) cada 10 minutos durante la primera hora y cada 20 minutos el resto del tiempo. La Figura 3.5 muestra un esquema del reactor.

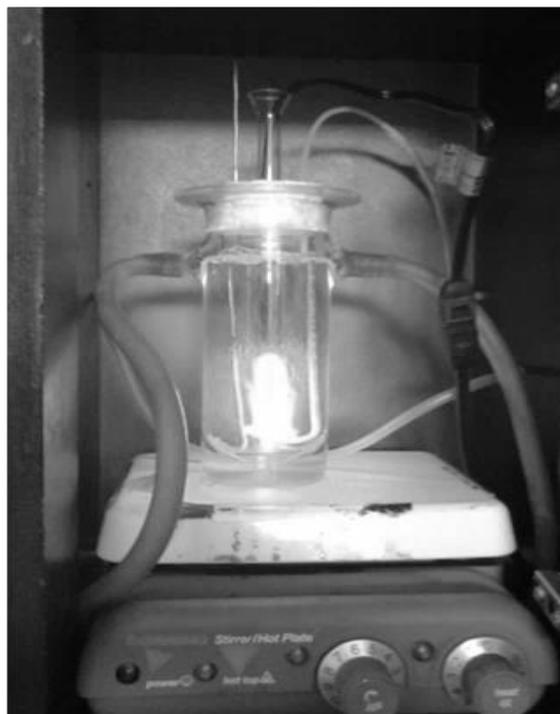


Figura 3.5. Sistema de reacción para medir el efecto fotocatalítico.

3.5.1 Análisis químico

El progreso de la reacción se verificó en función del tiempo. Todas las muestras fueron analizadas inicialmente por espectrometría UV-Vis. Posteriormente la eliminación de 4-clorofenol y la determinación de productos intermedios para el mejor material; incluyendo compuestos aromáticos y ácidos carboxílicos, se realizó por UHPLC en un equipo Vanquish Thermoscientific, en el cual la fase móvil utilizada fue 5 mM de solución de ácido sulfúrico-metanol en una relación 80:20 (v/v) con un flujo de 1.0 mL/min. La columna utilizada para la separación fue un Ascentis Express C-18 (Supelco) de 3 cm x 4.6 mm y 2.7 μm . Para la cuantificación de las muestras analizadas, se preparó una curva de calibración para cada uno de los subproductos estudiados utilizando 6 soluciones estándar con concentraciones entre 1 mg/L y 50 mg/L.

Para la determinación de los ácidos carboxílicos, se usó una mezcla de 970 mL de tampón fosfato de potasio monobásico (1.2 g en 1 litro de agua) y 30 mL de metanol como fase móvil (solución A) y metanol de grado HPLC como solución B, la proporción fue del 96.5% de la solución A y del 3.5% de la solución B a un caudal de 0.5 mL/min. La columna utilizada para la separación de los compuestos fue un Eclipse XDB C-18 marca Zorbax, 15 cm de largo y 4.6 mm de diámetro. Se preparó una curva de calibración para cada uno de los compuestos con 6 soluciones estándar con concentraciones entre 5 mg/L y 100 mg/L a partir de dos soluciones madre para cada compuesto.

CAPITULO IV

(RESULTADOS Y DISCUSIÓN)

En este apartado se presentan los resultados obtenidos de la síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de los materiales, así como el análisis y discusión de los mismos.

4.1. Influencia del método de incorporación del precursor de Ti

Para estudiar la influencia del método de incorporación del precursor de Ti en las propiedades morfológicas, estructurales y fotocatalíticas en los materiales, dos formas de adición fueron empleadas: *a) mediante impregnación por aspersion sobre el monolito de SiO₂ previamente sintetizado y b) mediante incorporación del sol de Ti de manera in-situ durante la preparación del sol de Si.*

4.1.1 Síntesis de los monolitos de SiO₂

La incorporación del precursor de Ti mediante impregnación por aspersion fue realizada una vez obtenidos los monolitos de SiO₂, tal como se describió en el capítulo anterior (apartado 3.1.1).

La formación de los monolitos (Figura 4.1), implicó un proceso de gelación, un tiempo de envejecimiento y un proceso de secado lento a temperatura ambiente. En un trabajo previo (R. González, 2013) se observó que el tiempo total necesario para la formación de los materiales es alrededor de 40 días, 25 días para la gelación y entre 12 o 15 días para la formación del monolito. Sin embargo, este puede variar dependiendo de la composición de la solución de hidrolisis, pudiéndose reducir el tiempo total de obtención en hasta 15 días, tal fue el caso del material PPS.

Todos los materiales presentaron una apariencia transparente con espesor de 2 mm y diámetro de 13 a 15 mm aproximadamente, la forma del monolito fue adoptada debido al recipiente en el cual fue depositada la solución.

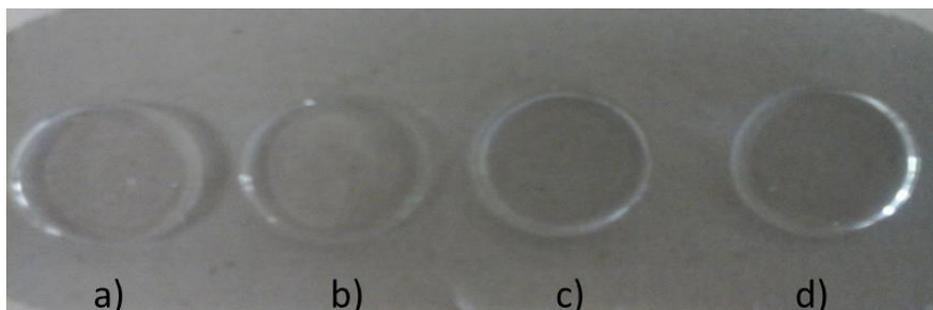


Figura 4.1. Monolitos de SiO_2 : a) PPS, b) SCS, c) SCSII y d) SCSIII

Se pudo observar que la cantidad de solución de hidrólisis adicionada durante la síntesis de los monolitos juega un papel importante en las características físicas de los mismos, con cantidades relativamente bajas de solución los materiales sufren fractura durante el proceso de secado, lo cual podría estar asociado a estructuras frágiles, posiblemente debido a reacciones incompletas de hidrólisis y condensación. Algunos de estos materiales se muestran en la Figura 4.2.



Figura 4.2. Materiales fracturados durante el proceso de secado.

Todos los materiales fueron tratados térmicamente con o sin flujo de aire. Pruebas preliminares, mostraron que a 500°C no se logra retirar por completo el templante (fase orgánica, CTAB), mientras que a 600 °C se elimina por completo dicho material, al no mostrar restos de carbón en las muestras (Figuras 4.3 y 4.4).



Figura 4.3. Materiales de Si tratados térmicamente a 500°C.

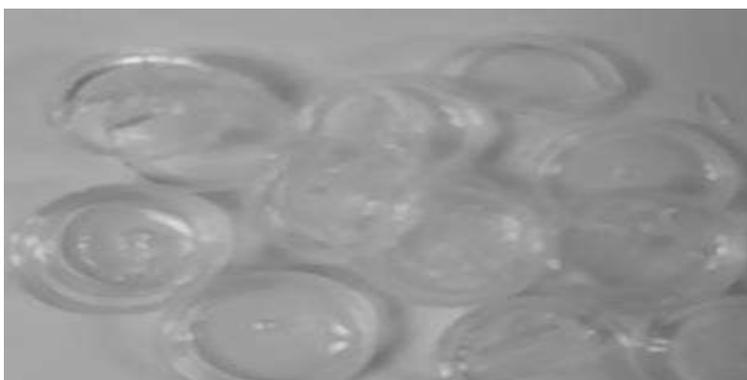


Figura 4.4. Materiales de Si tratados térmicamente a 600°C.

4.1.2 Caracterización de los monolitos de SiO₂

Todos los materiales fueron caracterizados por fisisorción de nitrógeno mediante la aplicación de los métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para determinar el área superficial específica y el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para la distribución y tamaño de poro promedio durante la desorción. Los resultados de área superficial y distribución de tamaño de poro son mostrados en las tablas 2 y 3.

Tabla 2. Monolitos de SiO₂ preparados con diferente solución de hidrólisis, tratados termicamente a 600°C sin flujo de aire.

Muestra	Área Superficial (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cc/g)	Forma del poro
PPS	779.2	3.4	0.52	Unimodal
SCS	751.9	1.4; 3.4	0.38	Bimodal
SCSII	875.8	3.4	0.19	Unimodal
SCSIII	432.3	1.4	0.12	Unimodal

Tabla 3. Monolitos de SiO₂, preparados con diferente solución de hidrólisis, tratados termicamente a 600°C con flujo de aire.

Muestra	Área Superficial (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cc/g)	Forma del poro
PPS	895.9	3.4	0.37	Unimodal
SCS	149.9	3.4	0.13	Unimodal
SCSII	518.7	3.4	0.09	Unimodal
SCSIII	-----	-----	-----	-----

En la mayoría de los casos se observaron valores de área específica superior a los 700 m²/g, lo cual es característico de este tipo de materiales. Esta propiedad es considerada de gran importancia para el caso de materiales que se pretenden ser usados como soporte para depositar una fase activa. Los materiales muestran un diámetro de poro similar, con valores dentro del rango de los materiales mesoporosos, excepto por el material SCIII tratado termicamente sin flujo de aire o con flujo de aire, el cual presenta valores en el rango de los materiales microporosos.

Todos los materiales presentaron diferencias significativas en sus valores de volumen de poro, siendo el material PPS el que presenta el mayor valor. De acuerdo a la composición de la solución de hidrólisis, se podría decir que la presencia de los dos solventes juntos (alcohol etílico e isopropanol), promueven la generación de poros con mayor tamaño durante el proceso de gelación debido a la posible formación de estructuras ramificadas. Es importante resaltar que la presencia de aire durante el proceso de tratamiento térmico provocó una disminución en el volumen de poro, este efecto podría deberse a un incremento en la velocidad con la cual se libera el templante y los solventes, provocando movimientos bruscos en la estructura que tienden a colapsarla.

Las Figuras 4.5 y 4.6 muestran las isotermas de adsorción-desorción y la distribución de tamaño de poro para los monolitos de SiO₂ con mejores valores de área superficial. Todos corresponden a isotermas del tipo IV, característicos de materiales mesoporosos, lo cual concuerda con los valores de diámetro de poro de las tablas 2 y 3. La forma de la histéresis es del tipo triangular H2 características de estructuras de poro algo complejas en las cuales la forma de síntesis es importante, en este tipo de histéresis se presenta el efecto de la cavitación por efecto de una evaporación inducida (Barret y col. 1951), tal como ocurre en el método EISA, empleado para la síntesis.

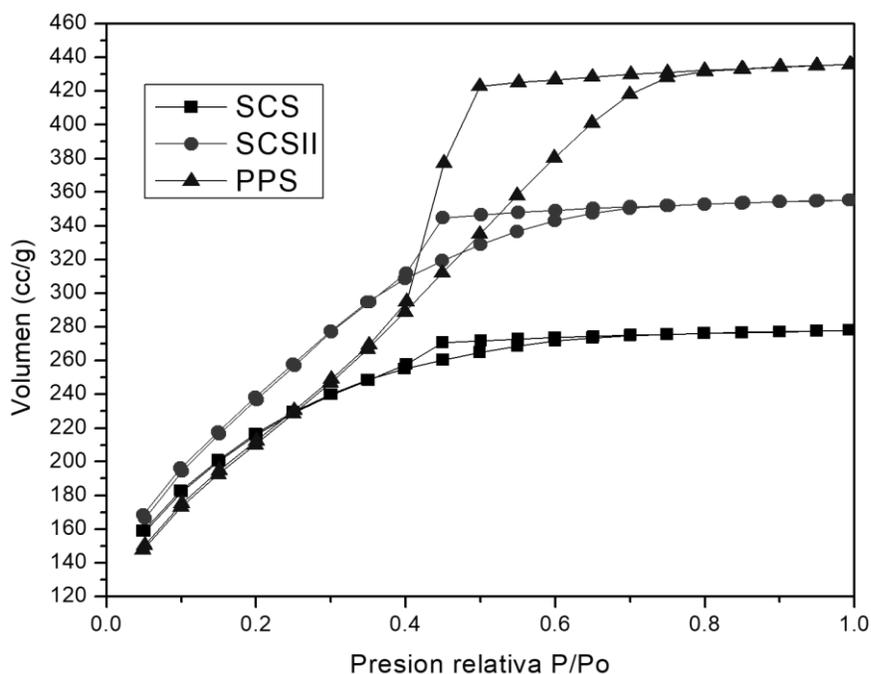


Figura 4.5. Isotermas de adsorción-desorción para los materiales de SiO₂ preparados con diferente solución de hidrólisis.

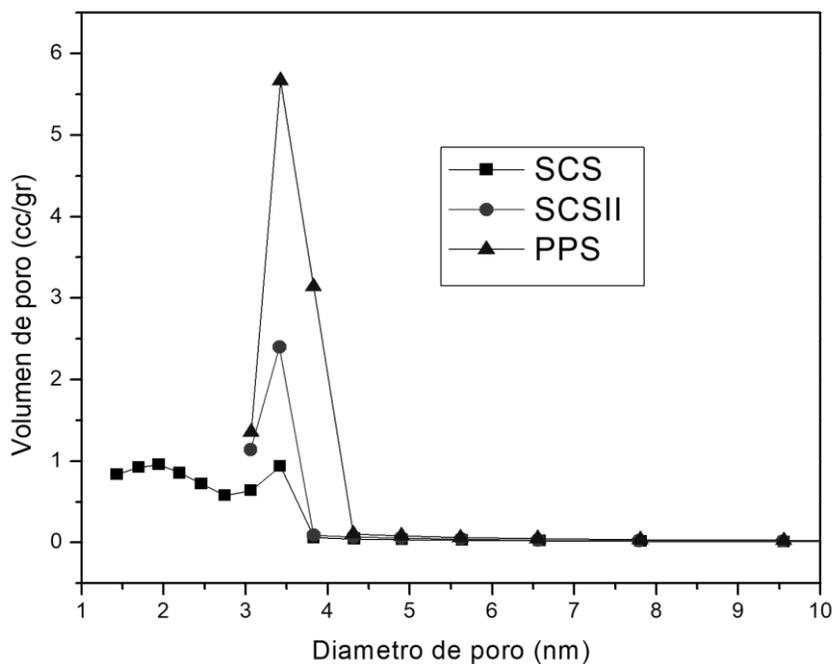


Figura 4.6. Distribución de tamaño de poro de los materiales de SiO₂ preparados con diferente solución de hidrólisis.

Los materiales PPS y SCS, que mostraron la mejor distribución de tamaño de poro (tabla 2), fueron analizados por difracción de rayos X. Los resultados se muestran en la Figura 4.7. De manera general, se observa que los monolitos de SiO_2 no presentan cristalinidad, solamente se muestra la presencia de una banda ancha con punto central a 24° en la escala 2θ , rango en el cual difracta el SiO_2 (Pabón y col. 2013), lo cual sugiere que los materiales son completamente amorfos bajo las condiciones de síntesis utilizadas. El material PPS, el cual presentó mayores volúmenes de adsorción (Figura 4.5), fue analizado mediante microscopía electrónica de barrido (Figura 4.8). La superficie no presentó aglomeración de partículas por lo que puede pensarse en superficies homogéneas y sin fracturas, con pequeñas imperfecciones visibles. Aunado a esto, un análisis EDS muestra la presencia del silicio y del oxígeno en relaciones atómicas cercanas a la teóricamente esperadas, con una variación aproximada del 4%, lo cual podría estar asociado a un exceso de átomos de oxígeno reacomodados en el interior de la estructura.

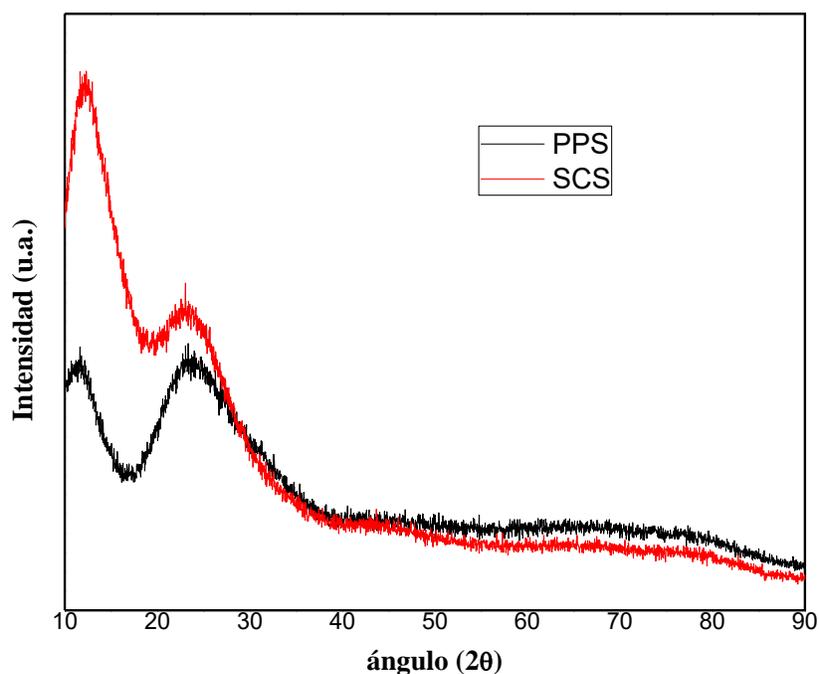


Figura 4.7. Patrones de difracción para los materiales PPS y SCS.

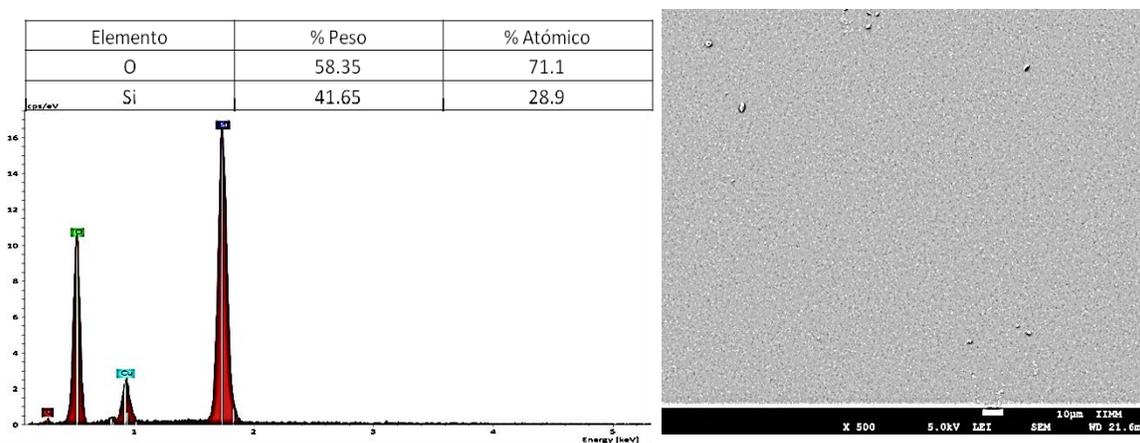


Figura 4.8. Micrografía y análisis EDS del material PPS.

4.1.3 Adición del precursor de Ti al monolito SiO₂ por aspersión

La impregnación por aspersión se realizó sobre el material de SiO₂ etiquetado como PPS. Inicialmente se intentó realizar por simple goteo, sin embargo, por las características superficiales de los monolitos fue complicado que una gota normal pudiera absorberse sobre dicha superficie, observándose nula adherencia. Para solucionar dicho problema se disminuyó el diámetro o tamaño de la gota, implementando un sistema de aspersión, mediante esta técnica se pretendió que las gotas con mucho menor diámetro pudiesen ser adheridas y penetrar en el monolito.

La Tabla 4 muestra los resultados de cuatro etapas de aspersión para dos monolitos seleccionados de manera arbitraria (muestra 1 y muestra 2), cuya masa inicial antes del proceso de aspersión fue de 0.1854 y 0.1528, respectivamente. Mediante la variación de peso después del proceso de aspersión, secado y tratamiento térmico, se estimó la cantidad de material depositada en los monolitos en cada etapa del proceso. Al final se observó una ganancia alrededor del 7% en peso para ambos materiales, este porcentaje está asociado a las especies de TiO₂ depositadas sobre el material de SiO₂.

Tabla 4. Porcentaje de peso ganado para los monolitos de SiO₂ impregnados con el precursor de Ti.

MUESTRA	W ₀	W ₁	W ₂	W ₃	W ₄	W _{ganado}	%W _{ganado}
TSIM 1	0.1854	0.1866	0.1894	0.1939	0.1994	0.0140	7.02
TSIM 2	0.1528	0.1538	0.156	0.1598	0.1644	0.0116	7.05

4.1.4 Caracterización de los materiales obtenidos por aspersión

Mediante fisisorción de nitrógeno, utilizando el método de BET, se obtuvo un valor de área superficial alrededor de 589.6 m²/g, esta es menor al valor de área que presentó el monolito antes de ser impregnado. La pérdida de área sugiere que especies de titanio podrían estarse depositando preferentemente en la superficie del SiO₂. El diámetro de poro promedio obtenido fue de 3.8 nm, característico de materiales mesoporosos, lo cual indica que no hubo obstrucción del poro después del proceso de aspersión. Finalmente, se observó volumen de poro de 0.45 cc/g, alrededor de un 14% menos del monolito antes de ser impregnado.

El patrón de difracción denominado TSIM de la Figura 4.9 corresponde a los materiales obtenidos por aspersión (mostrados en la tabla 4). También se muestran los patrones de difracción para los materiales de SiO₂ y de TiO₂ sintetizados de forma separada. Para el caso del material de TiO₂ se pueden apreciar los patrones de difracción característicos de la fase anatasa, en la escala 2θ, cerca de 25, 36, 54.3, 55.1 y 63.4 correspondientes a los planos (101), (103), (105), (200) y (204), respectivamente. Mientras que los observados a 27.5, 41.2, 56.6 y 69.25, correspondientes a los planos (110), (111), (220) y (301), respectivamente, se refieren a fases de rutilo (Hari et al. 2006; Shri and Madhavan 2013). En el caso de los materiales de SiO₂ y aquel donde el precursor de Ti se adicionó por aspersión a la estructura de SiO₂ muestran una estructura desordenada, mostrando únicamente la banda característica que corresponde al SiO₂ en la escala 2θ cercana a los 24°,

es importante mencionar que quizá la poca cantidad de TiO_2 depositada no es suficiente para detectarlo por esta técnica.

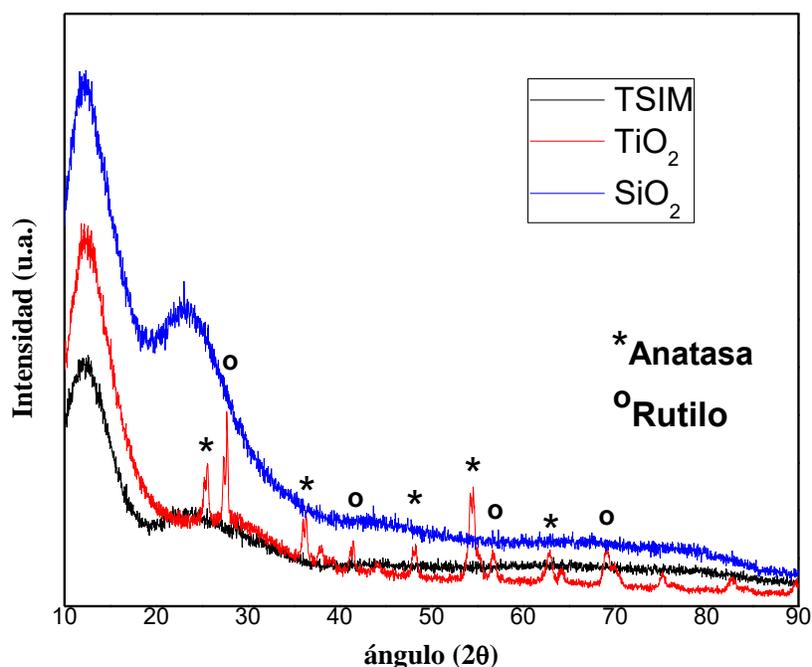


Figura 4.9. Patrones de Difracción del material obtenido por aspersion y los materiales SiO_2 y TiO_2 .

La Figura 4.10 muestra la morfología de la superficie del monolito, se puede apreciar la presencia del material de titanio sobre el monolito de SiO_2 (PPS), lo hace formando placas de diversas formas y tamaños, como si se tratase de un recubrimiento fragmentado. Este efecto normalmente ocurre durante el proceso de secado y tratamiento térmico. Los resultados de un mapeo elemental en un punto fijo para el mismo material (Figura 4.11) muestra la distribución de especies de titanio, silicio y oxígeno en la superficie. En el caso del Ti (Figura 4.11b), este se hace presente de forma intensa en los bloques formados sobre el monolito. El silicio se hace presente en toda la estructura, pero con mayor intensidad en las grietas (Figura 4.11c) y en el caso del oxígeno, éste se encuentra distribuido en toda la estructura (Figura 4.11d). Este hecho permite aseverar la formación de algunas

especies de Si-O-Ti, producto de la interacción electrónica entre las especies de Ti con el Si. Sin embargo, la alta concentración de Ti observada en los bloques formados podría estar asociada a la presencia de TiO₂ depositado sobre la superficie del SiO₂, concluyendo que el material de SiO₂ actúa en gran parte como soporte para las especies de Ti.

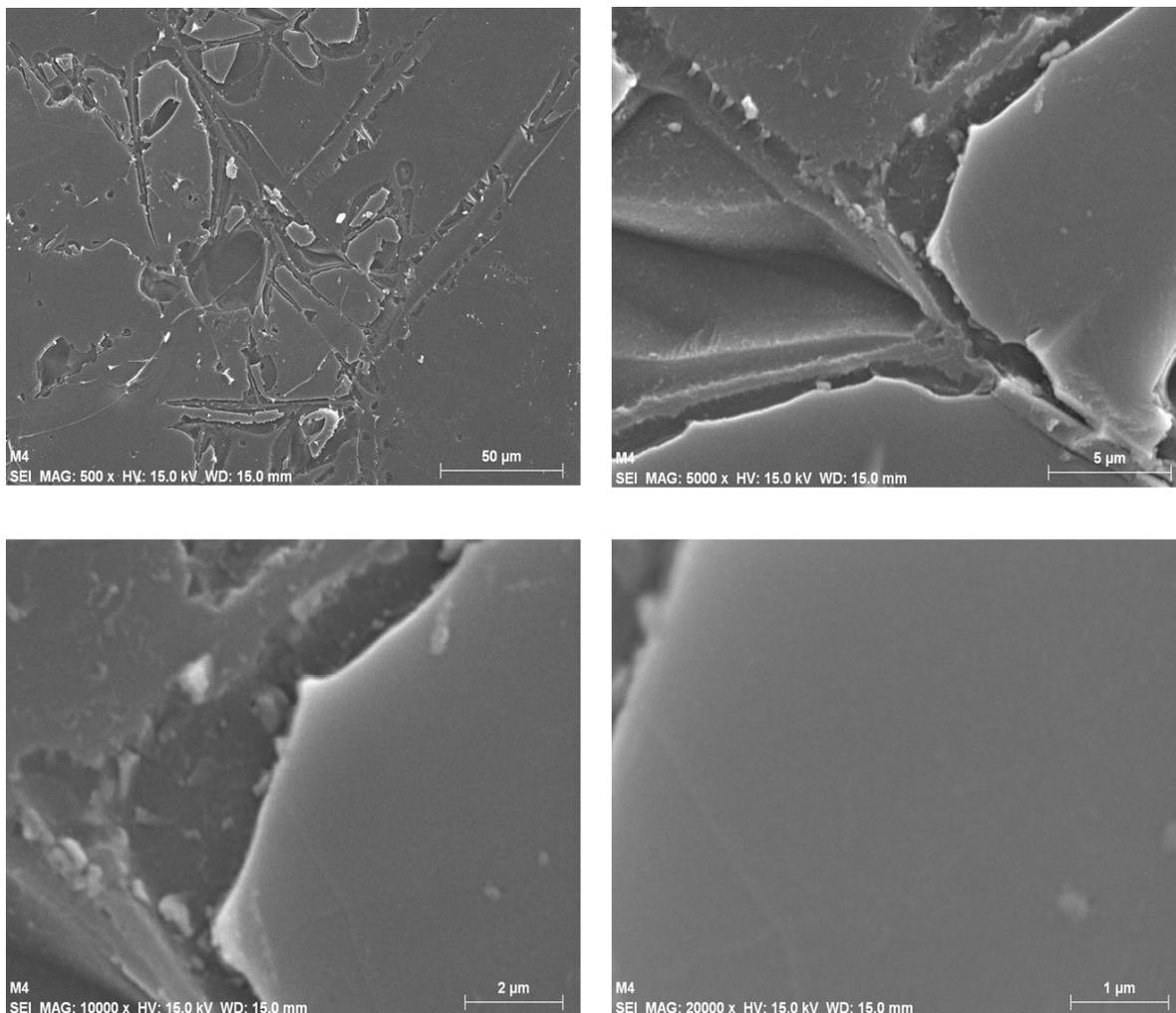


Figura 4.10. Imágenes de MEB del material obtenido por aspersión a diferentes magnificaciones.

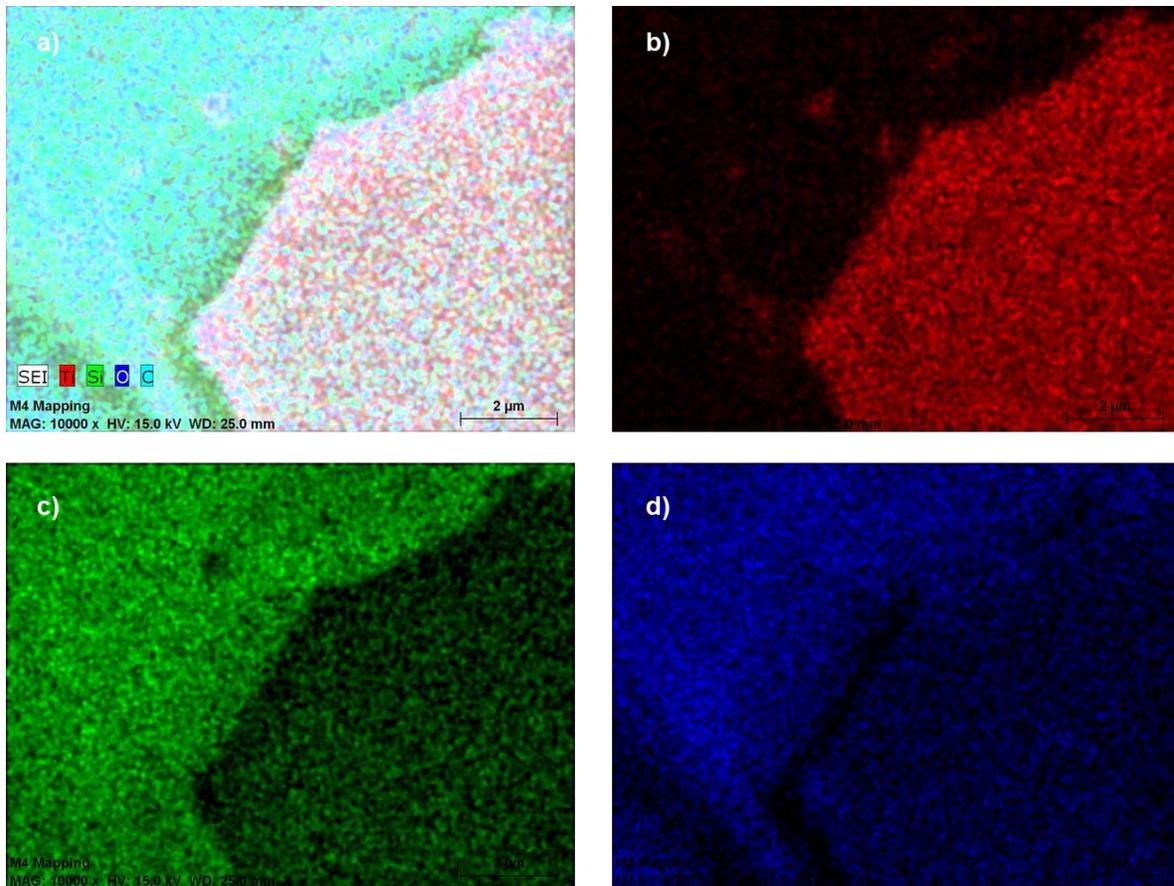


Figura 4.11. Resultados del Mapeo para el material obtenido por aspersión: a) General, b) Titanio, c) Silicio y d) Oxígeno.

4.1.5. Adición in-situ del precursor de Ti durante la síntesis del sol de Si

En esta sección se muestra el análisis y la discusión de los resultados para los materiales monolíticos con 14% en peso de Ti, en los cuales el precursor de Ti fue adicionado de manera *in-situ*. Se le conoce de esta forma a la adición del precursor de Ti durante el proceso de preparación del sol de Si, la finalidad es generar una interacción directa entre las especies de Ti con las de Si durante las reacciones de hidrólisis y condensación, tal efecto pudiera promover la formación de enlaces Si-Ti-Ox.

Se observó que la forma de adición del precursor de titanio y las condiciones de tratamiento térmico son parámetros clave en las propiedades físicas, morfológicas,

estructurales y fotocatalíticas de los materiales. Dos casos fueron analizados: en el primer caso el precursor de Ti se adicionó de forma directa al sol de Si, mientras que en el segundo, se preparó un sol con el precursor de Ti (utilizando etanol como solvente y ácido nítrico como catalizador) y fue adicionado al sol de Si. Los materiales fueron tratados térmicamente a 600 °C con o sin flujo de aire.

En el primer caso, se obtuvieron monolitos de apariencia opaca con estructuras cristalinas de anatasa y de rutilo después del tratamiento térmico, estos fueron denominados como TSIN. Mientras que en el segundo caso, se produjeron materiales con apariencia transparente, mostrando estructuras amorfas o de cristal de tamaño pequeño, estos fueron denominados como TSINS. La Figura 4.12 muestra físicamente dichos materiales.



Figura 4.12. Monolitos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ obtenidos de forma in-situ: a) Adición directa del precursor de Ti, b) Adición del precursor de Ti como un sol.

4.1.6 Caracterización de los materiales *in-situ*

Mediante un análisis de temperatura programada se analizó la descomposición de los materiales, para tal propósito se realizaron pruebas de análisis termogravimétrico (TGA) y se midió la diferencial del flujo de calor (DSC, por sus siglas en inglés). Los resultados del análisis TGA usando flujo de nitrógeno para los materiales TSIN y TSINS se muestran en la Figura 4.13. Durante la primera etapa

del tratamiento térmico (25 °C a 125 °C), el material TSINS sufrió la mayor pérdida de peso, éste mostró una pérdida de aproximadamente un 18%, mientras que el material TSIN cerca de un 10%. Esta diferencia podría estar asociada con la cantidad de solvente usado durante el proceso de síntesis; ya que para el primer material se utilizó mayor cantidad que para el segundo. Recordando, además, que en esta etapa es donde se elimina gran parte de los compuestos que no reaccionaron (solventes), los cuales tienen un punto de ebullición relativamente bajo, tal es el caso del agua y el alcohol etílico.

En la segunda etapa del tratamiento térmico (125 °C a 600 °C), donde puede ocurrir un reordenamiento estructural más severo y en el que la fase orgánica utilizada para modelar la estructura del material se libera por completo, el material TSINS sufrió una pérdida de peso (con una pendiente casi constante) de aproximadamente 7%. Este comportamiento hace suponer que dicho material podría poseer buena estabilidad térmica. En el caso del material TSIN, éste presentó notables variaciones en la pérdida de peso; de 125°C a 225°C existe una pérdida alrededor de un 7.5%, la cual puede ser atribuida a la eliminación de grupos hidroxilo y moléculas de agua superficial (Smith y col. 2010), de forma similar, de 225° a 600° se observó una pérdida cercana al 10%, haciendo un total de 17.5% en esta segunda etapa de tratamiento. Su comportamiento podría estar asociado a una fuerte reestructuración, permitiendo que la fase orgánica salga más rápido, y al mismo tiempo al inicio de la formación de las fases cristalinas, ya que es en este período, donde podría ocurrir el ordenamiento de las especies, formando los patrones característicos.

En el caso del análisis DSC (Figura 4.14), los resultados no muestran picos endotérmicos o exotérmicos. Esto sugiere que los materiales sintetizados no presentan cambios o transiciones de fase de manera espontánea durante el proceso de tratamiento térmico.

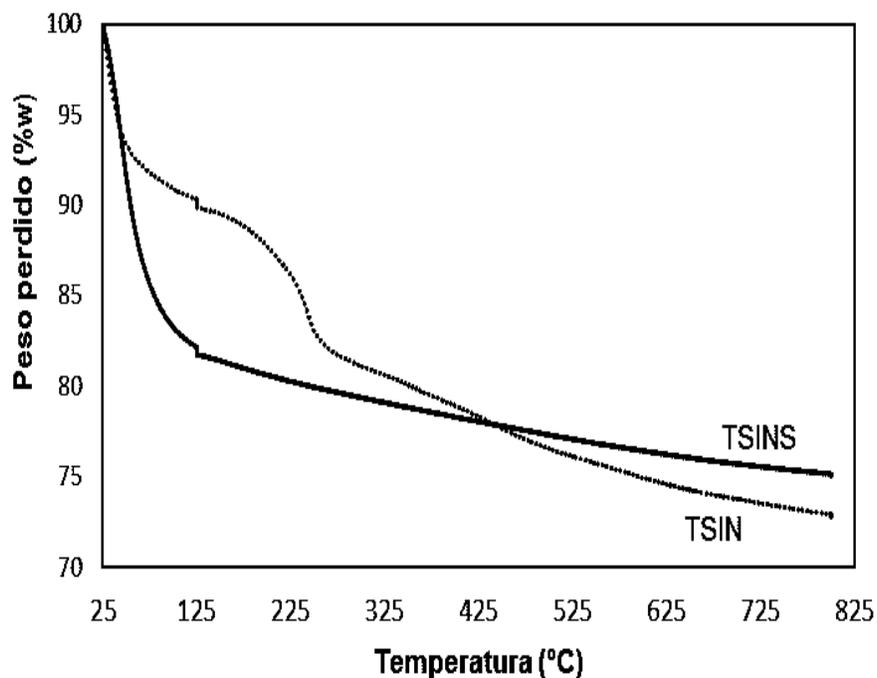


Figura 4.13. Diagramas TGA: Adición directa del precursor de Ti, — Adición del precursor de Ti como un sol.

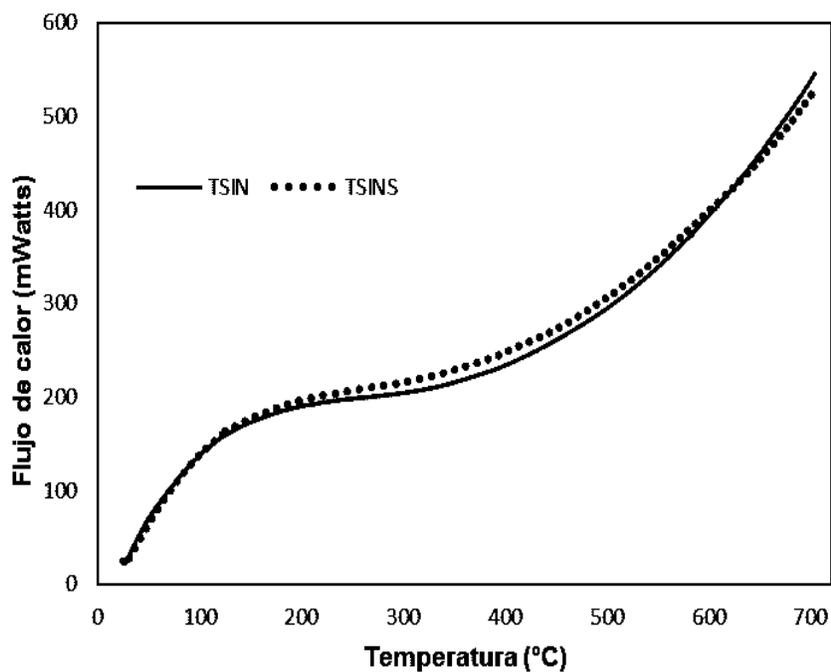


Figura 4.14. Diagramas DSC: — Adición directa del precursor de Ti, Adición del precursor de Ti como un sol.

Todos los materiales fueron caracterizados por fisisorción de nitrógeno, las propiedades del área superficial y la distribución del tamaño de poro obtenidas por esta técnica se muestran en las Tablas 5 y 6. De acuerdo con estos resultados, se puede decir que las variables de síntesis y las condiciones de tratamiento térmico tienen un efecto en las propiedades texturales de los materiales obtenidos. Aquellos en los que se añadió directamente el precursor de Ti presentan una mayor variación del área superficial específica y del diámetro promedio de poro, lo que podría estar asociado con una mayor interacción entre Si y Ti durante el proceso de secado y tratamiento térmico, lo que provoca la reorganización de las especies. En el caso de los materiales en los que el sol de Ti fue adicionado al sol de Si, estos mostraron valores de área superficial cercanos a 800 m²/g, incluso mayor que algunos materiales de SiO₂ obtenidos por el método tradicional sol-gel, que tienen valores entre 200 m²/g y 700 m²/g (S. L. Orozco-Cerros y col. 2010) (Sun y col. 2013). Estos resultados son interesantes, ya que nos permiten resaltar que a través del método de síntesis EISA, durante la preparación de SiO₂, la fase activa puede ser depositada sin sacrificar el valor del área superficial expuesta, lo que no sucedería con otros métodos, como la impregnación, por ejemplo, donde normalmente se espera que la adición de fases activas disminuya el área de superficie específica, ya que obstruyen los poros del soporte.

Tabla 5. Materiales con adición directa del precursor de Ti precursor, tratados térmicamente a 600 °C con flujo o sin flujo de aire.

Muestra	Área superficial específica (m ² /g)	Tamaño de poro promedio (nm)	Volumen de poro promedio (cc/g)	Forma del poro
TSIN	527.9	3.8	0.75	Unimodal
TSIN F/A	813.8	4.9	0.90	Unimodal

Tabla 6. Materiales con adición del precursor de Ti como un sol, tratados térmicamente a 600°C con flujo o sin de aire.

Muestra	Área superficial específica (m ² /g)	Tamaño de poro promedio (nm)	Volumen de poro promedio (cc/g)	Forma del poro
TSINS	756.4	3.4	0.17	Unimodal
TSINS F/A	788	3.1	0.27	Unimodal

En el caso de la distribución del tamaño de poro, la cual se muestra en la Figura 4.15 y la Figura 4.16, todos los materiales muestran diámetros de poro en el rango comprendido para materiales mesoporosos de acuerdo con la clasificación IUPAC, observando los valores más grandes para el volumen de poro en aquellos materiales en los que se añadió directamente el precursor de Ti. Efecto que podría deberse al ordenamiento estructural de las especies, las cuales generan espacios vacíos, aumentando el volumen de poros del sistema.

El flujo de aire durante el proceso de tratamiento térmico también afecta las propiedades finales del material, dependiendo de la reorganización de las especies en la estructura. En este caso particular, ambos materiales, TSIN y TSINS, se benefician cuando se tratan térmicamente con flujo de aire, observando un aumento en el valor del área superficial asociada con un aumento en el volumen de poro, esto quizá se debe a que durante este proceso, la reorganización de las especies se produce de manera más ordenada, a pesar de que el componente orgánico y los compuestos volátiles se ven obligados a abandonar a una mayor velocidad. Esto evita el colapso de la estructura que ocupa momentáneamente el espacio ocupado por dichas especies liberadas. Estas propiedades podrían influir directamente en la actividad catalítica ya que el material pudiera ofrecer una ventaja en la adsorción-desorción de las especies reactivos-productos durante el proceso de reacción.

Las isothermas de adsorción-desorción resultantes son de tipo IV. Estas son características de los materiales mesoporosos la cual es del tipo triangular H2 producida por el método de síntesis utilizado (Sun y col. 2013). El material TSINS tratado termicamente sin flujo de aire muestra los menores volúmenes de adsorción. Esto coincide con el valor de volumen de poro, que también es el más bajo. En el caso del material TSIN (tratado con flujo de aire), éste exhibe volúmenes de adsorción mas bajos que TSIN calentado sin flujo de aire, esto a presiones relativas bajas. Sin embargo, para valores superiores a 0.8 los volúmenes son mayores. Sus volúmenes de adsorción también coinciden finalmente con su volumen de poro.

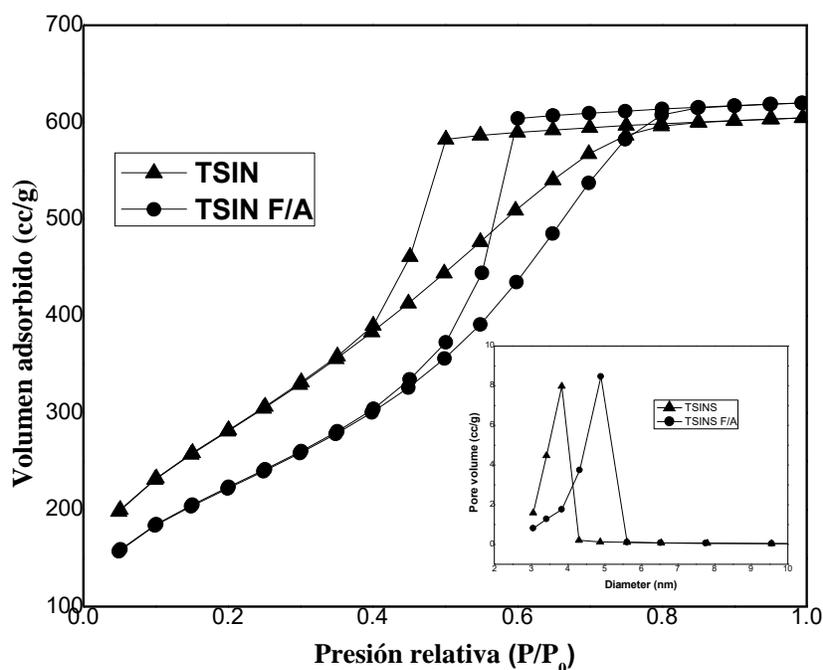


Figura 4.15. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y distribución de tamaño de poro para los materiales con adición directa de el precursor de Ti: -▲- tratados sin flujo de aire, -●- tratados con flujo de aire.

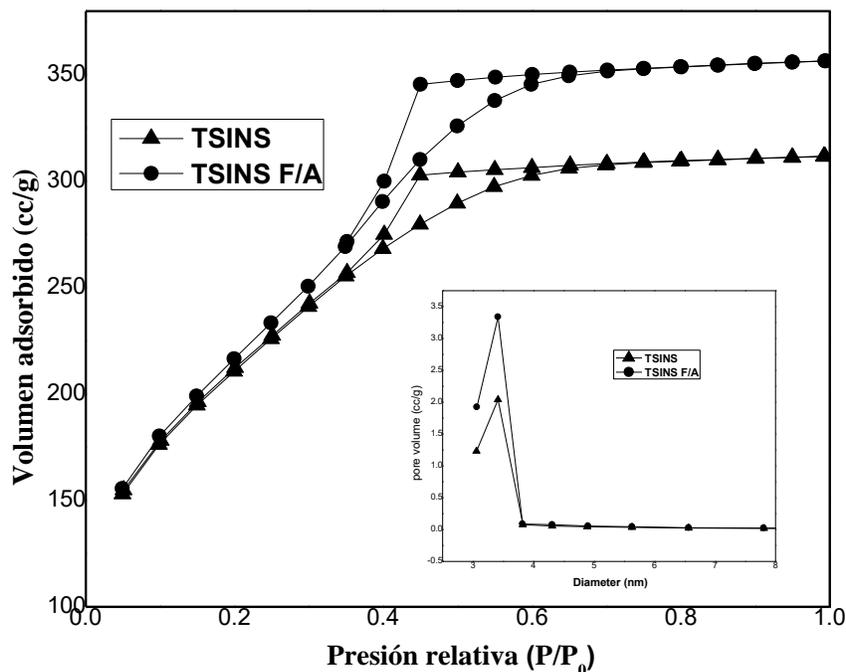


Figura 4.16. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y distribución de tamaño de poro para los materiales con adición del precursor de Ti como un sol: -▲- tratados sin flujo de aire, -●- tratados con flujo de aire.

Los patrones de difracción de rayos X para los materiales tratados térmicamente con flujo de aire se muestran en la Figura 4.17. Aquellos en los que se agregó directamente el precursor de Ti se observaron materiales cristalinos, mostrando picos característicos correspondientes a la fase anatasa en el ángulo 2θ cerca a 36.6, 44, 54 y 63.4, correspondientes a los planos (103), (004), (105) y (204), respectivamente. Las señales observadas en 27.5, 41, 56.6 y 69, correspondientes a los planos (110), (111), (220) y (301), respectivamente, se refieren a las fases de rutilo (Hari-Bala y col. 2006) (Shri-Prasad y col. 2013). En el caso de los materiales en los que el precursor de Ti se añadió como un sol, se observa una estructura amorfa, que muestra solamente la banda característica correspondiente al SiO₂. En este caso, es posible suponer que durante el proceso de síntesis la presencia del solvente, y específicamente, la influencia del catalizador pudieron haber contribuido

fuertemente en la distribución homogénea de la fase activa, evitando la precipitación del Ti o la formación de fases anatasa y rutilo. Esto podría dar lugar a la posible formación de un mayor número de estructuras con enlaces Ti-O-Si, manteniendo las especies de Ti distribuidas en la matriz de sílice. Quizás esta podría ser la razón, para explicar la apariencia de estructuras blancas u opacas en el primer caso, y estructuras transparentes en el segundo caso. Finalmente, es importante mencionar que no se observaron diferencias significativas en los patrones de difracción para los materiales tratados térmicamente sin flujo de aire.

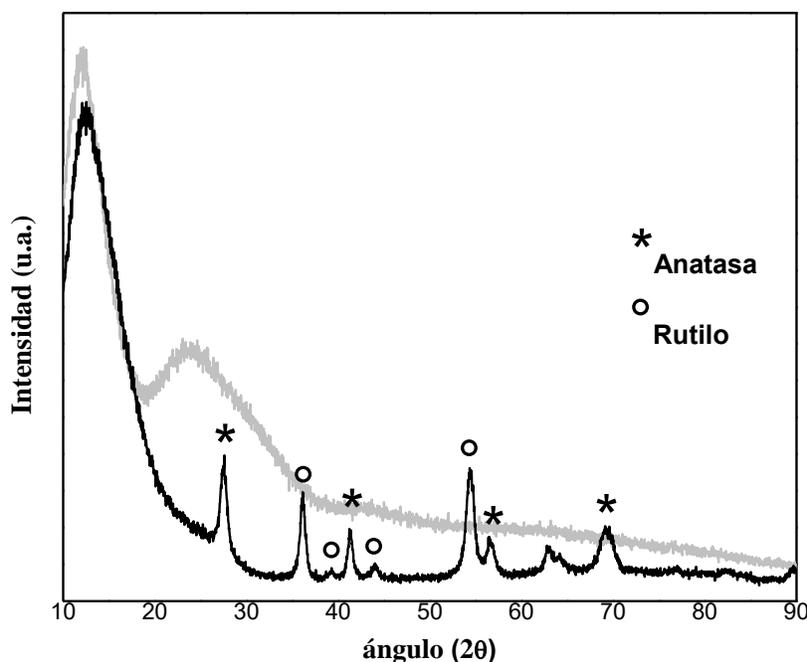


Figura 4.17. Patrones de difracción de los materiales tratados térmicamente con flujo de aire: — adición directa de precursor de Ti, — adición del precursor de Ti como un sol.

La Figura 4.18 muestra las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido para materiales con las mejores propiedades de área superficial, mostrando micrografías a 5,000x y 20,000x. En el caso de los materiales en los que se añadió directamente el precursor de Ti, se puede observar la presencia de material expuesto en la superficie. Este material pudo ser aquel detectado durante el análisis

de difracción de rayos x, y que de acuerdo a los resultados de la Figura 4.17, podría tratarse de conjuntos de partículas de titanio ordenadas en cierta dirección. El tamaño de partícula observado está entre 80 y 100 nm. Estos valores son similares al material comercial Degussa P25, el cual está constituido por partículas de hasta 85 nm para la fase anatasa (Ohno y col. 2001). En el caso de los materiales en los que se añadió el precursor de Ti como un sol, se observan estructuras homogéneas sin defectos superficiales, sobresaliendo algunas partículas de aproximadamente 1.21 μm , los cuales pudieran ser pequeñas precipitaciones de material. Cabe mencionar que, en ambos casos, los monolitos no presentan grietas o discontinuidad en la superficie. Por lo tanto, se puede inferir que el material sintetizado es un material estable térmica y mecánicamente.

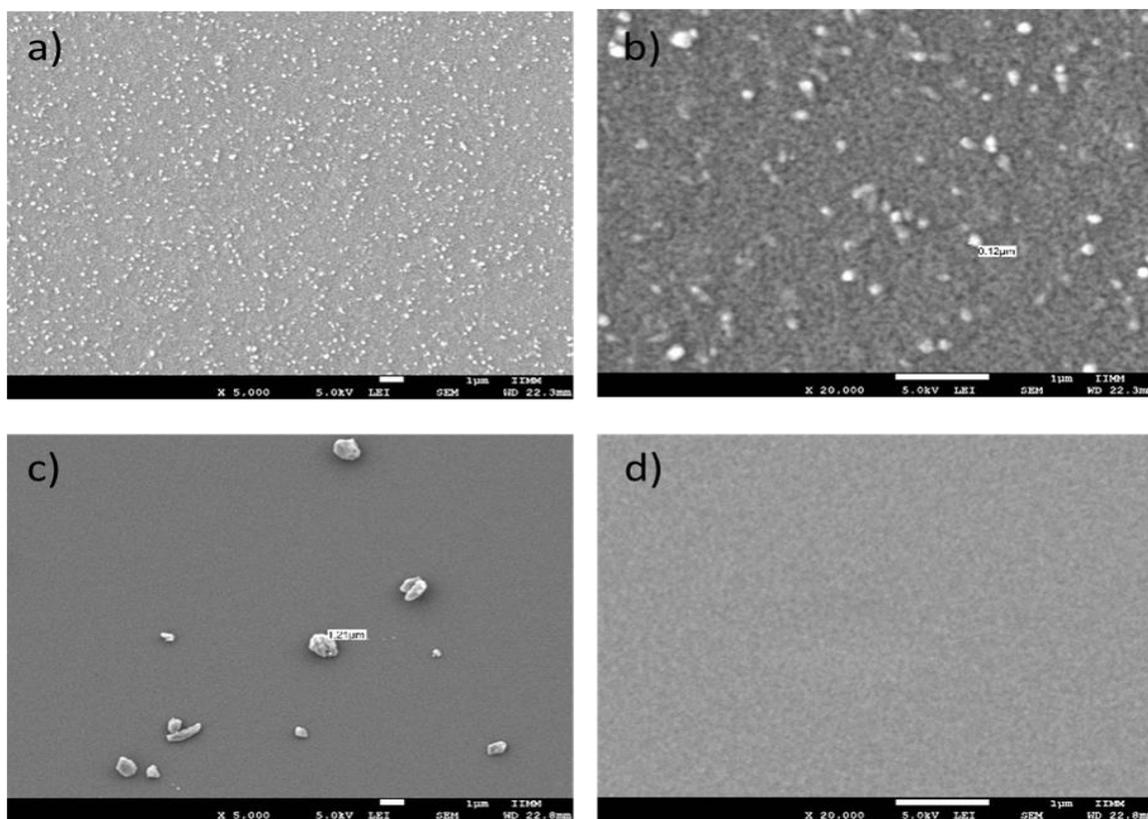


Figura 4.18. Imágenes de MEB A 5000x y 20000x: (a y b) adición directa del precursor de Ti, (c y d) adición del precursor de Ti como un sol.

Los resultados del análisis por microscopía electrónica de transmisión se muestran en las figuras 4.19 y 4.20. En el caso de los materiales en los que el precursor de Ti se agregó directamente al sol de Si (Figura 4.19), se observaron estructuras con crecimientos de cristales locales o puntuales, su forma es similar a la de un moño formado por fases que se extienden en diferentes direcciones con longitudes que oscilan entre 0.41- 0.49 nm. Por lo tanto, esto hace suponer que el centro fue el promotor del crecimiento de dichas partículas durante el tratamiento térmico, que es donde podrían haberse formado las fases características de la Titania. Es importante mencionar que parece que no todas las formas terminaron de desarrollarse, ya que algunas tienen formas más esféricas. Por otro lado, en el caso de los materiales en los que se agregó el sol de Ti (Figura 4.20), estos exhiben formación de fases cristalinas dispersas sobre el monolito de SiO₂, muy comunes en este tipo de materiales, con tamaños de cristales correspondientes a la fase anatasa, orientados en el plano (101) (Avilés-García y col. 2017) (Liu y col. 2013) con un espacio interatómico de 0.35 nm y que no fue posible observar por DRX.

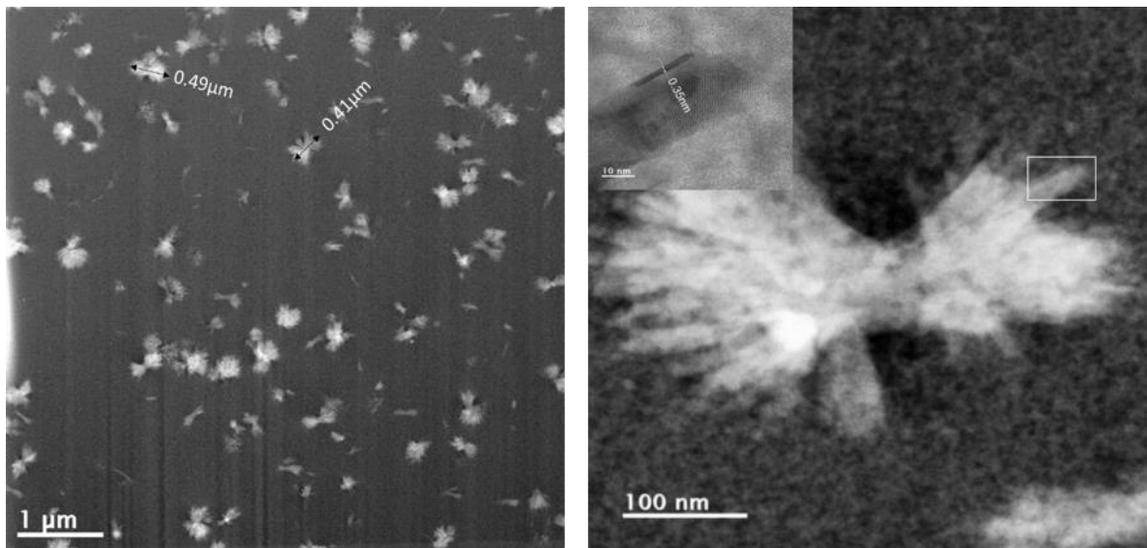


Figura 4.19. Imágenes de MET para los materiales TSIN.

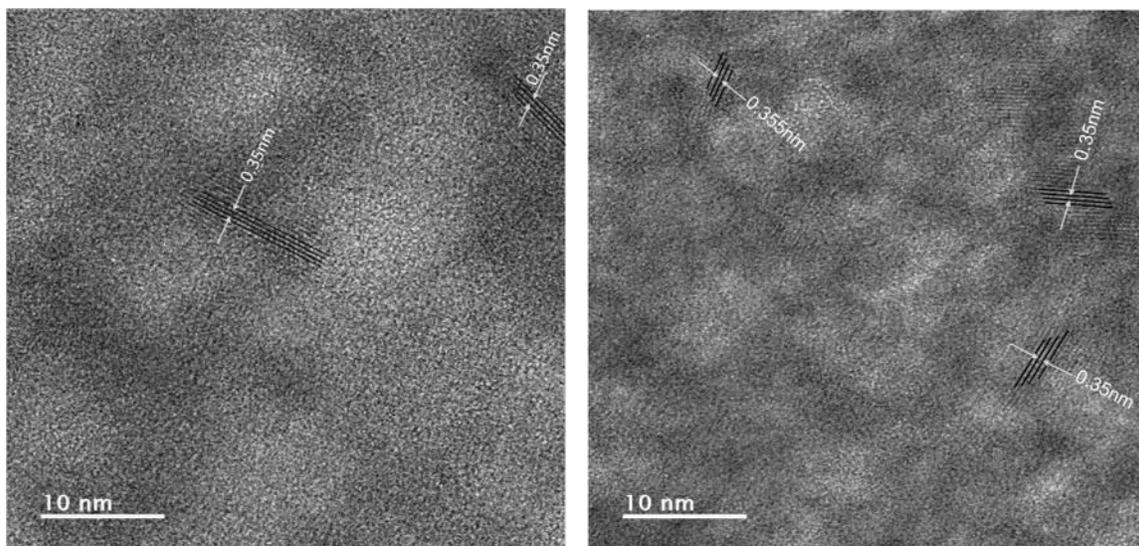


Figura 4.20. Imágenes de MET de alta resolución para los materiales TSINS.

4.2. Actividad fotocatalítica de los materiales

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la evaluación catalítica utilizando los materiales analizados anteriormente en este capítulo. Es importante recordar que todos los materiales fueron probados en la degradación fotocatalítica del 4-clorofenol (molécula modelo) en solución acuosa, partiendo de una concentración inicial de 30 ppm. La reacción se llevó a cabo a una temperatura ambiente y agitación constante.

La cantidad de catalizador utilizada fue de 0.8 g/L, la reacción se llevó a cabo en medio ácido (pH de 3-4) ajustado con una solución de ácido clorhídrico 0.003 M. El tiempo de reacción total fue de 120 minutos con toma de muestra cada 10 minutos en la primera hora y cada 20 minutos la segunda hora.

La cinética de la reacción, inicialmente se verificó por espectrofotometría UV/Vis, obteniéndose valores de absorbancia para las muestras tomadas en los diferentes tiempos. Estos valores de absorbancia están asociados a la concentración del 4-clorofenol, además de las especies orgánicas que absorben a la misma longitud de

onda, tal es el caso de la hidroquinona, del fenol y del 4-clorocatecol, las cuatro especies en conjunto fueron definidos como concentración de materia orgánica [MO] y fue obtenida asociando los valores de absorbancia a una curva de calibración previamente realizada, obteniéndose por ecuación $y=95.1291x-0.95974$, donde y es el valor de la concentración [MO] y x el valor de la absorbancia, la cual mostró un factor de correlación de 0.9986.

4.2.1. Fotólisis y adsorción

Previo a la evaluación fotocatalítica de los materiales, se hicieron pruebas de fotólisis y adsorción. En el primer caso se trata de observar el efecto de la luz, iluminando la solución de reacción en ausencia de catalizador, mientras que, en el segundo caso, se trata de poner en contacto al sólido con la solución de reacción, en ausencia de luz. El objetivo es medir el cambio real de la concentración de cualquier reactivo debido al efecto fotocatalítico. La Figura 4.21 muestra los resultados obtenidos.

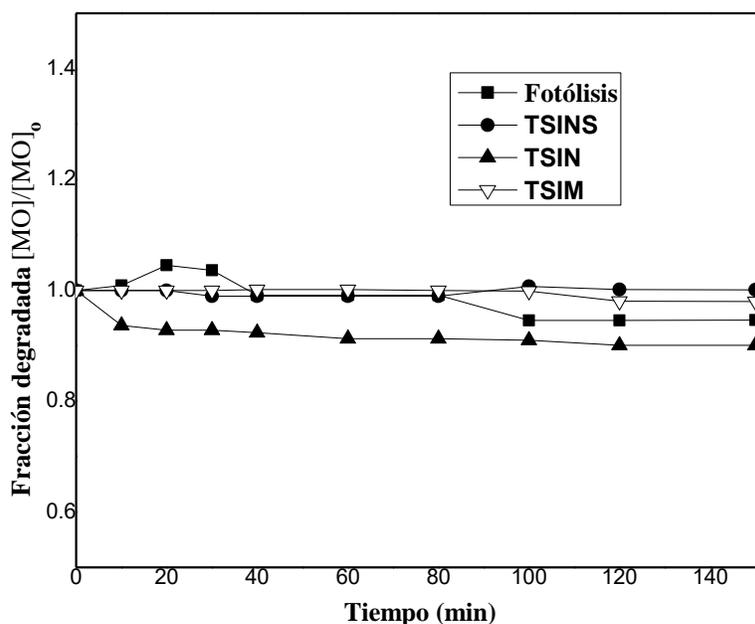


Figura 4.21. Efecto de fotólisis y adsorción de los materiales.

En el caso de la fotólisis se observó un incremento aparente en la concentración en los primeros 20 minutos. De acuerdo a Martín Del Campo y col. (2011), este incremento no es propiamente en los reactivos, ellos lo atribuyen a un fenómeno electrónico que modifica el espectro de absorbancia UV de la solución, este fenómeno se describe como un periodo de fotoinducción asociado a la formación de radicales libres. Entre 80 y 100 minutos se aprecia una disminución aproximada del 5% en la concentración del reactivo para estabilizarse en dicho valor.

En el caso del fenómeno de adsorción, el material al cual se le adicionó el precursor de Ti por aspersión (TSIM), éste no muestra gran cambio respecto a la concentración inicial (2% en 150 minutos). Por lo tanto, se concluye que, con este material, no hay remoción de 4-CP por medios físicos. El material al cual el precursor de Ti fue adicionado de forma directa durante la preparación del sol de silicio (TSIN), presentó un efecto de adsorción, observándose una disminución cercana al 7% en la concentración inicial, este efecto pudiera ser debido a una quimisorción producida por las especies de Ti expuestas en la superficie que no necesitan ser foto excitadas. Finalmente, el material en el que se adicionó el sol de titanio al sol de silicio (TSINS), no muestra cambios en la concentración inicial hasta después de los 80 minutos, donde se observa un ligero incremento en la concentración del reactivo, efecto que podría ser atribuido a la solución de HCl que se utiliza para ajustar el pH de la solución de 4-clorofenol.

4.2.2 Comportamiento de los óxidos de Si y de Ti

El monolito de SiO_2 (denominado PPS), el cual fue descrito en el primer apartado de este capítulo y el monolito de TiO_2 sintetizado por el método EISA utilizando una solución similar a aquella empleada para los materiales de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, fueron probados, por separado, en la degradación del 4-clorofenol, la Figura 4.22 muestra su comportamiento. Se observó poca remoción en el caso del material de SiO_2 , menos del 40% de la concentración inicial. De acuerdo a Arai y col. (2006), la sílice tiene un valor de pH en el punto isoeléctrico de 2.25, por esta razón, a valores de

pH de 3.0-4.0, la superficie se encuentra cargada negativamente impidiendo que una gran cantidad de moléculas de contaminantes como los clorofenoles puedan adsorberse y por lo tanto removerse. En los primeros 100 minutos se observa un proceso de desorción de las moléculas de orgánicas y hasta después de ese tiempo se logra una remoción de aproximadamente el 38%. Aun cuando se sabe que la Sílice es un material inerte, los grupos hidroxilo que pudiera poseer en la superficie pueden interactuar con la iluminación participando como especies oxidantes, esto pudiera ser una razón por la cual se logra la degradación mencionada (Orosco-ceros y col, 2010). En cambio, el material de TiO_2 , fue más activo, logrando una remoción alrededor del 60% en 150 minutos de reacción, este porcentaje de remoción es muy similar al que presenta el material comercial denominado Degussa P25 bajo las mismas condiciones de reacción (González R. y col. 2013), el cual presenta una remoción del 58% de materia orgánica. Debe considerarse que aun cuando el TiO_2 es por excelencia el mejor fotocatalizador, su baja área superficial expuesta limita su actividad en los procesos de adsorción-desorción durante los procesos de reacción.

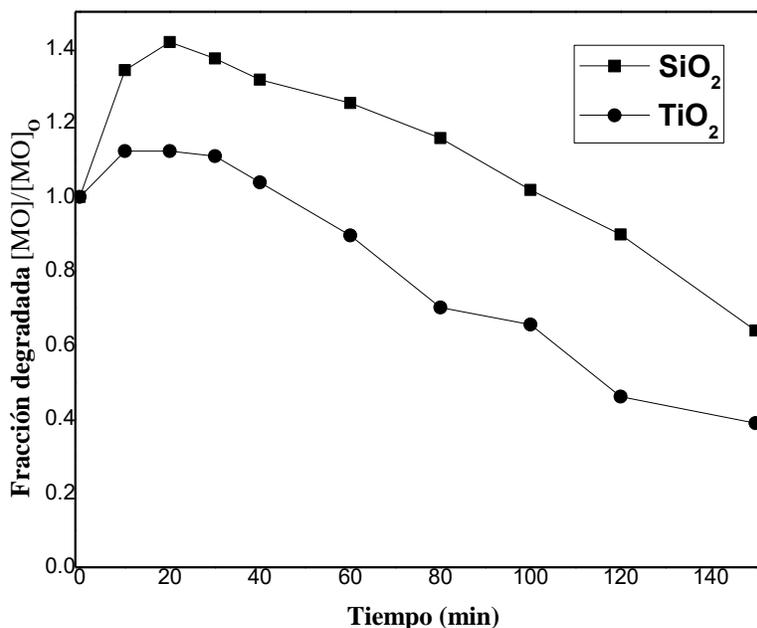


Figura 4.22. Actividad fotocatalítica individual de los materiales SiO_2 y TiO_2

4.2.3. Influencia del método de incorporación del precursor de Ti en la actividad fotocatalítica

La Figura 4.23 muestra los resultados de la actividad fotocatalítica para el material de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, en el cual el precursor de Ti fue adicionado mediante aspersión. Durante los primeros 30 minutos de reacción se observa un cambio considerable de la concentración, después de ese tiempo la velocidad de remoción disminuye mostrando un perfil cuya pendiente es casi constante. Degradando alrededor del 68% de la concentración inicial.

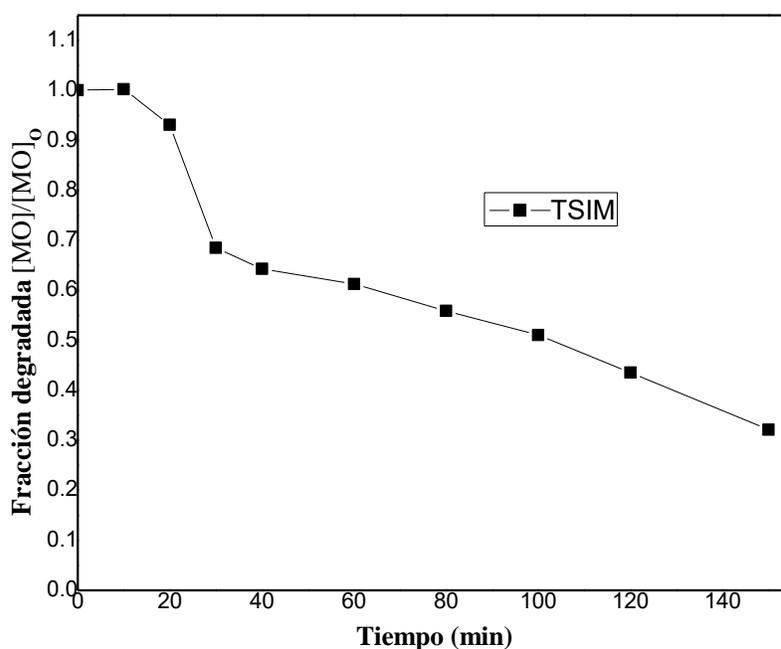


Figura 4.23. Actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos por aspersión.

En la Figura 4.24 se muestran los perfiles de degradación para los materiales de Ti-Si en los cuales se varió la forma de adición del precursor de Ti sobre el sol de Si (TSIN, TSINF/A, TSINS y TSINSF/A), mediante espectroscopia UV-vis se observó que la forma de adición de la fase activa y las condiciones de tratamiento térmico afectan directamente en la cinética de degradación del 4-clorofenol. Para ambos

materiales, el flujo de aire favorece la velocidad de remoción del contaminante y la conversión final, siendo esta más alta que para los mismos materiales que fueron tratados térmicamente en ausencia de aire. En cuanto a la forma de adición del precursor de Ti, aquellos materiales en los que el sol de Ti fue adicionado al sol de Si (TSINSF/A), presentaron la mayor degradación de especies orgánicas, en un tiempo de 150 minutos removiéndolo en su totalidad, mientras que aquellos en los que el precursor de Ti fue adicionado de forma directa al sol de Si (TSINF/A), degrada alrededor de 93.5%, ambos tratados térmicamente con flujo de aire. Los mismos materiales tratados sin aire tienen menores conversiones, 95% para TSINS y aproximadamente 78% para TSIN.

Los resultados de actividad fotocatalítica están relacionados con las propiedades morfológicas y estructurales de los materiales, aquellos que presentan mayor dispersión de TiO_2 sobre la superficie de SiO_2 son más activos que los que tienden a formar estructuras cristalinas de acuerdo a lo observado en DRX, por esta razón TSIN presenta mayor degradación que TSINS, esto a su vez está relacionado con la forma de adicionar el precursor de Ti. El área superficial específica y el volumen de poro también puede ser un parámetro que define el comportamiento fotocatalítico, se determinó que los materiales más activos son aquellos con mayor valor de área superficial y volumen de poro, lo que se podría traducir en mayor número de sitios activos generados por el par hueco electrón y una menor resistencia a la transferencia de material durante el proceso.

Es importante mencionar el efecto provocado por la interacción entre las especies de Si y Ti durante el proceso de síntesis, por sí solos remueven menos del 40% y del 60% respectivamente bajo las mismas condiciones de reacción, esto de acuerdo a la Figura 4.23 mostrada anteriormente. Dicha interacción se ve reflejada en un incremento en el porcentaje de degradación de las especies orgánicas del 100% para TSIN sintetizado mediante las condiciones más óptimas de acuerdo a los resultados de caracterización.

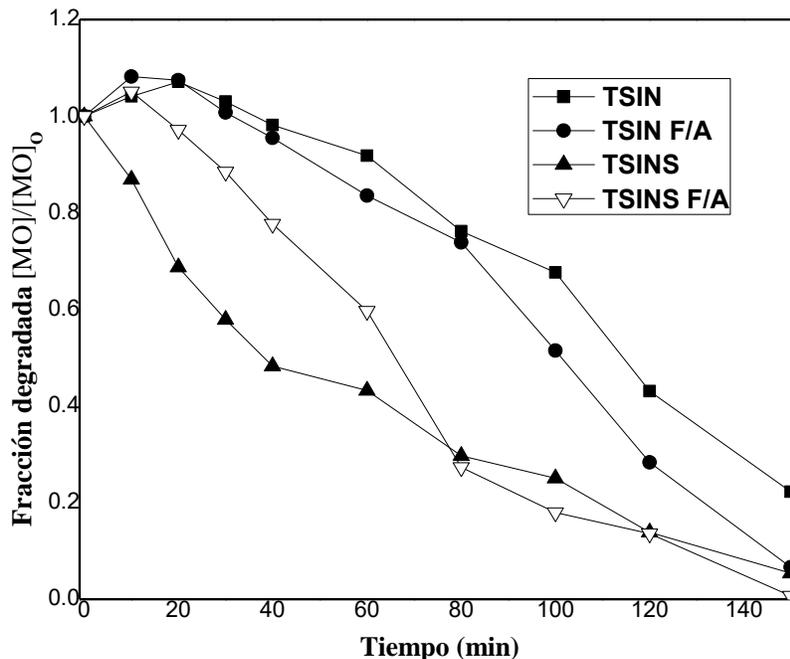


Figura 4.24. Actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos de forma in-situ con variación en la forma de adición del precursor de Ti sobre el sol de Si, tratados térmicamente con o sin flujo de aire.

4.3. Influencia de la concentración del precursor de Ti

De acuerdo a los resultados mostrados en el apartado anterior, los materiales que presentaron mayor porcentaje de remoción de especies fueron aquellos en los cuales se adicionó el sol de Ti sobre el sol de Si, los cuales mantuvieron un 14% en peso de Ti. Con base en esto fueron sintetizados materiales con concentraciones de 7%, 10%, 14%, 16%, 18% y 20% de Ti para estudiar la influencia de la concentración de la fase activa en las propiedades morfológicas, estructurales y fotocatalíticas. Los materiales fueron sintetizados tal como se describió en el capítulo anterior, correspondiente a la metodología (segundo apartado). El sol de Ti a diferente concentración, fue adicionado al sol de Si, siguiendo la metodología citada para formar los monolitos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Una vez formados los monolitos fueron tratados térmicamente a 600 °C con flujo de aire. Los materiales fueron

caracterizados por Fisisorción de Nitrógeno, Microscopia Electrónica de Barrido y Difracción de rayos X. Para su análisis fueron etiquetados como TSINS7, TSINS10, TSINS14, TSINS16, TSINS18 y TSINS20.

4.3.1. Efecto de la concentración de Ti en las propiedades morfológicas y estructurales

En la Tabla 7 se muestran los resultados de área superficial, diámetro de poro promedio y volumen de poro obtenidos por fisisorción de nitrógeno. Se pudo observar una disminución en el valor del área superficial a medida que se incrementa la concentración del precursor de Ti posterior al 14 % de Ti, asociado con un aumento en el volumen de poro y una variación en el diámetro de poro. El material con 14% en peso de Ti presentó el mayor valor de área superficial (788 m²/g) pero el menor volumen de poro (0.27 cc/g). Todos los materiales presentaron isotermas del tipo IV características de materiales mesoporosos.

Tabla 7. Área superficial y distribución de tamaño de poro de los materiales con diferente concentración de Ti.

Muestra	Área superficial (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cc/g)	Forma del poro
TSIN7	681	3.4	0.43	Unimodal
TSIN10	630	1.4	0.29	Unimodal
TSIN14	788	3.4	0.27	Unimodal
TSIN16	731	1.4	0.35	Unimodal
TSIN18	718	3.4	0.6	Unimodal
TSIN20	522	2.5	0.3	Unimodal

Galeano y col. (2013) señalan que la actividad de un fotocatalizador está influenciada por el área superficial disponible, propia o aportada por otros materiales como el SiO₂, la cual posibilita y potencia fenómenos como la adsorción y

reacciones catalíticas, y además por la eficiencia en la absorción de fotones, la cual es definida por el tamaño de sus partículas primarias. En el caso de los materiales aquí presentados la diferencia en el área superficial proporcionará seguramente diferencias significativas en el proceso de degradación del 4-clorofenol.

En la Figura 4.25 se presentan los patrones de difracción de rayos X para los materiales con diferente concentración de Ti, en el caso de aquellos con composiciones de 7%, 10% y 14% en peso de Ti, estos no presentan picos característicos correspondientes a las fases cristalinas de anatasa y rutilo para el Ti, exhibiendo únicamente un pico ancho alrededor de 25° característico del SiO_2 . Indicando que pudiera tratarse de materiales amorfos o tamaños de cristal muy pequeño. Para concentraciones mayores a 14% de Ti, se pueden observar los picos característicos de la fase anatasa en el ángulo 2θ a 25.24° , 37.76° , 47.92° , 54.34° , 62.63° correspondientes a los planos (101), (004), (200), (105) y (211) respectivamente, así como el pico característico de la fase rutilo a 69.67° correspondiente al plano (301), (Hari-Bala y col. 2005; Kartini y col. 2004). Con estos resultados se pudiera decir que la incorporación de altas concentraciones de Ti podría dar lugar a la formación de materiales con aglomeración de partículas, que tienden a orientarse en determinada dirección, lo cual podría repercutir de forma negativa en las propiedades morfológicas y estructurales de los mismos, tal como se reportó en los valores de áreas superficiales. Respeto a la apariencia física, es importante señalar un efecto negativo en la transparencia de los materiales con concentraciones mayores al 14% de Ti, obteniéndose estructuras más opacas a medida que se incrementa dicha concentración, esto podría deberse a la segregación de especies de Ti que tienden a formar estructuras cristalinas, tal como se observó en los patrones de difracción de rayos X.

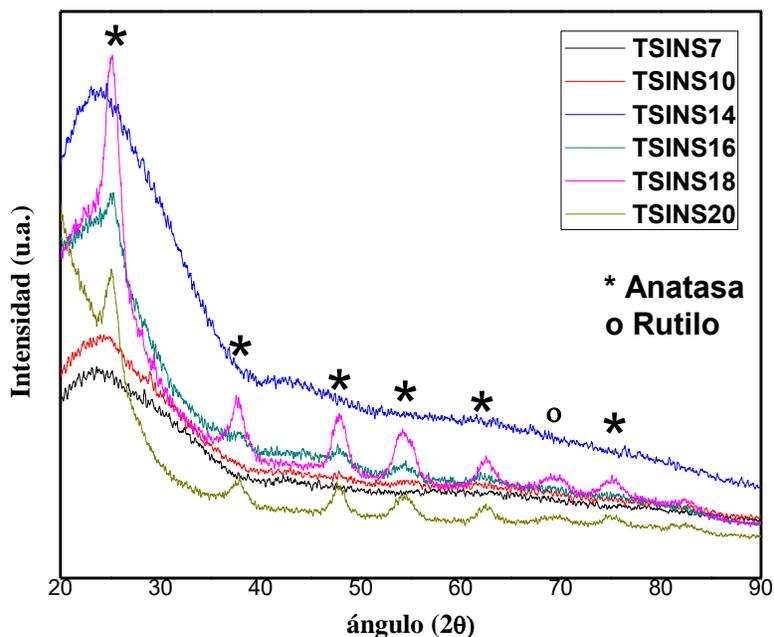


Figura 4.25. Patrones DRX de los materiales con diferente concentración de Ti.

En la Figura 4.26 se muestran imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de los materiales con diferente concentración de Ti. De manera general, se pueden observar materiales homogéneos en su superficie, con un claro efecto en la morfología de los mismos. Para concentraciones mayores a 14% en peso de Ti se observó un cambio en la morfología, formando estructuras con mayor tamaño de grano debidas a la posible segregación de especies de Ti, lo cual está asociado con los arreglos estructurales mostrados en los patrones de difracción de rayos X.

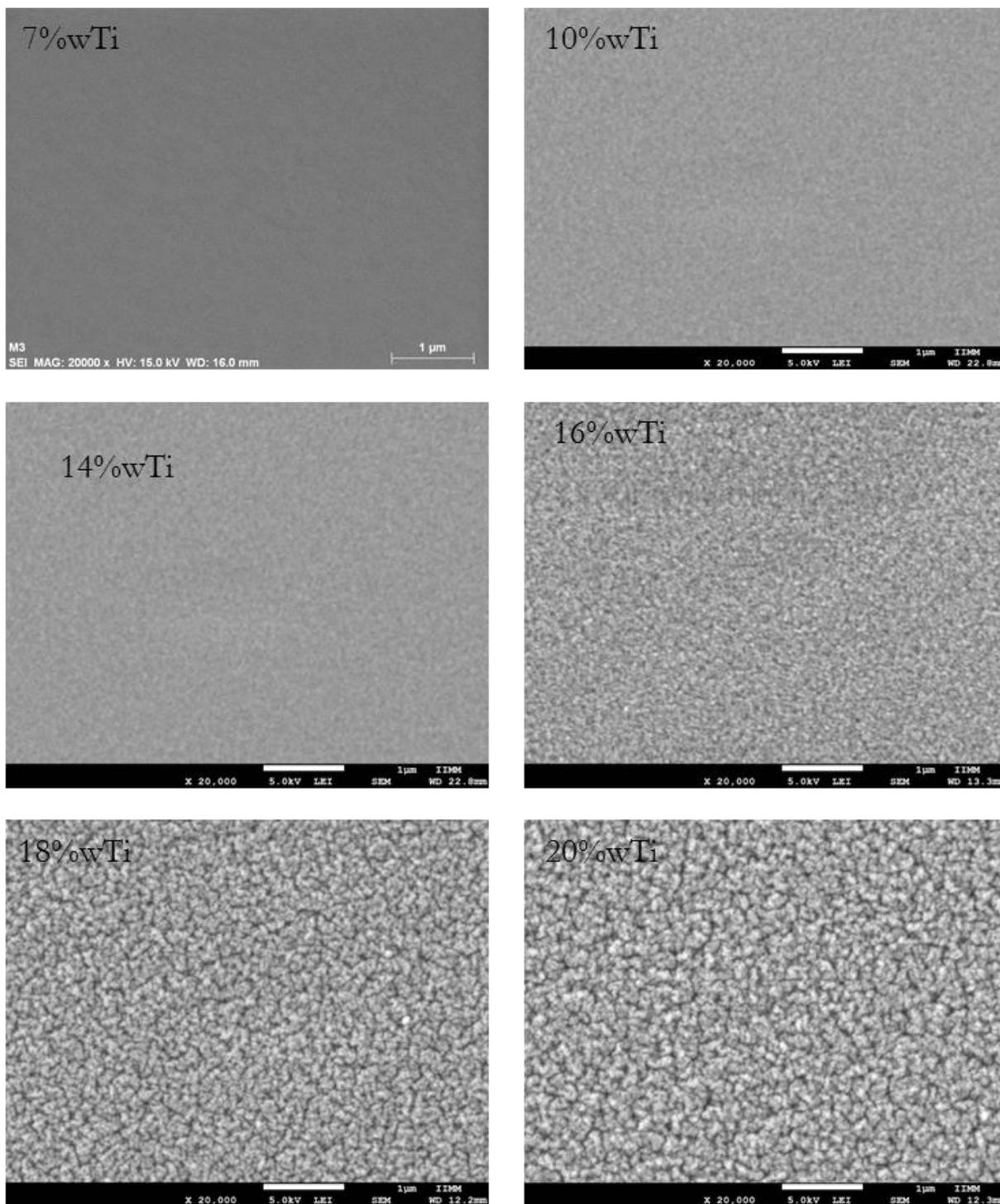


Figura 4.26. Imágenes de MEB de los materiales con diferente concentración de Ti.

4.3.2. Efecto de la concentración de Ti en la actividad fotocatalítica

Todos los materiales fueron probados en la degradación fotocatalítica del 4-clorofenol bajo las mismas condiciones detalladas en el capítulo anterior. Los resultados obtenidos mediante espectrofotometría UV-vis se muestran en la Figura 4.27.

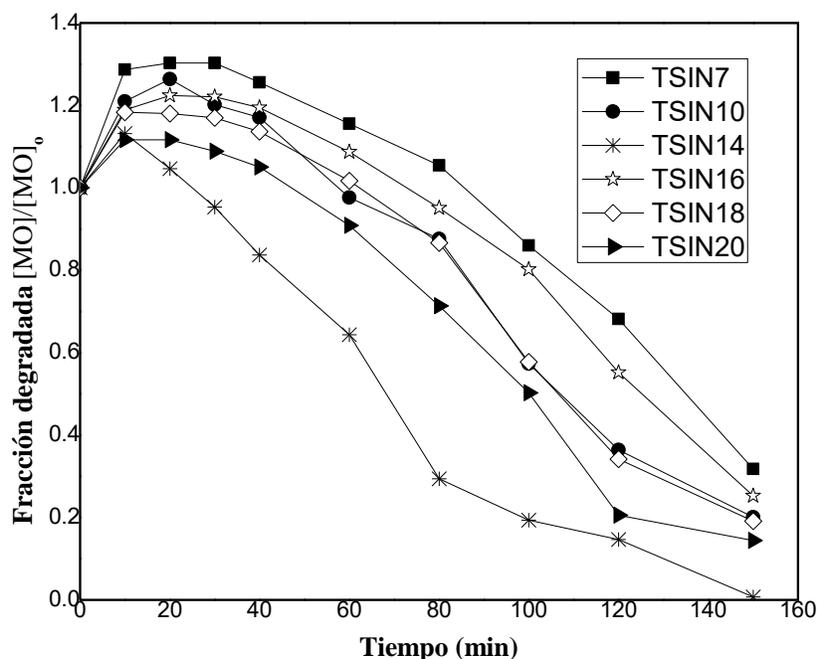


Figura 4.27. Actividad fotocatalítica de los materiales preparados con diferente concentración de Ti

De manera general, se puede observar la influencia que tiene la concentración de Ti en los materiales utilizados como fotocatalizadores en el proceso de degradación del 4-clorofenol. El material que presenta una degradación cercana al 100% en 150 minutos, fue el que tiene 14% en peso de Ti, este material por DRX no mostró especies cristalinas, lo que hace suponer que el Ti se encuentra disperso en la superficie del SiO₂ además de haber presentado la mayor área superficial.

De acuerdo a los perfiles de degradación, se puede observar un incremento en la remoción de especies orgánicas a medida que incrementa la concentración de Ti en los materiales, hasta un 14%. Después de esta concentración, nuevamente una caída en la conversión es observada. El material que presentó la menor remoción es aquel con un 7% en peso de Ti, seguido del material con 16% en peso de Ti, removiendo el 69% y 75% respectivamente de la concentración inicial del 4-clorofenol.

Lo anterior se podría explicar relacionando la actividad fotocatalítica de los materiales con sus propiedades morfológicas y estructurales. Por una parte y de acuerdo a los resultados de difracción de rayos X, se observa que a medida que aumenta la cristalinidad del material, la actividad fotocatalítica del mismo disminuye, esto puede ser asociado al número de defectos superficiales que pudiera tener el material, defectos que se traducen en sitios activos durante el proceso de intercambio electrónico. A medida que aumenta la cristalinidad, el número de defectos disminuye, es decir, la posibilidad de menor cantidad de sitios activos. Por lo tanto, aquellos materiales con mayor cantidad de defectos pudieran ser más activos, lo que los hace más interesantes para aplicaciones fotocatalíticas. Por otra parte, y de acuerdo al análisis de distribución y tamaño de poro realizado por el método BJH, la actividad fotocatalítica se puede relacionar con el diámetro de poro formado durante el proceso de síntesis, ya que el material con menor diámetro de poro es el que presenta la menor conversión (TSIN16), mientras que aquel con uno de los de mayor diámetro presenta la mayor conversión (TSIN14).

Es importante mencionar que durante los primeros minutos de la actividad fotocatalítica, se observa un incremento aparente en la concentración de los reactivos, como ya se había mencionado, este incremento podría no ser propiamente un incremento en la concentración del 4-clorofenol, sino a un fenómeno electrónico que modifica el espectro de absorbancia UV de la solución (Martin Del Campo y col., 2011), este periodo se describe como un periodo de fotoinducción

asociado a la formación de radicales libres. Orozco y col. (2010), señalan que los procesos de fotocatalisis heterogénea se realizan en dos etapas, una de adsorción y una de reacción. La primera de ellas es de gran importancia ya que la reacción es superficial.

Con base a lo anterior, es posible pensar que durante el periodo de fotoinducción, por efecto de la radiación de la lámpara UV, ocurran procesos de adsorción-desorción para la formación de radicales libres, este periodo también pudiera ser definido como el tiempo y la cantidad de energía necesaria para la activación del material antes del proceso de reacción. Este efecto se puede observar en la intensidad del pico que presenta cada material en los primeros minutos del proceso fotocatalítico, a medida que disminuye el pico en los perfiles de conversión, disminuye el tiempo necesario de fotoinducción y la cantidad de energía para el proceso de degradación provocando una mayor conversión en menor tiempo. De esta manera, el material con 14% en peso de Ti es el que presenta la mayor conversión en el menor tiempo respecto de los demás materiales debido a que necesita el menor tiempo y cantidad de energía para iniciar la etapa de reacción.

4.4. Análisis de la cinética de reacción por cromatografía de líquidos

El material que presentó los mejores resultados obtenidos mediante espectrofotometría UV-vis, fue sometido nuevamente a reacción con el objetivo de seguir la cinética de reacción por cromatografía de líquidos, dicho material fue aquel con 14% en peso de Ti. Tal como se abordó en el apartado 2 de este capítulo, este material fue sintetizado de dos formas: adicionando de forma directa el precursor de Ti al sol de Si y adicionando el sol de Ti sobre el sol de Si, tratados térmicamente a 600 °C con o sin flujo de aire.

El progreso de la reacción fue verificado como función del tiempo, la eliminación de 4-clorofenol y la determinación de productos intermedios, incluidos compuestos aromáticos y ácidos carboxílicos, se realizó mediante UHPLC en el equipo Vanquish Thermoscientific, en el que la fase móvil utilizada fue un ácido sulfúrico 5 mM solución: metanol 80:20 (v/v) con un flujo de 1.0 mL/min. La columna utilizada para la separación fue una Ascentis Express C-18 (Supelco) de 3 cm x 4,6 mm y 2,7 μ m. Para la cuantificación de las muestras analizadas, se preparó una curva de calibración para cada uno de los subproductos estudiados utilizando 6 soluciones estándar con concentraciones entre 1 mg/L y 50 mg/L.

Para la determinación de los ácidos carboxílicos, se usó una mezcla buffer de 970 mL de fosfato de potasio monobásico (1,2 g en 1 litro de agua) y 30 mL de metanol como fase móvil (solución A) y metanol de grado HPLC como solución B, en una proporción del 96.5% y 3.5% respectivamente, con un flujo de 0,5 mL/min. La columna utilizada para la separación de los compuestos fue una Eclipse XDB C-18 marca Zorbax, 15 cm de largo y 4,6 mm de diámetro. Se preparó una curva de calibración para cada uno de los compuestos con 6 soluciones estándar con concentraciones entre 5 mg/L y 100 mg/L a partir de dos soluciones stock para cada compuesto. El anexo 2 muestra el procedimiento completo.

Los resultados de la actividad fotocatalítica se muestran en la Figura 4.28. De manera general, se observó una disminución en la concentración de 4-clorofenol en los primeros 10 minutos de reacción en todos los casos, después de este tiempo el proceso de degradación es más lento, lo que requiere alrededor de 60 minutos para lograr una eliminación completa del reactivo. Los materiales tratados térmicamente sin flujo de aire tienen una velocidad de reacción inicial más alta (19.67 mg/g_{cat}*min y 20.14 67 mg/g_{cat}*min para TSINS y TSIN respectivamente), que los tratados con flujo de aire (9.87 mg/g_{cat}*min y 10.01 mg/g_{cat}*min para TSINSF/A y TSINF/A respectivamente), estos valores son incluso mayores que algunos sistemas modificados con molibdeno y tungsteno (Avilés-García et al. 2017), lo que favorece

el porcentaje de eliminación de 4-clorofenol en los primeros 10 minutos, 86% en el caso del material TSINS y 83% en el caso del material TSIN.

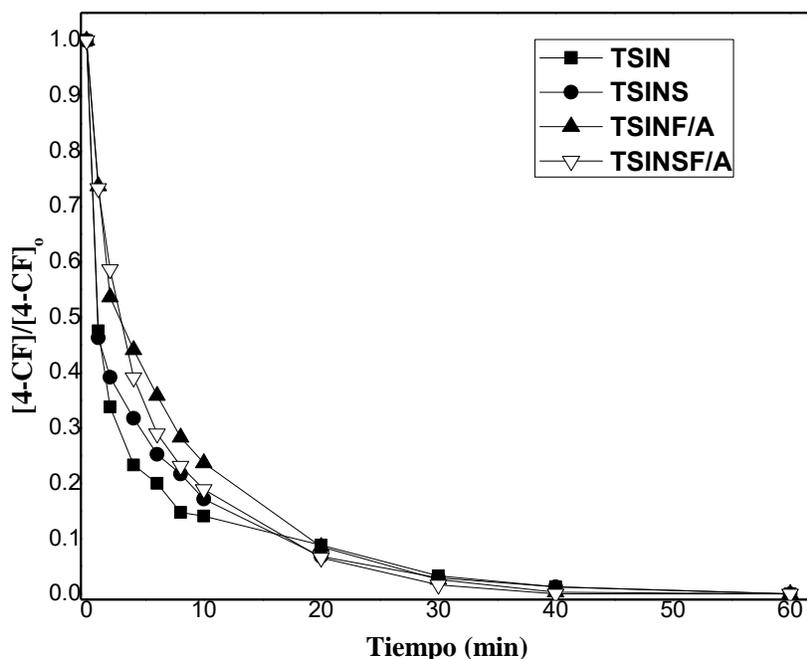


Figura 4.28. Actividad fotocatalítica de los monolitos con 14% en peso de Ti analizados por UHPLC.

La degradación de compuestos como el 4-clorofenol implica la formación de especies intermedias y su posible mineralización en CO_2 y H_2O (Payan y col. 2018; Avilés-García y col. 2017). Los resultados del análisis UHPLC de las reacciones con los cuatro sólidos se presentan en las Figuras 4.29 a 4.32, se puede observar que durante los primeros 10 minutos de reacción, que es el tiempo en que se elimina la mayor cantidad de 4-clorofenol, genera compuestos intermediarios como el 4-clorocatecol, la hidroquinona y algunas trazas de fenol, también algunos ácidos como: oxálico, fórmico, malónico, maleico, acético y succínico. En este intervalo de tiempo no se observa mineralización de ninguna de las especies, es decir, no se observa degradación de ninguno de los subproductos mencionados. Sin embargo, según los perfiles graficados, en tiempos de reacción más altos, en todos los casos,

se produce la descomposición de especies orgánicas, apareciendo una gran cantidad de ácido succínico, oxálico y malónico. La mineralización completa comienza después de 30 minutos, alcanzando alrededor del 65% en el caso de materiales de aspecto opaco, en los que se agregó directamente el precursor de Ti al sol de Si (TSIN y TSIN F/A).

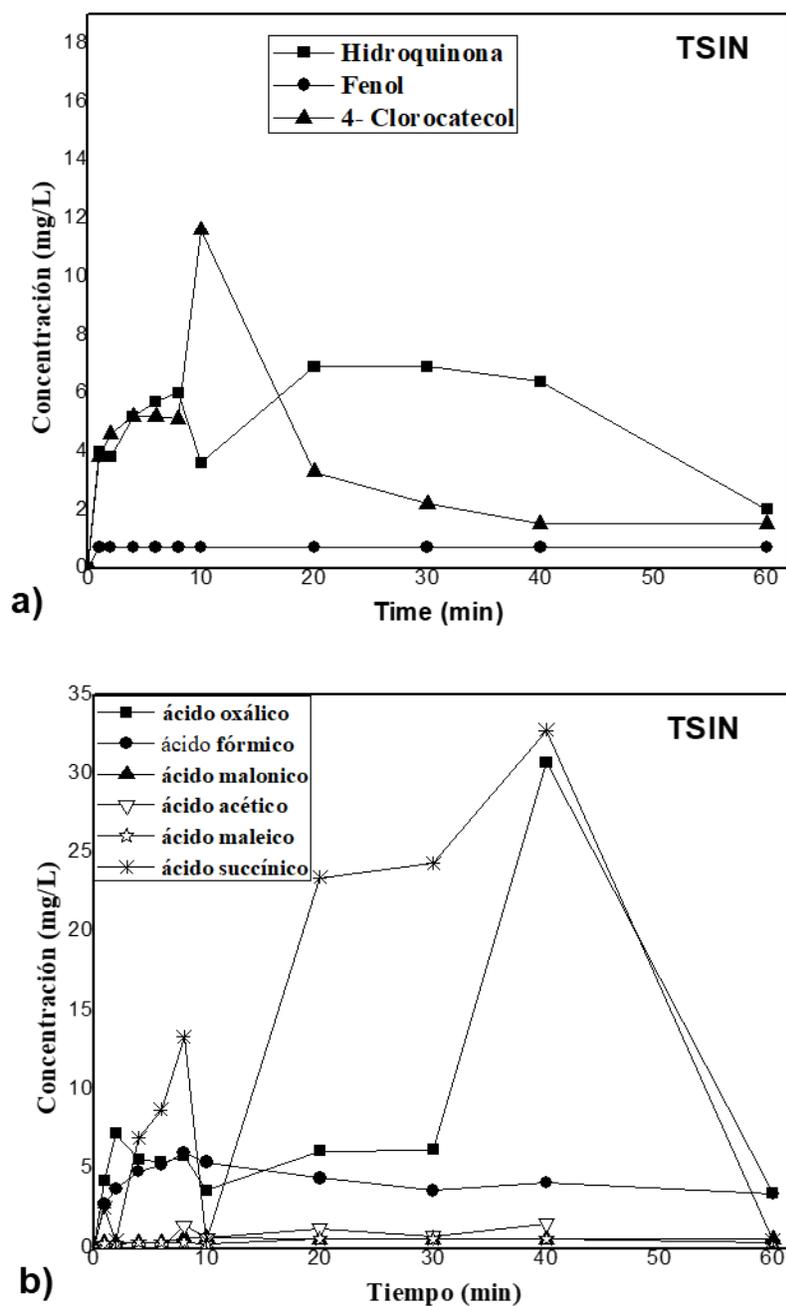


Figura 4.29. Distribución de productos obtenidos de la oxidación del 4-clorofenol usando monolitos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ preparados con adición directa del precursor de Ti.

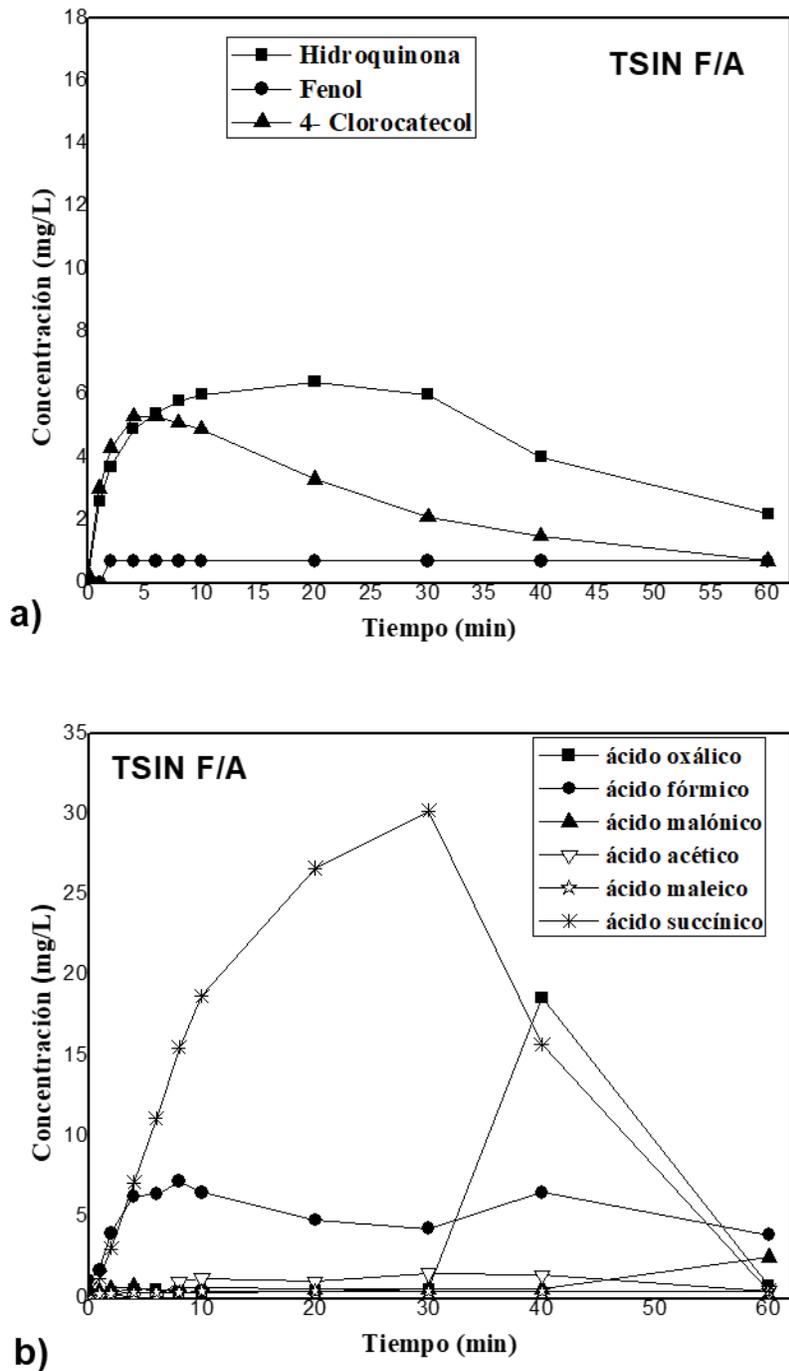


Figura 4.30. Distribución de productos obtenidos de la oxidación del 4-clorofenol usando monolitos preparados con adición directa del precursor de Ti, Tratados térmicamente con flujo de aire.

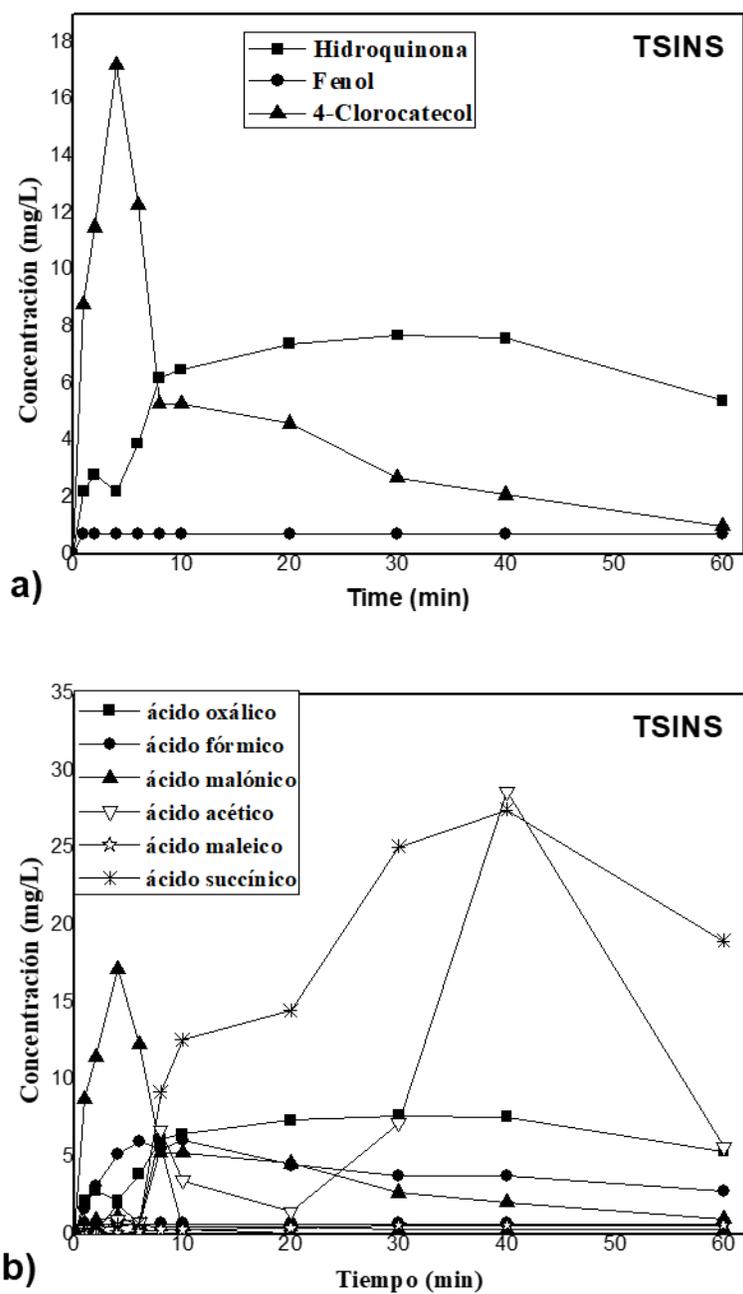


Figura 4.31. Distribución de productos obtenidos de la oxidación del 4-clorofenol, usando monolitos preparados con adición del sol de Ti al sol de Si

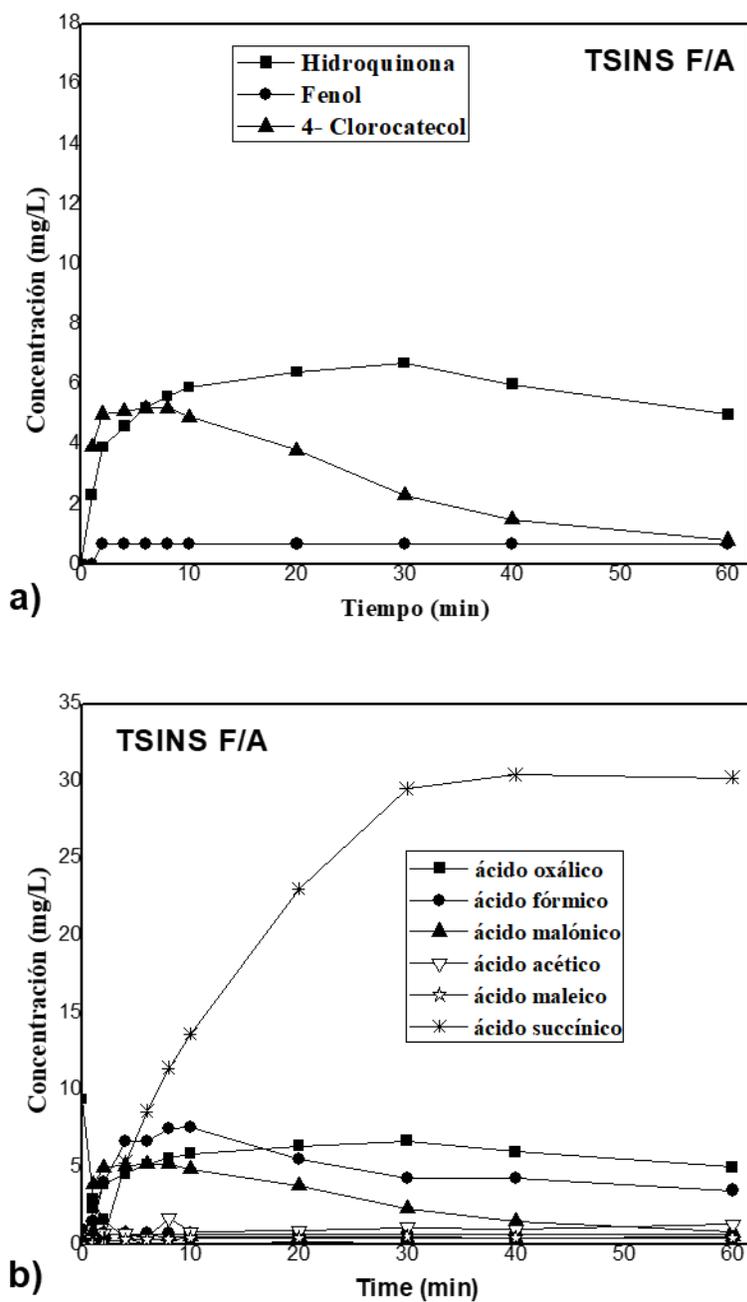


Figura 4.32. Distribución de productos obtenidos de la oxidación del 4-clorofenol, usando monolitos preparados con adición del sol de Ti al sol de Si, tratados térmicamente con flujo de aire.

La tabla 8 muestra los resultados de un análisis de Carbono Orgánico Total (TOC, por sus siglas en inglés) al final del proceso de degradación del 4-clorofenol.

Aquellos en los que el precursor de Ti se agregó directamente al sol de Si mostraron un alto porcentaje de mineralización de los productos intermedios (más del 80%), este comportamiento podría estar asociado con la capacidad de adsorción-desorción de los materiales (Figura 4.15), lo que permite que tanto el 4-clorofenol como los productos intermedios sean adsorbidos en la superficie del catalizador e interactúen con los electrones libres y los grupos OH, rompiendo las moléculas hasta que se degraden a CO₂ y agua. De acuerdo a la Figura 4.33 estos mismos materiales son los que presentaron mayor velocidad de mineralización inicial. En caso contrario, los materiales en los que se añadió el precursor de Ti en solución al sol de Si mostraron un menor porcentaje de mineralización, siendo el calcinado con flujo de aire el que solo mostró alrededor del 10% de mineralización. En la Figura 4.34, se muestra el porcentaje de carbono orgánico total que queda al final de la reacción, en el caso de la eliminación usando el catalizador TSINSF/A, se observaron grandes cantidades de ácido succínico al final del proceso.

Tabla 8. Carbono Orgánico Total y porcentaje de mineralización.

TOTAL ORGANIC CARBON (TOC)		
SAMPLE	mg/L	4-CP mineralization (%)
Initial solution (4-CP)	121	
TSIN	15.9	86.9
TSIN F/A	16.5	88.2
TSINS	43.4	64.2
TSINS F/A	109.8	9.3

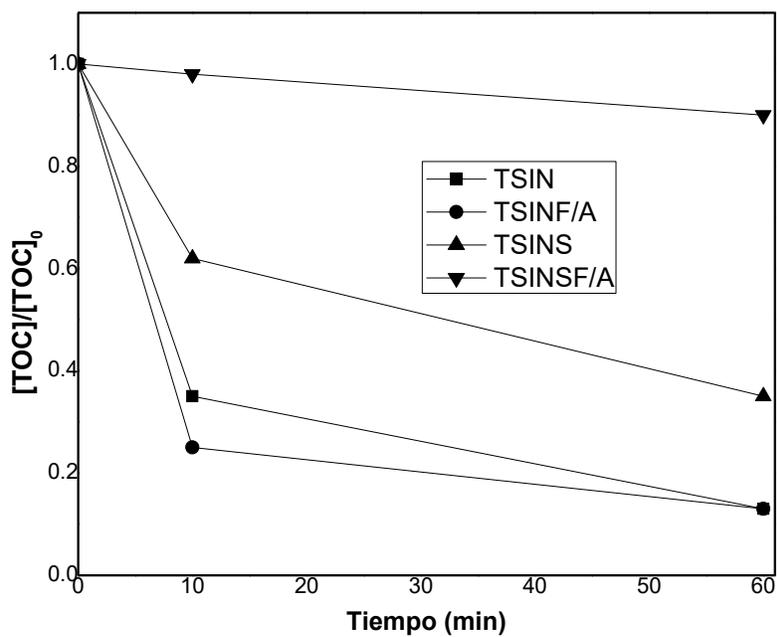


Figura 4.33. Velocidad de mineralización de las especies orgánicas.

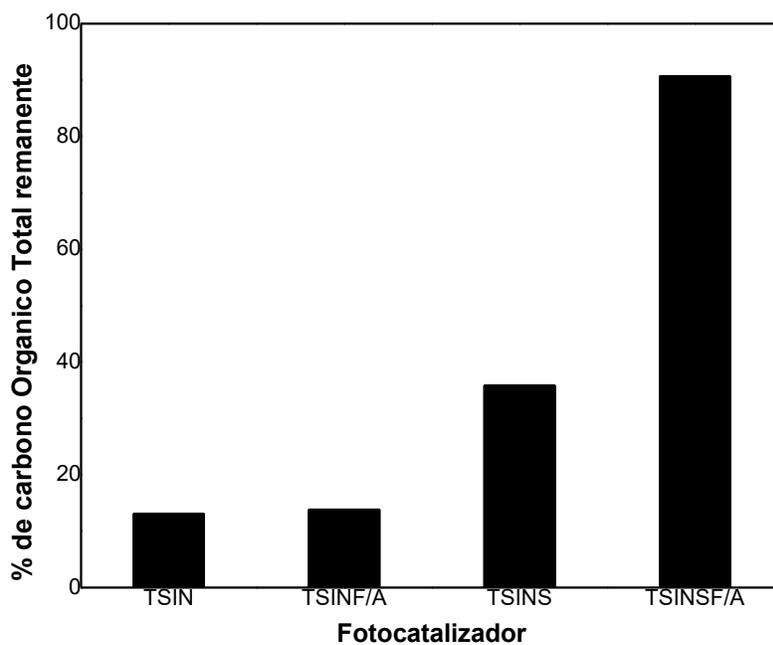


Figura 4.34. Carbono Orgánico Total remanente.

Para el estudio cinético de la reacción, se aplicó el modelo Langmuir-Hinshelwood, este es uno de los modelos más utilizados en la cinética de degradación de compuestos fenólicos por fotocátalisis en medio acuoso (González R. 2016; Payan A. y col. 2018; Alimoradzadeh y col. 2012). Es especialmente útil cuando los compuestos intermedios de oxidación se acumulan en la superficie del catalizador por adsorción. La Tabla 9 muestra los valores de la constante de equilibrio de adsorción de sustrato en la superficie del catalizador $K_{4\text{-CF}}$ y la constante cinética de reacción K_a , las cuales se calcularon linealizando el modelo mencionado (ver anexo 4), graficando $1/r_a$ versus $1/C_{4\text{-CF}}$, se realizó regresión lineal, observando un buen ajuste de los datos experimentales a un comportamiento de primer orden. De acuerdo a los valores de K_a , los materiales que presentan la mejor actividad son los monolitos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ tratados térmicamente con flujo de aire, así como los monolitos compuestos solamente por Ti (sintetizados también por el método EISA), mostrando valores de 2.08×10^{-6} y 1.96×10^{-6} respectivamente. Estos valores son más altos que los reportados por Theurich y col (1996), para la reacción en solución acuosa de 4-clorofenol catalizada con dióxido de titanio.

Tabla 9. Resultados de la cinética de degradación.

Material	K_a (mol/L*s)	K_{ads} (L/mol)
TiO₂ EISA	1.96×10^{-6}	1.26×10^2
Degussa P25	1.72×10^{-7}	4.31×10^3
TSIN	1.66×10^{-7}	5.34×10^3
TSINS	3.33×10^{-7}	2.92×10^3
TSIN F/A	1.00×10^{-6}	1.65×10^3
TSINS F/A	2.08×10^{-6}	6.88×10^2

4.5. DESACTIVACIÓN DE LOS MATERIALES

La desactivación de materiales catalíticos en cualquier proceso de reacción es uno de los problemas y parámetros de gran importancia en el ámbito de la generación y optimización de nuevos materiales. Este problema se puede dar por diversas causas, las más comunes son por envenenamiento o por un efecto de quimisorción, esto último es muy común en los procesos fotocatalíticos.

Los perfiles de conversión mostrados anteriormente no muestran indicios de desactivación de los materiales, lo cual es de gran importancia si se habla de eficiencia y optimización. Con el fin de indagar acerca de su proceso de desactivación, el material TSINS14, el cual degradó el 100% de las especies orgánicas, fue sometido a cuatro ciclos de reacción bajo las mismas condiciones en la degradación del 4-clorofenol para observar su comportamiento.

La Figura 4.35 muestra los resultados de dicho análisis, en ellos se puede observar una disminución en el porcentaje de remoción de 4-clorofenol a medida que aumenta el número ciclos de reacción. En el segundo ciclo la remoción es aproximada al 80%, 20% menos que en el primero, en el tercer ciclo se tiene una remoción cercana al 60%, aproximadamente 20% menos que en el segundo ciclo y en el cuarto ciclo se observa una disminución más fuerte con un porcentaje de remoción alrededor de un 30%. Este comportamiento podría estar asociado a procesos de quimisorción de especies contaminantes sobre la superficie del material, provocando la desactivación del mismo a causa de una disminución de los sitios activos expuestos.

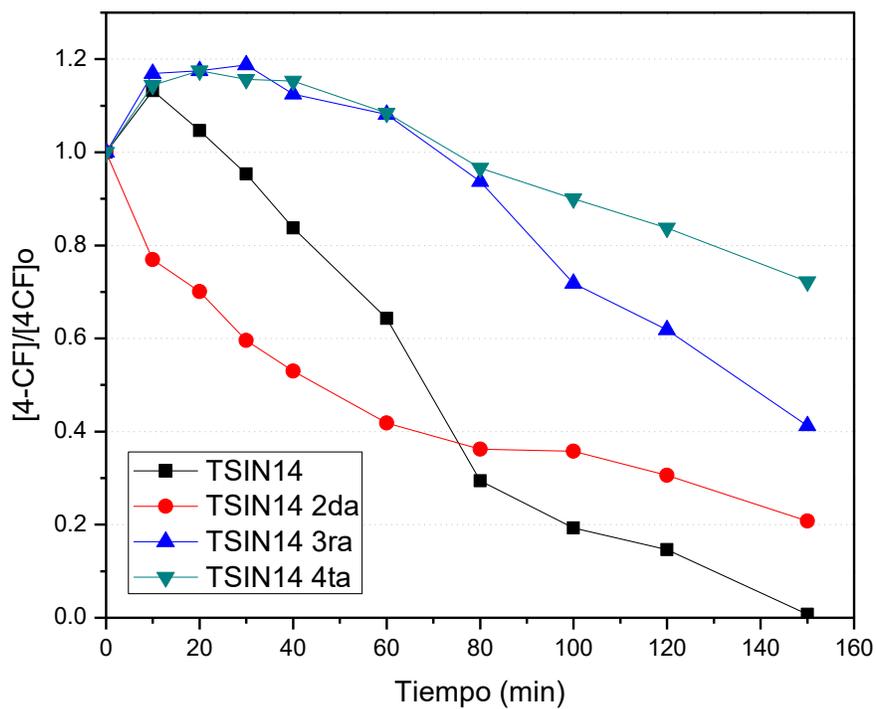


Figura 4.35. Actividad fotocatalítica del material con 14% en peso de Ti sometido a cuatro ciclos de reacción.

V. CONCLUSIONES

1.- Mediante el método EISA, fue posible la obtención de materiales de SiO_2 y de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ en forma de monolitos, con espesor de 2 mm y diámetro de 13 a 15 mm aproximadamente. La composición de la solución de hidrólisis influyó de manera importante en las propiedades morfológicas y estructurales en los materiales de SiO_2 , la cantidad de agua en la solución determina el tiempo de gelación y la resistencia de estos. El método de incorporación del precursor de Ti también mostró efectos importantes en los materiales. Mediante aspersión de la solución de Ti sobre el monolito de SiO_2 fue posible incorporar un 7% en peso de Ti, usando cuatro etapas de aspersión, la desventaja de este método es que no se puede controlar la concentración de Ti depositada en la superficie. Por otro lado, la incorporación del precursor de Ti de forma in-situ sobre el sol de Si mostro dos vertientes: cuando la adición se hizo de forma directa, materiales opacos con cierto arreglo estructural fueron obtenidos, mientras que la adición en forma de sol de Ti produce materiales transparentes amorfos. El flujo de aire durante el proceso de tratamiento térmico influye de manera negativa en los materiales de SiO_2 al disminuir en la mayoría de los casos el valor del área superficial y el volumen de poro, caso contrario, en los materiales de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, estas propiedades se ven beneficiadas.

2.- Se logró incorporar diferentes concentraciones de Ti de manera in-situ durante la síntesis del sol de Si (7%, 10%,14%, 16%, 18% y 20%). Su influencia fue observada en las propiedades físicas, morfológicas, estructurales y catalíticas. Concentraciones mayores a 14% muestran materiales más opacos y un decremento en el valor del área superficial.

3.- Los resultados de la caracterización por fisorción mostraron estructuras mesoporosas con valores de área superficial elevada en un rango de (500 a 800) m^2/g , algunos materiales de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ incluso con valores mayores al del soporte de SiO_2 . Mediante difracción de rayos X y microscopia electrónica de transmisión

se observaron estructuras amorfas para los monolitos de SiO₂. En el caso de los materiales de TiO₂-SiO₂ se obtuvieron estructuras poco cristalinas cuando el precursor de Ti es incorporado como un sol en concentraciones del 14% o menores. Mientras que, cuando el precursor de Ti es incorporado de forma directa sobre el sol de Si, estructuras cristalinas fueron observadas. También es importante resaltar que con concentraciones mayores a 14% en peso de Ti, se obtienen estructuras más ordenadas.

4. Los perfiles de degradación fotocatalítica mostraron una clara influencia del método de incorporación del precursor de Ti y de la concentración de este en la cinética de reacción, así como en la conversión final, lo cual está asociado con las propiedades morfológicas y estructurales y la concentración de la fase activa. El material con 14% en peso de Ti, adicionado en forma de sol logró remover la totalidad de materia orgánica en 150 min de reacción.

VI. REFERENCIAS

- Alimoradzadeh R., Assadi A., Nasser S. y Mehrasbi M. R.. (2012). Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by UV/H₂O₂/NiO process in aqueous solution. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 9(12), 1–8. <https://doi.org/10.1186/1735-2746-9-12>
- Amlouk A., El Mir L., Kraiem S. y Alaya S. (2006). Elaboration and characterization of TiO₂ nanoparticles incorporated in SiO₂ host matrix. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 67, No 7, pp. 1464-1468. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.116>
- Arai Y., Tanaka K., y AL K. (2006). Photocatalysis of SiO₂-loaded TiO₂. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 243(1), 85-88. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.08.016>
- Avilés-garcía O., Espino-valencia J., Romero R., Rico-cerda J. L., Arroyo-albiter M. y Natividad R. (2017). *W and Mo doped TiO₂: Synthesis, characterization and photocatalytic activity*. 198, 31–41. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.005>
- Avilés-garcía O., Espino-valencia J., Romero R., Rico-cerda J. L. y Natividad R. (2014). *Oxidation of 4-Chlorophenol by Mesoporous Titania: Effect of Surface Morphological Characteristics*. 2014.
- Barret E. P., Joyner L. G. y Halenda P.P. (1951). The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am Chem. Soc.* 73, 373-380.
- Belvera C., Han C., Rodriguez J.J. y Dionysioub D.D. (2017). Innovative W-doped titanium dioxide anchored on clay for photocatalytic removal of atrazine. *Catalysis Today*. Volume 280, Part 1, 1 February 2017, Pages 21-28. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.04.029>
- Bessergenev V.G., Mateus M.C., Botelhodo Rego A.M., Hantusch M. y Burkel E. (2015). An improvement of photocatalytic activity of TiO₂ Degussa P25 powder. *Applied Catalysis A: General*. Volume 500, 5 July 2015, Pages 40-50. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.05.002>
- Besson S., Gacoin T., Jacquiod C., Ricolleau C., Babonneau D. y Boilot J. P. (2000). Phase diagram for mesoporous CTAB–silica films prepared under dynamic conditions. *J. Mater. Chem.* 10 (2000),1331. <https://doi.org/10.1039/B206698J>
- Bollman L., Urade V. N. y Hillhouse H. W. (2007). Controlling interfacial curvature in nanoporous silica films formed by evaporation-induced self-assembly from nonionic surfactants. I. Evolution of nanoscale structures in coating solutions. 23(8):4257-67. <https://doi.org/10.1021/la0626407>
- Brinker C. J., Lu Y., Sellinger A., Fan H. (1999). Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Adv. Mater.* 11 (1999), 579.

- [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199905\)11:7<579::AID-ADMA579>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199905)11:7<579::AID-ADMA579>3.0.CO;2-R)
- Candal R. J., Bilmes S. A. y Blesa M. A. (2001). Semiconductores con actividad fotocatalítica, Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, Comisión Nacional de Energía Atómica, Unidad de Actividad Química, Argentina.
- Capparelli A.L. (2013). Físicoquímica básica. 1a ed. Universidad Nacional de La Plata. ISBN 978-950-34-0972-5
- Carreon M. A. y Gulians V.V. (2005). *Ordered Meso- and Macroporous Binary and Mixed Metal Oxides*. 27–43. <https://doi.org/10.1002/ejic.200400675>
- Castro Y., Mosa J. y Durán A. (2014). Cerámica y Vidrio. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 53(2), 171–178.
- Castro Y., Mosa J. y Durán A. (2014). Recubrimientos meso-porosos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ para aplicaciones en pilas de combustible de intercambio protónico. Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), Campus de Cantoblanco. Madrid Spain, 28 049.
- Caudillo-Flores U., Lara-Romero J., Zárate-Medina J., Muñoz-Batista M. J., Huirache-Acuna R., Rivera-Muñoz E. M. y Cortés J. A. (2016). Enhanced photocatalytic activity of MWCNT/TiO₂ heterojunction photocatalysts obtained by microwave assisted synthesis, *Catalysis Today* 266 (2016) 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.12.005>
- Davis A. P. y Huang C. P. (1990). The removal of substituted phenols by a photocatalytic oxidation process with cadmium sulfide. *Water Research*, 24(5), 543–550. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(90\)90185-9](https://doi.org/10.1016/0043-1354(90)90185-9)
- Domènech X., Jardim W.F. y Litter M.I. (2001). Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea, Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G Cap. 1: Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación De Contaminantes. Editado por Miguel A. Blesa. 22 – 25.
- Durán A. y Castro Y. (2014). Caracterización de recubrimientos de TiO₂ dopados con Ca y W obtenidos por sol-gel. Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), Campus de Cantoblanco. Madrid Spain, 28 049.
- Elia A., Aispuro P., Quaranta N., Martín-Martínez J. M. y Vázquez P. (2001). Synthesis and characterization of new silica-titania mixed oxides obtained by sol-gel technique. *Macromolecular Symposia*, 301 (1) 136-145.
- Evangelia Ioannidou, Zacharias Frontistis, Maria Antonopoulou, Danae Venieri , Ioannis Konstantinou, Dimitris I. Kondarides, Dionissios Mantzavinos. (2017). Solar photocatalytic degradation of sulfamethoxazole over tungsten – Modified TiO₂. *Chemical Engineering Journal*. Volume 318, 15 June 2017, Pages 143-152. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.012>
- Fern J. y Cazorla D., (2018). Applied Catalysis A , General Facile encapsulation of

- P25 (TiO₂) in spherical silica with hierarchical porosity with enhanced photocatalytic properties for gas-phase propene oxidation. *Applied Catalysis A, General*, 564(July), 123–132. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.07.024>
- Fuertes M. C., Soler-illia G. J., Ato C. y Aires B.. (2006). *Processing of Macroporous Titania Thin Films: From Multiscale Functional Porosity to Nanocrystalline Macroporous TiO₂*. 9, 2109–2117. <https://doi.org/10.1021/cm0527064>
- Galeano L., Navío J. A., Restrepo G. M. y Marín J. M. (2013). Preparación de Sistemas Óxido de Titanio/Óxido de Silicio (TiO₂/SiO₂) mediante el Método Solvotérmico para Aplicaciones en Fotocatálisis. *Informacion Tecnologica*, 24(5), 81–92. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642013000500010>
- Galeano L., Navío J. A., Restrepo G. M. y Marín J. M. (2013). Preparación de Sistemas de Titanio/Óxido de Silicio TiO₂/SiO₂ mediante el Método Solvotérmico para Aplicaciones en Fotocatálisis. *Información Tecnológica Vol. 24 (5)* 81-94. <https://doi:10.4067/S0718-07642013000500010>
- García-Zaleta D. S., Torres-Huerta A. M., Domínguez-Crespo M.A., García-Murillo A., Silva Rodrigo R. y González R. L. (2016). *Influence of Phases Content on Pt/TiO₂, Pd/TiO₂ Catalysts for Degradation of 4-Chlorophenol at Room Temperature*. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/1805169>
- González R. (2013). Materiales mesoporosos de TiO₂ y SiO₂ sintetizados vía EISA para aplicaciones fotocatalíticas. Tesis, UMSNH.
- Guoqing Z., Shen J., Wang W., Zou L., Lian Y., Zhang Z. (2015). Silica–titania composite aerogel photocatalysts by chemical liquid deposition of titania onto nanoporous silica scaffolds. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (9) 5400–5409.
- Hari-Bala, Ding X., Guo Y., Deng Y., Wang C., Li M. y Wang Z. (2006). Multigram scale synthesis and characterization of monodispersed cubic calcium carbonate nanoparticles. *Materials Letters*, 60(12), 1515–1518. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.11.062>
- Hu Chun; Tang Yuchao; Tang Hongxiao. (2004). Characterization and photocatalytic activity of transition-metal-supported surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂. *Catalysis Today*. Volume 90, Issues 3–4, Pages 325-330. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.04.042>
- Ishizaki K., Komarmeni S., Nanko M. (1998). *Porous materials. process technology and applications*: 492 Kluwer Academic Publishers, 234.
- Islam S., Bidin N., Riaz S., Rahman R. A., Naseem S. y Marsin F. M. (2015). Mesoporous SiO₂-TiO₂ nanocomposite for pH sensing. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 221, 993–1002. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.06.095>
- Joon H., Kye S., Ji H., Jung H. y Bo J. (2018). Applied Catalysis A , General Sustainable photocatalytic activities of visible-light sensitive N-doped TiO₂ microspheres with permeable silica shells. *Applied Catalysis A, General*, 558(March), 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.03.009>

- Klein C. (1985). Sol-Gel Processing of Silicates. *Ann Review. Mater. Sci.* 15, 227-248.
- Klein C. (1991). *Thin Film Process II*; Ed. John L. Vossen. Card Warner Kern, Academic Press inc.
- Ku Y., Leu R.M. y Lee K. C. (1996). Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Research*, 30(11), 2569–2578. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00147-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00147-9)
- Leonardo-Alféreza F., Jairo-Olayaay J. y Hernando-Bautista J. (2018). Síntesis y evaluación de resistencia a la corrosión de recubrimientos de SiO₂-TiO₂-ZrO₂-BiO₂ sobre acero inoxidable 316L producidos por sol-gel. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio* 57, 195–206. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.02.001>
- Li Z., Hou B., Xu Y., Wu D., Sun Y., Hu W. y Deng F. (2005). Comparative study of sol-gel-hydrothermal and sol-gel synthesis of titania-silica composite nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(5), 1395–1405. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.12.034>
- Li, Zhijie; Hou, Bo; Xu, Yao; Wu, Dong; Sun, Yuhang; Hu, Wei; Deng, Feng. (2005). Comparative study of sol-gel hydrothermal and sol-gel synthesis of titania-silica composite nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (5) 1395-1405.
- Linsebigler M., Lu G., Yates J. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Results. *Chem. Rev.* 95,735-758.
- Liu Z., Chen F., Fang P., Wang S., Gao Y., Zheng F., Liu Y. y Dai Y. (2013). Study of adsorption-assisted photocatalytic oxidation of benzene with TiO₂/SiO₂ nanocomposites. *Applied Catalysis A: General*, 451, 120–126. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.11.020>
- Liu Z., Chen F., Fang P., Wang S., Gao Y., Zheng F., Liu Y. y Dai Y.. (2013). Study of adsorption-assisted photocatalytic oxidation of benzene with TiO₂/SiO₂ nanocomposites. *Applied Catalysis A: General* 451, 120-126. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.11.020>
- Lu Ren, Yuanzhi Li, Jingtao Hou, Xiujian Zhao y Chunxu Pan. (2014) Preparation and Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanocrystals with Internal Pores. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6, 3, 1608–1615. <https://doi.org/10.1021/am404457u>
- Mahoney L. y Koodali R. T. (2014). *Versatility of Evaporation-Induced Self-Assembly (EISA) Method for Preparation of Mesoporous TiO₂ for Energy and Environmental Applications*. 2697–2746. <https://doi.org/10.3390/ma7042697>
- Manzano A. (2003). APUNTES DE MATERIALES COMPUESTOS, CINVESTAV Querétaro. 56 p. Capítulo Segundo.
- Martín Del Campo E., Valente J. S., Pavón T., Romero R., Mantilla A., y Natividad R. (2011). 4-chlorophenol oxidation photocatalyzed by a calcined Mg-Al-Zn

- layered double hydroxide in a co-current downflow bubble column. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(20), 11544–11552. <https://doi.org/10.1021/ie200412p>
- Mendoza O., Salas P., Angeles C., Perez R. y Castaño V. (2004). Caracterización microestructural y morfológica de TiO₂ para aplicaciones termoluminiscentes. *Revista Mexicana de Física* 50 suplemento 1, 2-16.
- Mills A. y Morris S. (1993). 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*, 71(1), 75–83. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/1010-6030\(93\)87012-C](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/1010-6030(93)87012-C)
- Morrison R.T. y Boyd N. R. (1999). *Química Orgánica*. Edición 5ta. Editorial Pearson, Addison Wesley
- Neppoliana B. (2005). Preparation of unique TiO₂ Nano-Particle Photocatalysts by a Multigelation Method for Control of the Physicochemical Parameters and Reactivity. *Catalysis Letters*. 105 (2005) 111-117.
- Nishiyama N., Kozasa K. y Yamazaki S. (2016). Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol on titanium dioxide modified with Cu(II) or Cr(III) ion under visible light irradiation. *Applied Catalysis A: General*, 527, 109–115. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.09.001>
- Ogawa M. (1994). Formation of Novel Oriented Transparent Films of Layered Silica-Surfactant Nanocomposites. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 17, 7941–7942. <https://doi.org/10.1021/ja00096a079>
- Ogawa M. (1996). A simple sol–gel route for the preparation of silica–surfactant mesostructured materials. *Chem. Commun.*, 1996, 1149-1150. <https://doi.org/10.1039/CC9960001149>
- Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K. y Matsumura M. (2001). Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. *Journal of Catalysis*, 203(1), 82–86. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3316>
- Orozco-Cerros S.L., Barrera. (2010). Decoloración fotocatalítica homogénea y heterogénea de un colorante azoico, empleando como catalizador dióxido de titanio dopado con hierro soportado sobre sílice (Fe/TiO₂/SiO₂) Homogeneous and heterogeneous photocatalytic decoloration of an azo. *Redalyc*, 25(2), 113–121.
- Orozco-Cerros S.L., Barrera-Andrade J.M., Valverde-Aguilar G., García-Macedo I. A., Ríos-Enríquez M. A. y Durán-de-Bazúa M. C. (2010). Homogeneous and Heterogeneous photocatalytic decoloration of an azo dye, employing iron doped titanium dioxide supported on silica as catalyst. *Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)*, vol. 25, número 2.
- Pabón E., Retuert J., Quijada R. y Zárate A. (2004). TiO₂-SiO₂ mixed oxides prepared by a combined sol-gel and polymer inclusion method. *Microporous*

and Mesoporous Materials, vol. 67, No 2-3 (February), pp. 195-203.

Pabón G. E. (2013). Síntesis y caracterización de óxidos mixtos de sílice-titania preparados por método sol-gel y tratamiento hidrotérmico. *Revista EIA*, ISSN 1794-1237. Medellín (Colombia), 10 (19) 123-132.

Pabón-Gelves E., Borja-Ordóñez S., Ordóñez-Loza J. y Ramírez-Vélez A. (2013). Síntesis y caracterización de óxidos mixtos de sílice-titania preparados por método sol-gel y tratamiento hidrotérmico. *Revista EIA*, 19, 123–132. <https://doi.org/10.24050/reia.v10i19.502>

Payan A., Fattahi M. y Roozbehani B., (2018). *Synthesis , characterization and evaluations of TiO₂ nanostructures prepared from different titania precursors for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution*. 41–54. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.149>

Pino E. y Encinas M. V. (2012). Photocatalytic degradation of chlorophenols on TiO₂-325mesh and TiO₂-P25. An extended kinetic study of photodegradation under competitive conditions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry* 242, 20-27. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.05.019>

REFERENCIAS

Regalado-rama R., Romero-romero R., Avilés-garcía O. y Espino-valencia J. (2018). *Synthesis and Characterization of TiO₂/SiO₂ Monoliths as Photocatalysts on Methanol Oxidation*. *International Journal of Photoenergy*. <https://doi.org/10.1155/2018/8478240>

Retuert J., Quijada R., Arias V. y Yazdani-Pedram M. (2003). Porous silica derived from chitosan-containing hybrid composites. *Journal of Materials Research*, 18(2), 487–494. <https://doi.org/10.1557/JMR.2003.0062>

Rideh L., Wehrer A., Ronze D. y Zoulalian A. (1997). Photocatalytic Degradation of 2-Chlorophenol in TiO₂ Aqueous Suspension: Modeling of Reaction Rate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(11), 4712–4718. <https://doi.org/10.1021/ie970100m>

Robles M. (2008). Influencia de la concentración del Ni y método de preparación en catalizadores trimetálicos soportados en una mezcla de óxidos de Al-Ti. Tesis, UMSNH.

Rodríguez-Avendaño R. G., René G., De Los Reyes A. J., Viveros T. y Montoya A. (2012). Efecto del soporte en la hidrogenación selectiva de citral sobre catalizadores de platino soportados en sílice-circonia y sílice-titania. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, vol. 3, núm. 1, pp. 55-69. Executive Business School. La Serena, Chile. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=323627685006>

Shojaie A., Fattahi M., Jorfi S. y Ghasemi B. (2018). Synthesis and evaluations of Fe₃O₄-TiO₂-Ag nanocomposites for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol (4-CP): effect of Ag and Fe compositions. *International Journal of Industrial Chemistry*, 9(2). <https://doi.org/10.1007/s40090-018-0145-4>

- Shri Prasad S. y Madhavan J. (2013). Synthesis of TiO₂ nanoparticles by ultrasonic assisted sol-gel method. *International Journal of ChemTech Research*, 5(6), 2970–2974.
- Shumaila Islam, Noriah Bidin, Saira Riaz, Rosly A. Rahman, Shahzad Naseem y Faridah Mohd Marsin. (2015). Mesoporous SiO₂–TiO₂ nanocomposite for pH sensing. *Sensors and Actuators B* 221 (2015) 993–1002. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.06.095>
- Sivalingam G., Priya M. H. y Madras G. (2004). Kinetics of the photodegradation of substituted phenols by solution combustion synthesized TiO₂. *Appl. Catal., B* 51 (1), 67-76.
- Smith Y. R., Joseph Antony Raj K., Ravi Subramanian V. y Viswanathan B. (2010). Sulfated Fe₂O₃-TiO₂ synthesized from ilmenite ore: A visible light active photocatalyst. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 367(1–3), 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.07.001>
- Stafford U., Gray K. A., y Kamat P. V. (2002). Radiolytic and TiO₂-Assisted Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. A Comparative Study. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(25), 6343–6351. <https://doi.org/10.1021/j100076a019>
- Sun Z., Bai C., Zheng S., Yang X. y Frost R. L. (2013). A comparative study of different porous amorphous silica minerals supported TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General, Sol-Gel composites*. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.03.035>
- Stuart M. Lee (Editor). *International Encyclopedia of Composites*; VCH New York N. 5 1991, pp 168-177 458, 103–110.
- Theurich J., Lindner M. y Bahnemann D. W. (1996). Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in aerated aqueous titanium dioxide suspensions: A kinetic and mechanistic study. *Langmuir*, 12(26), 6368–6376. <https://doi.org/10.1021/la960228>
- Valente J.S., Tzompantzi F. y Prince J. Highly efficient photocatalytic elimination of phenol and chlorinated phenols by CeO₂/MgAl Layered Double Hydroxides. *Appl. Catal., B* 2011, 102 (1-2), 276-285.
- Van Grieken R. y Maruga J. (2006). *A comprehensive study of the synthesis , characterization and activity of TiO₂ and mixed TiO₂/SiO₂ photocatalysts*. 312, 202–212. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.07.003>
- Wang H., Liu Q. y You. C. (2019). *Applied Catalysis A , General Regeneration of sulfur-deactivated TiO₂ photocatalysts*. 572 (September 2018), 15–23. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.12.031>
- Watanabe S., Ma X. y Song C. (2009). Characterization of structural and surface properties of nanocrystalline TiO₂-CeO₂ mixed oxides by XRD, XPS, TPR, and TPD. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(32), 14249–14257. <https://doi.org/10.1021/jp8110309>

- Watanabe S., Ma X. and Song Ch. (2009). Characterization of structural and surface properties of nanocrystalline TiO₂-CeO₂ mixed oxides by xrd, xps, tpr, and tpd. *Journal of Physical Chemistry C*. 113 (32) 14249-14257.
- Xin Zhang, Feng Zhang, Kwong-Yu Chan. (2005). Synthesis of titania–silica mixed oxide mesoporous materials, characterization and photocatalytic properties. *Applied Catalysis a: General*, 284 (1-2) 193-198. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2005.01.037>
- Zhang G., Mao Y. y Thomas J. T. (1997). Surface chemistry induced by high energy radiation in silica of small particle structures, *Journal of Physical Chemistry B*. Vol. 101, 7100-7113.
- Zu G., Shen J., Wang W., Lian Y., Zou L., Zhang Y., Liu B. y Zhang F. (2015). Heat-resistant, strong titania aerogels achieved by supercritical deposition. *Journal of Supercritical Fluids*, 106, 145–151. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.06.001>

ANEXO 1

TECNICAS DE CARACTERIZACION

A1.1. Difracción de rayos X

La difracción de Rayos X es una técnica muy utilizada para determinar el orden atómico o molecular de la materia. Esto se debe a que la longitud de onda de los rayos X es del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas y las distancias entre los diferentes planos cristalográficos. W. L. Bragg dio una sencilla explicación para los haces difractados de un cristal. La técnica consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz incide en diferentes direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos, y por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos de cristal, aplicando la ley de Bragg,

$$\text{sen}\theta = \lambda/2d_{hkl} \quad \text{Ec. A1-1}$$

donde el ángulo θ es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz, λ es la longitud de onda de los rayos X y d_{hkl} es la distancia interplanar entre los planos que causan el refuerzo constructivo del haz.

El método de difracción de rayos X no mide directamente las posiciones de los átomos individuales, sino que mide las distancias entre planos de átomos. Para dos dimensiones se toma una celda unitaria sencilla ABCD (Figura A1.1), determinando la distancia entre los planos paralelos que contienen AB y CD, y la distancia entre los planos paralelos que contiene AC y BD.

Cuando hay difracción, el haz de rayos X penetra por debajo de la superficie, así cuando llega a los átomos, estos reemiten la radiación con la misma longitud de onda. Pero si las radiaciones emitidas no están en fase, se anularán mutuamente y no habrá un rayo difractado. Si las radiaciones están en fase habrá un rayo, que

para obtenerlo se debe tener una cierta relación entre el ángulo de incidencia, la longitud de onda de la radiación (λ) y la distancia interplanar (d) [38,39].

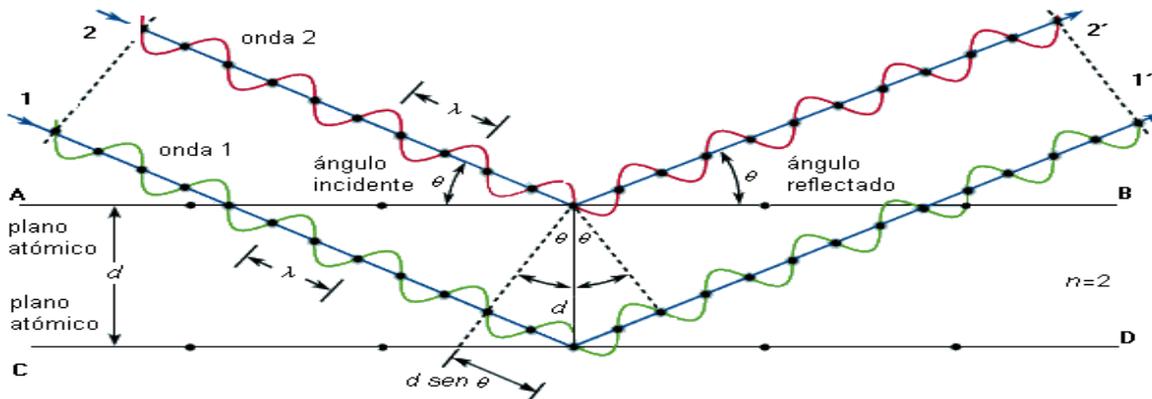


Figura A1.1. Difracción de rayos X por los planos de átomos.

Los rayos X son producidos cuando partículas eléctricamente cargadas, como electrones, con suficiente energía cinética son rápidamente desacelerados. Un tubo de rayos X tiene integrado una fuente de electrones (filamento de tungsteno o iridio-torio) y dos electrodos metálicos. En la parte trasera del cátodo, al cual se le hace un orificio, se coloca la fuente de electrones. Si existe un alto voltaje, entre 10 y 60 kV, entre estos electrodos, entonces el electrón es acelerado rápidamente hacia el ánodo (target), donde este es golpeado por los electrones de alta velocidad. Los rayos X son producidos en el punto del impacto y radian en todas direcciones. Solo menos del 1% de la energía cinética electrónica total se transforma en rayos X.

A1.2. Microscopía electrónica

Un microscopio es básicamente, un sistema óptico que transforma un objeto en una imagen, la cual amplifica detalles característicos del objeto. Con el microscopio de luz se resuelven detalles del orden del micrón, mientras que con el microscopio electrónico se alcanzan a resolver objetos del orden de los angstroms (\AA).

En el microscopio electrónico, un haz de electrones incide sobre una muestra y de la interacción de estos electrones con los átomos de la misma, surgen señales que son captadas por algún detector o bien, proyectadas directamente sobre una pantalla. Dentro de la familia de microscopios electrónicos, se encuentran el microscopio electrónico de transmisión (MET) y el microscopio electrónico de barrido (MEB). Cada uno de ellos, permite el estudio de diferentes características de una muestra. El MEB provee información sobre morfología y características de la superficie, mientras que con el MET se puede observar la estructura interna y sus detalles. La diferencia principal entre ellos es la manera en que forman y magnifican la imagen. Esto hace que la información que se obtenga de cada uno sea distinta. Mientras el MET permite el estudio de la estructura de muestras delgadas, el MEB posibilita conocer la morfología superficial.

A1.2.1. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopia electrónica de barrido es una técnica instrumental que encuentra gran cantidad de aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología. El equipo permite obtener imágenes de muestras tanto en alto vacío como en presión variable. El equipo está habilitado para obtener buenas imágenes a bajo potencial, lo que permite en algunos casos no tener que realizar pre tratamiento de las muestras. El microscopio electrónico de barrido (MEB) ó *Scanning Electron Microscopy* (SEM) por sus siglas en inglés, es un microscopio que usa electrones y no 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.

Normalmente, la muestra es recubierta con una capa de metal delgado no conductor, y es barrida con electrones enviados desde un cañón. 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, proyectado en una imagen de TV. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio. Inventado en 1981 por Ernst Ruska, Gerd Binnig y Heinrich Rohrer, permite una aproximación profunda al mundo atómico. Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado.

En el microscopio electrónico de barrido, el haz electrónico, atraviesa la columna y llega a la muestra. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que barra la muestra punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos (CRT).

Mediante el MEB se puede estudiar:

1. La Morfología superficial de minerales, catalizadores, etc.
2. Los cambios morfológicos de materiales sometidos a tratamientos químicos.
3. Fases cristalinas.
4. La morfología superficial interna de partículas poliméricas.

A1.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

El microscopio electrónico de transmisión utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Debido a que los electrones tienen

una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. Las partes principales de un microscopio electrónico son:

- **Cañón de electrones**, que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada.
- **Lentes magnéticas** para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones.
- **Sistema de vacío**, es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.
- **Pantalla fluorescente** que registra la imagen aumentada.
- **Sistema de registro** que muestra la imagen que producen los electrones.

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. El primer microscopio electrónico de transmisión fue desarrollado entre 1931 y 1933 por Ruska y sus colaboradores. La óptica básica de ese primer microscopio electrónico se mantiene hasta nuestros días; los cambios en los microscopios modernos consisten en adicionar más lentes para incrementar el ámbito de aumentos y darle mayor versatilidad.

Los componentes del microscopio están ensamblados en una columna vertical la cual se encuentra en alto vacío. El cañón de electrones, se encuentra ubicado en la parte superior de la columna. Está constituido por un filamento (cátodo), un cilindro con una apertura central, llamado cilindro de Wehnelt que rodea al filamento y tiene un potencial ligeramente más negativo que éste. El ánodo se encuentra por debajo del cilindro de Wehnelt.

El filamento es calentado por el paso de corriente (alrededor de 2800 K). Los electrones emitidos termoiónicamente por el cátodo son acelerados hacia el ánodo, pasan por la apertura circular central de éste y un haz de alta energía es emitido hacia la columna del microscopio.

El lente objetivo forma la primera imagen, localizada debajo del espécimen. Es considerada el componente más importante del microscopio electrónico. Las lentes intermedia y proyectora son las encargadas de amplificar la imagen dada por el lente objetivo y proyectarla sobre la pantalla fluorescente.

La pantalla del microscopio electrónico de transmisión está recubierta por una pintura de fluoruros de Zn y Cd, que fluoresce cuando es bombardeada por electrones, generando una imagen en el rango de las longitudes de onda del visible.

A1.3. Determinación del Área Superficial y Distribución de tamaño de poro

El área superficial de un material es una propiedad fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. La magnitud de esta área determina, por ejemplo, cuán satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química, o cuán efectivamente un absorbedor elimina un contaminante. El área superficial es toda el área útil para efectuarse la reacción incluyendo el área superficial de los poros, así como la superficie exterior, esta área se debe a una estructura porosa en la mayoría de los catalizadores. Las partículas diminutas exhiben la mayor parte del área superficial y son, por tanto, mucho más reactivas. La mayoría de las partículas, además, tienen superficies bastante irregulares. Sus áreas pueden ser entonces mucho mayores que la de un cubo o esfera regular de dimensiones lineales comparables.

Para determinar el área superficial se utiliza un equipo de fisisorción de nitrógeno y es común calcular su valor, empleando el método de Braunuer, Emmett y Teller (Método BET), el cual implica la determinación de la cantidad de un gas inerte, normalmente nitrógeno (N_2 como adsorbato), requerido para formar una capa con un espesor mono molecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica. El área de la muestra se calcula luego utilizando el área conocida a ser ocupada por cada molécula de nitrógeno en esas condiciones.

Clásicamente, las mediciones necesarias son llevadas a cabo utilizando una muestra evacuada encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido al cual se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa, y en consecuencia el número de moléculas. Un cálculo directo da luego el área superficial de la muestra.

Otro procedimiento llamado de *Flujo Dinámico* la circulación de una mezcla de gas sobre y a través de una muestra enfriada a la temperatura del nitrógeno líquido. La mezcla de gas es una combinación de nitrógeno y un componente no condensable en una proporción tal que el nitrógeno sea suficiente sólo para formar la monocapa. El nitrógeno es puesto en libertad cuando se elimina el baño de nitrógeno líquido y se calienta la muestra. Se mide luego su cantidad, y se deduce el área superficial de la muestra, como antes, a partir de la suma de las áreas ocupadas por cada molécula de nitrógeno. Este método requiere calibración inyectando volúmenes conocidos de gas nitrógeno y determinando la respuesta del instrumento.

Para el cálculo de la distribución de tamaño de poro, se utilizó el método de Barret-Joyner- Halenda (BJH) (E.P. Barret y col. 1951), este método considera una forma de poro cilíndrica y que el radio del capilar es igual a la suma del radio e Kelvin y el espesor de la capa adsorbida en las paredes del poro. 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. Se divide al tamaño de poro en dos grupos, cuya diferencia de tamaño de poro promedio entre un grupo y otro es aproximadamente 0.5nm, además se asume que todos los poros de un grupo tienen un radio promedio.

A1.4. Espectroscopia UV-Vis

La espectrofotometría UV-visible es una técnica analítica que se utiliza para determinar la concentración de uno o varios compuestos contenidos en solución, partiendo del hecho de que las moléculas absorben radiaciones electromagnéticas dentro del espectro UV- visible, de tal forma que la cantidad de luz absorbida depende en gran medida de la concentración.

Cuando la luz es absorbida por una molécula se origina un salto desde un estado energético basal o fundamental, E1, a un estado de mayor energía (estado excitado), E2. Y sólo se absorberá la energía que permita el salto al estado excitado. Cada molécula tiene una serie de estados excitados (o bandas) que la distingue del resto de moléculas. Como consecuencia, la absorción que a distintas longitudes de onda presenta una molécula, esto es, su espectro de absorción- constituye una señal de identidad de la misma (N. Abril Díaz y col.)

La región UV se define como el rango de longitudes de onda de 195 a 400 nm. Es una región de energía muy alta. Los compuestos con dobles enlaces aislados, triples enlaces, sistemas aromáticos, grupos carbonilos y otros heteroátomos tienen su máxima absorbancia en la región UV, por lo que ésta es muy importante para la determinación cualitativa y cuantitativa de compuestos orgánicos.

En la región visible se aprecia el color visible de una solución y esta corresponde a las longitudes de onda de luz que transmite, no que absorbe. El color que absorbe es el complementario del color que transmite.

Cuando un rayo de luz de una determinada longitud de onda de intensidad I_0 incide perpendicularmente sobre una disolución de un compuesto químico que absorbe luz o cromóforo, el compuesto absorberá una parte de la radiación incidente (I_a) y dejará pasar el resto (I_t), de forma que se cumple:

$$I_0 = I_a + I_t \quad \text{Ec. A1-2}$$

La transmitancia (**T**) de una sustancia en solución es la relación entre la cantidad de luz transmitida que llega al detector una vez que ha atravesado la muestra, I_t , y la cantidad de luz que incidió sobre ella, I_0 , y se representa normalmente en tanto por ciento:

$$\% T = I_t / I_0 \times 100 \quad \text{Ec. A1-3}$$

La transmitancia proporciona una medida física de la relación de intensidad incidente y transmitida al pasar por la muestra. La relación entre %T y la concentración no es lineal, pero asume una relación logarítmica inversa.

La absorbancia (**A**) es un concepto más relacionado con la muestra puesto que indica la cantidad de luz absorbida por la misma, y se define como el logaritmo de $1/T$, en consecuencia:

$$A = \log 1/T = -\log T = -\log I_t / I_0 \quad \text{Ec. A1-4}$$

La relación entre absorbancia de luz monocromática (de longitud de onda fija) y I la concentración de un cromóforo en solución está definida por la ley de Lambert:

$$A = \log I/I_0 = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad \text{Ec. A1-5}$$

La cual muestra que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a su concentración. Donde ε es una constante de proporcionalidad, denominada coeficiente de extinción, la cual es específica de cada cromóforo. l es el espesor y c la concentración de la sustancia absorbente.

ANEXO 2**MECANISMO DE DEGRADACIÓN DEL 4-CLOROFENOL**

Los clorofenoles son un grupo de sustancias químicas que se forman al agregar cloros (entre uno y cinco) al fenol. El fenol es un compuesto aromático derivado del benceno, el hidrocarburo aromático más simple, que se forma al agregar un grupo hidróxido a un carbono para reemplazar un hidrógeno. En total, existen 19 clorofenoles diferentes, uno de ellos es el 4-clorofenol. Este es muy usado como antiséptico y se pueden producir en diversos procesos industriales, por ejemplo, durante la cloración de la pulpa de madera, en los procesos para la elaboración del papel, además, se utilizan a menudo como herbicidas y pesticidas. Normalmente se encuentra en las corrientes de agua residual e incluso en el agua potable tratada con cloro, lo cual constituye un problema de salud para quienes están en contacto con este tipo de moléculas, ya que en concentraciones de partes por billón (ppb) pueden causar efectos adversos a algunos órganos vitales como el hígado provocando algún tipo de cáncer.

La eliminación de este tipo de compuestos se ha vuelto un reto interesante en el área de la cinética química y catálisis, lo que ha llevado a proponer diversos mecanismos de descomposición empleando algunos procesos de fotodegradación y el empleo de diversos materiales como catalizadores. Ononye y col. (1986) y Grabner y col. (1994) propusieron un mecanismo de fotodegradación del 4-clorofenol en solución acuosa basado en la formación de carbenos, los cuales reaccionan con el oxígeno para producir 1-4 Benzoquinona. Por otro lado, Duran y col. (1996) observaron la formación de oxo-ciclohexano, atribuido a la pérdida de HCl durante la fotooxidación, que después se transforma en 1-4 Benzoquinona. Además, Tseng y col. (1994) mostraron la formación del radical 4-clorodihidroxiciclohexadienil, el cual posteriormente se transforma en hidroquinona. El papel del sólido catalítico y su forma de interactuar con la fase líquida es fundamental en el entendimiento del proceso de degradación de la molécula del 4-

clorofenol, asumiendo desde luego un proceso de reacción en la superficie del material. Hablando más específicamente de un material como el TiO_2 y su comportamiento fotocatalítico, es obligatorio referirnos al mecanismo propuesto por Langmuir- Hinshelwood, el cual se basa en la generación de pares hueco-electrón cuando el material es fotoexcitado. De manera general se asume la absorción de la molécula de 4-clorofenol en el hueco (**4-CF_{ads}**), donde dos escenarios pueden darse: esta especie adsorbida puede desorberse provocado la recombinación de los pares hueco-electrón, o bien puede descomponerse formando productos y subproductos que regresan a la superficie del catalizador (**S**), dicho mecanismo implica las siguientes etapas:

Equilibrio de adsorción-desorción de Langmuir:



Fotoexcitación del catalizador:



Adsorción de la molécula en el hueco:



Estado reactivo de la molécula:



Proceso de reacción:



ANEXO 3

DETERMINACIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS Y COMPUESTOS AROMÁTICOS

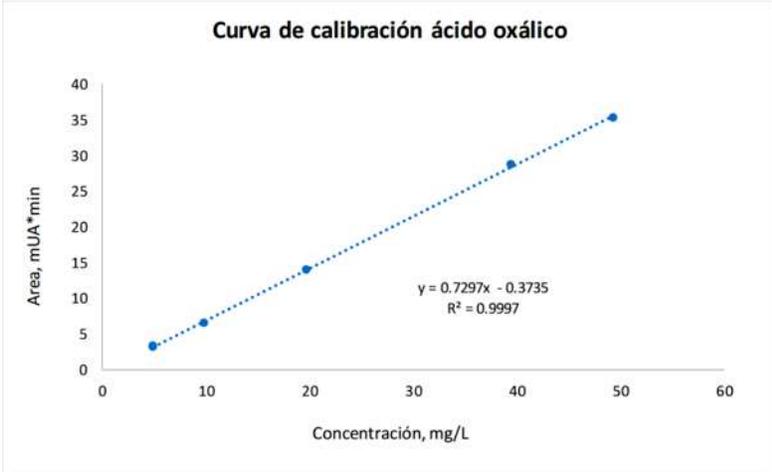
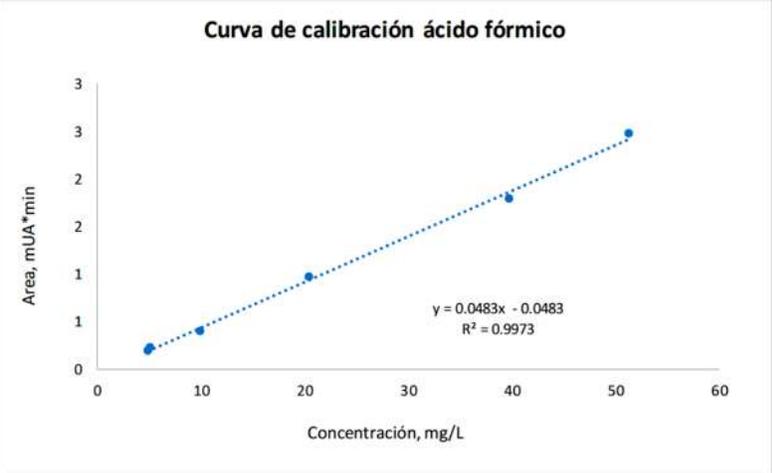
La determinación de ácidos carboxílicos se realizó por UHPLC. La fase móvil empleada fue una mezcla de 970 mL de buffer de fosfato de potasio monobásico (1.2 g en 1 litro de agua) con 30 mL de metanol ajustada a pH 2.3 con ácido fosfórico como solución A y como solución B se empleó Metanol grado HPLC, la proporción que se utilizó fue 96.5% de Solución A y 3.5% de Solución B a un flujo de 0.5 mL/min. La columna empleada para la separación de los compuestos fue una Eclipse XDB C-18 marca Zorbax, de 15 cm de longitud y 4.6 mm de diámetro. Se inyectaron 5µL de cada solución analizada con una temperatura de 25°C en columna y 4°C en automuestreador.

Para la cuantificación de ácidos carboxílicos en las muestras analizadas, se preparó una curva de calibración para cada uno de los compuestos que se indican en la tabla 1, con 6 soluciones estándar con concentraciones entre 5 mg/L a 100 mg/L a partir de dos soluciones stock para cada compuesto, obteniendo un coeficiente de correlación mayor a 0.99 para cada curva.

Tabla A3.1. Estándares empleados en la preparación de las curvas de calibración

	Compuesto	Marca	# Catálogo	Lote
1	Ácido oxálico	Merck	8.16144.0050	S7356444701
2	Ácido fórmico	Merck	8.22254.1000	S5769154634
3	Ácido malónico	Merck	63290	1262414
4	Ácido acético	Merck	8.18755.1000	K46731955521
5	Ácido maleico	Merck	8.00380.0100	S6625480502
6	Ácido succínico	Merck	8.22260.0250	S5757460638
7	Ácido fumárico	Merck	8.00269.0100	S6827669531
8	Hidroquinona	Sigma-aldrich	H9003-500G	WXBC0588V

Tabla A3.2. Curvas de calibración para ácido oxálico, ácido fórmico y ácido acético

Niveles de la curva de calibración	Curva de calibración																
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2" data-bbox="238 371 563 436">ácido oxálico</th> </tr> <tr> <th data-bbox="238 436 440 499">Conc. (mg/L)</th> <th data-bbox="440 436 563 499">Área</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td data-bbox="238 499 440 552">4.935</td> <td data-bbox="440 499 563 552">3.249</td> </tr> <tr> <td data-bbox="238 552 440 604">4.935</td> <td data-bbox="440 552 563 604">3.321</td> </tr> <tr> <td data-bbox="238 604 440 657">9.870</td> <td data-bbox="440 604 563 657">6.604</td> </tr> <tr> <td data-bbox="238 657 440 709">19.741</td> <td data-bbox="440 657 563 709">14.038</td> </tr> <tr> <td data-bbox="238 709 440 762">39.4812</td> <td data-bbox="440 709 563 762">28.793</td> </tr> <tr> <td data-bbox="238 762 440 835">49.352</td> <td data-bbox="440 762 563 835">35.379</td> </tr> </tbody> </table>	ácido oxálico		Conc. (mg/L)	Área	4.935	3.249	4.935	3.321	9.870	6.604	19.741	14.038	39.4812	28.793	49.352	35.379	<p data-bbox="862 268 1125 296">Curva de calibración</p>  <p data-bbox="813 443 1174 470">Curva de calibración ácido oxálico</p> <p data-bbox="1019 705 1154 743"> $y = 0.7297x - 0.3735$ $R^2 = 0.9997$ </p>
ácido oxálico																	
Conc. (mg/L)	Área																
4.935	3.249																
4.935	3.321																
9.870	6.604																
19.741	14.038																
39.4812	28.793																
49.352	35.379																
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2" data-bbox="238 1085 563 1150">ácido acético</th> </tr> <tr> <th data-bbox="238 1150 440 1213">Conc. (mg/L)</th> <th data-bbox="440 1150 563 1213">Área</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td data-bbox="238 1213 440 1266">5.108</td> <td data-bbox="440 1213 563 1266">0.095</td> </tr> <tr> <td data-bbox="238 1266 440 1318">5.158</td> <td data-bbox="440 1266 563 1318">0.100</td> </tr> <tr> <td data-bbox="238 1318 440 1371">10.316</td> <td data-bbox="440 1318 563 1371">0.179</td> </tr> <tr> <td data-bbox="238 1371 440 1423">20.434</td> <td data-bbox="440 1371 563 1423">0.373</td> </tr> <tr> <td data-bbox="238 1423 440 1476">41.2632</td> <td data-bbox="440 1423 563 1476">0.732</td> </tr> <tr> <td data-bbox="238 1476 440 1539">51.084</td> <td data-bbox="440 1476 563 1539">0.930</td> </tr> </tbody> </table>	ácido acético		Conc. (mg/L)	Área	5.108	0.095	5.158	0.100	10.316	0.179	20.434	0.373	41.2632	0.732	51.084	0.930	<p data-bbox="813 1226 1174 1253">Curva de calibración ácido fórmico</p>  <p data-bbox="1036 1509 1170 1547"> $y = 0.0483x - 0.0483$ $R^2 = 0.9973$ </p>
ácido acético																	
Conc. (mg/L)	Área																
5.108	0.095																
5.158	0.100																
10.316	0.179																
20.434	0.373																
41.2632	0.732																
51.084	0.930																

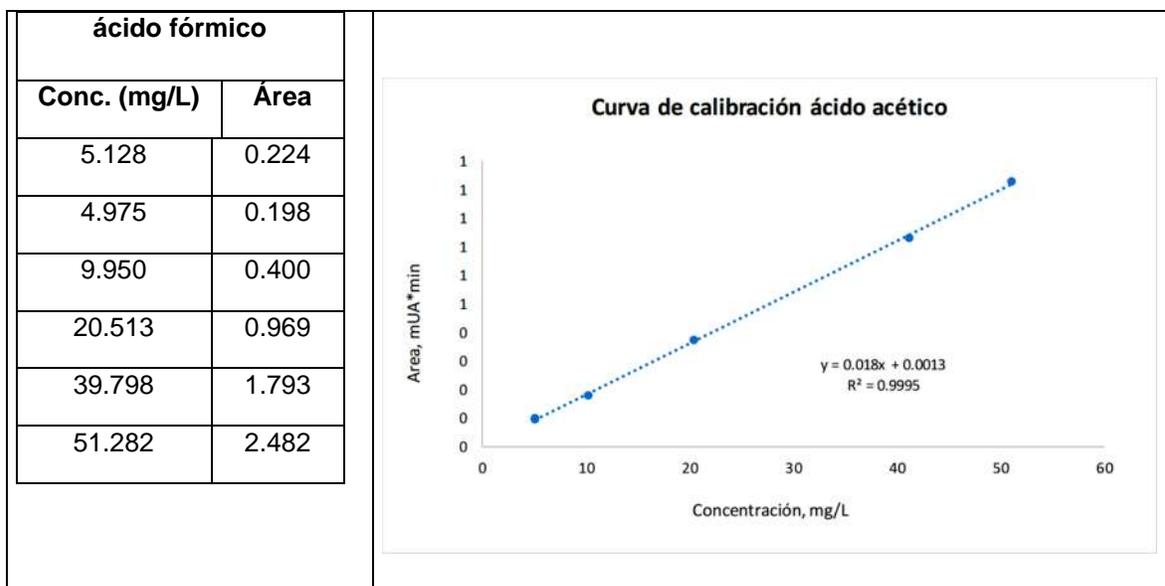
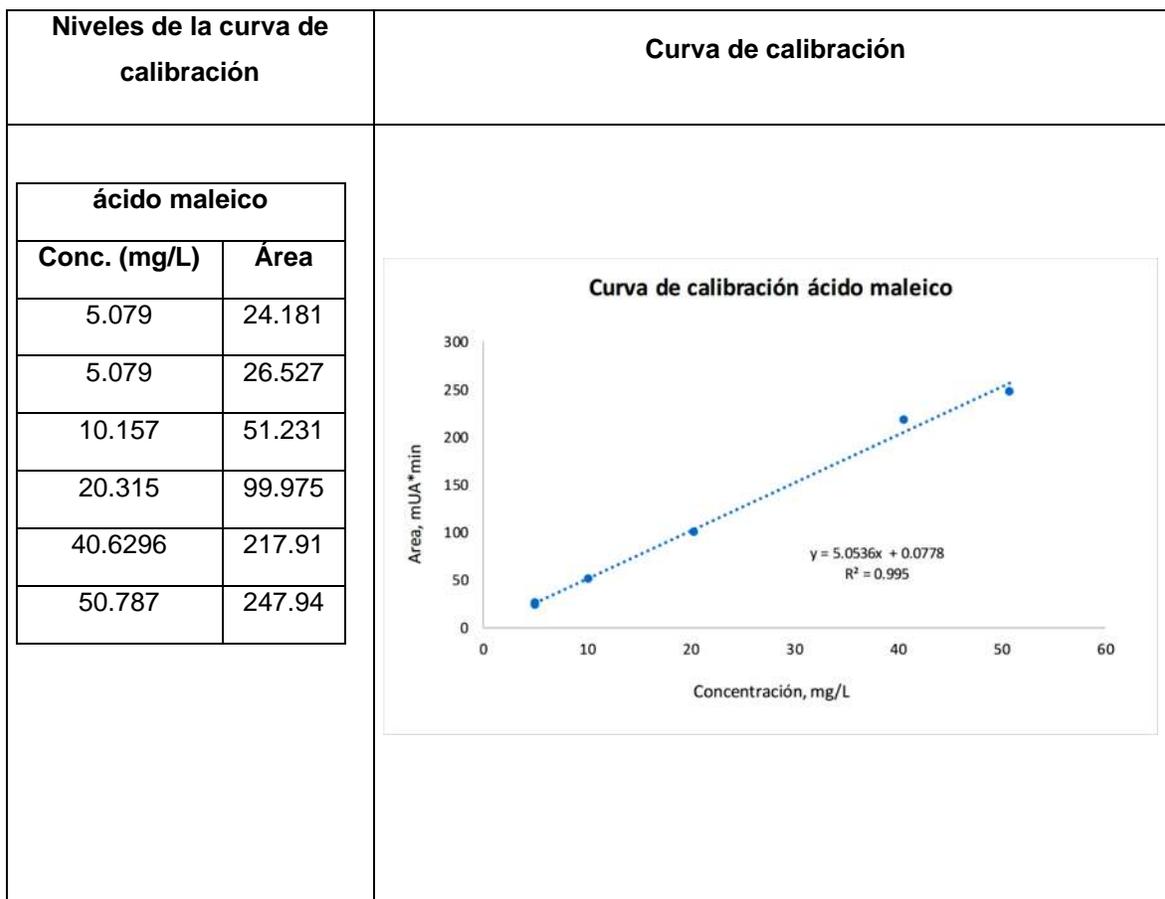
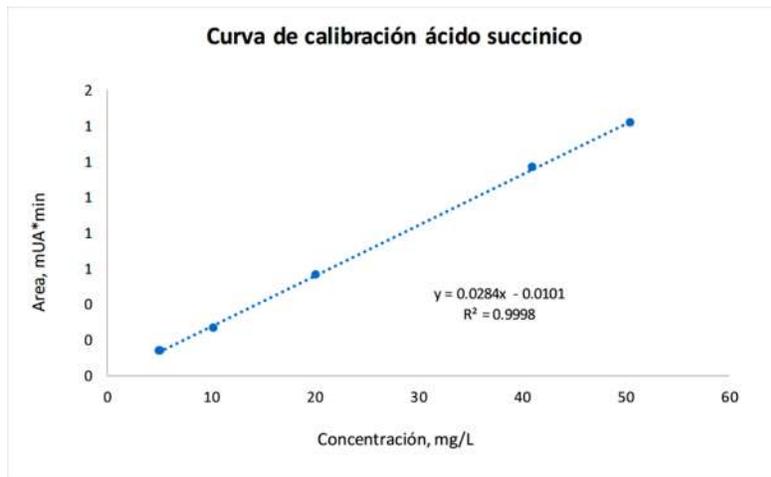


Tabla A3.3. Curvas de calibración para ácido maleico, ácido succínico y ácido fumárico



ácido succínico	
Conc. (mg/L)	Área
5.044	0.139
5.133	0.139
10.266	0.268
20.176	0.566
41.0652	1.167
50.441	1.417



ácido fumárico	
Conc. (mg/L)	Área
5.173	32.473
4.757	32.802
9.514	62.921
20.691	133.57
38.0556	272.69
51.728	331.64

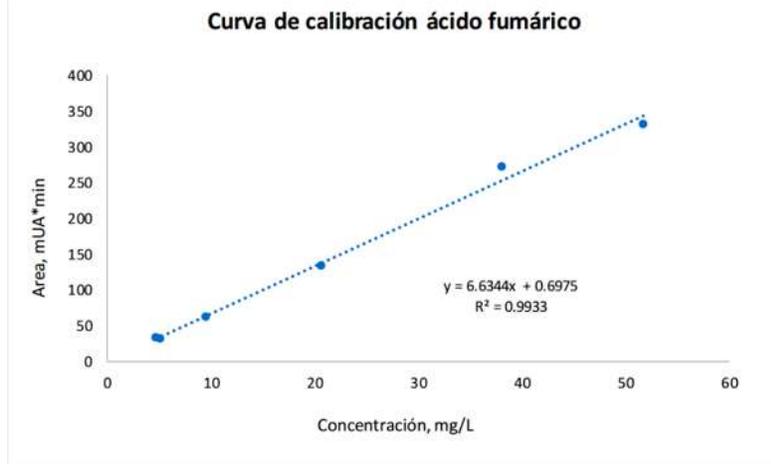


Tabla A3.4. Curvas de calibración para ácido malónico e hidroquinona

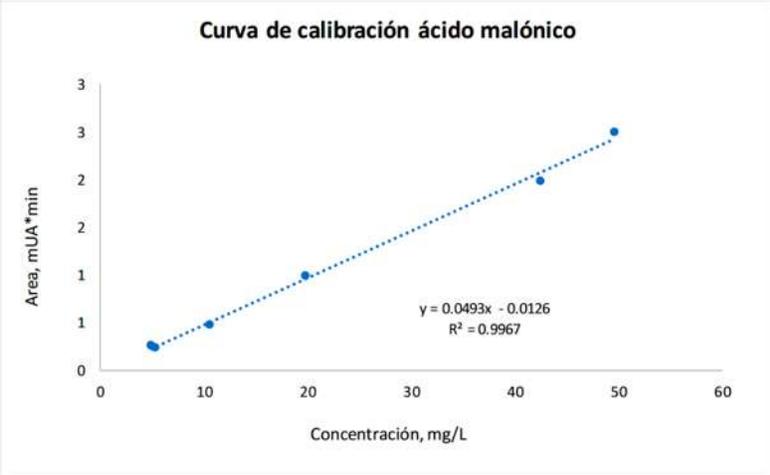
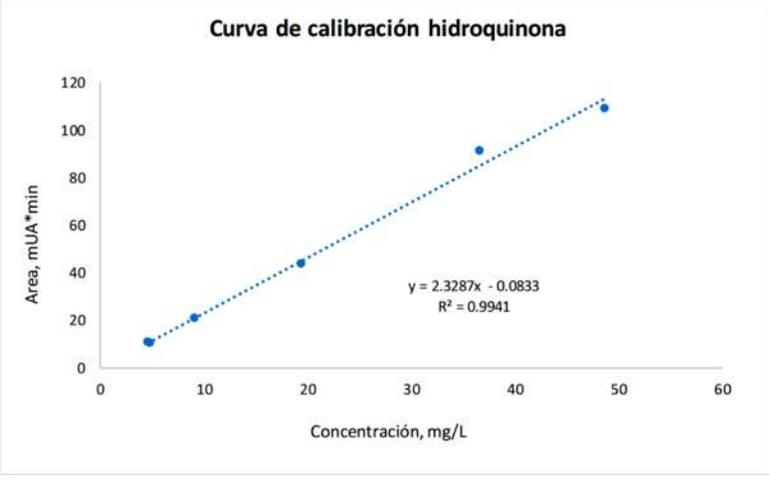
Niveles de la curva de calibración	Curva de calibración																
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2" data-bbox="240 436 570 499">ácido malónico</th> </tr> <tr> <th data-bbox="240 499 456 562">Conc. (mg/L)</th> <th data-bbox="456 499 570 562">Área</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td data-bbox="240 562 456 625">4.970</td> <td data-bbox="456 562 570 625">0.265</td> </tr> <tr> <td data-bbox="240 625 456 688">5.311</td> <td data-bbox="456 625 570 688">0.236</td> </tr> <tr> <td data-bbox="240 688 456 751">10.623</td> <td data-bbox="456 688 570 751">0.483</td> </tr> <tr> <td data-bbox="240 751 456 814">19.879</td> <td data-bbox="456 751 570 814">0.995</td> </tr> <tr> <td data-bbox="240 814 456 877">42.4908</td> <td data-bbox="456 814 570 877">1.992</td> </tr> <tr> <td data-bbox="240 877 456 982">49.698</td> <td data-bbox="456 877 570 982">2.503</td> </tr> </tbody> </table>	ácido malónico		Conc. (mg/L)	Área	4.970	0.265	5.311	0.236	10.623	0.483	19.879	0.995	42.4908	1.992	49.698	2.503	<p data-bbox="803 451 1182 483">Curva de calibración ácido malónico</p>  <p data-bbox="1023 730 1161 772"> $y = 0.0493x - 0.0126$ $R^2 = 0.9967$ </p>
ácido malónico																	
Conc. (mg/L)	Área																
4.970	0.265																
5.311	0.236																
10.623	0.483																
19.879	0.995																
42.4908	1.992																
49.698	2.503																
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2" data-bbox="240 1087 570 1150">hidroquinona</th> </tr> <tr> <th data-bbox="240 1150 456 1213">Conc. (mg/L)</th> <th data-bbox="456 1150 570 1213">Área</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td data-bbox="240 1213 456 1276">4.866</td> <td data-bbox="456 1213 570 1276">10.467</td> </tr> <tr> <td data-bbox="240 1276 456 1339">4.579</td> <td data-bbox="456 1276 570 1339">10.858</td> </tr> <tr> <td data-bbox="240 1339 456 1402">9.158</td> <td data-bbox="456 1339 570 1402">21.078</td> </tr> <tr> <td data-bbox="240 1402 456 1465">19.463</td> <td data-bbox="456 1402 570 1465">43.739</td> </tr> <tr> <td data-bbox="240 1465 456 1528">36.63</td> <td data-bbox="456 1465 570 1528">91.222</td> </tr> <tr> <td data-bbox="240 1528 456 1633">48.659</td> <td data-bbox="456 1528 570 1633">109.39</td> </tr> </tbody> </table>	hidroquinona		Conc. (mg/L)	Área	4.866	10.467	4.579	10.858	9.158	21.078	19.463	43.739	36.63	91.222	48.659	109.39	<p data-bbox="803 1102 1182 1134">Curva de calibración hidroquinona</p>  <p data-bbox="1015 1360 1153 1402"> $y = 2.3287x - 0.0833$ $R^2 = 0.9941$ </p>
hidroquinona																	
Conc. (mg/L)	Área																
4.866	10.467																
4.579	10.858																
9.158	21.078																
19.463	43.739																
36.63	91.222																
48.659	109.39																

Tabla A3.5. Contenido de ácidos carboxílicos en las muestras en mg/L.

Muestra	ácido oxálico (mg/L)	ácido fórmico (mg/L)	ácido malónico (mg/L)	ácido acético (mg/L)	ácido maleico (mg/L)	ácido succínico (mg/L)	hidroqui nona (mg/L)
TSIN1	ND	1.7	0.7	0.3	ND	0.4	2.2
TSIN2	0.2	3.1	0.9	ND	0.2	0.4	2.8
TSIN4	2.0	5.2	1.2	1.0	0.1	0.6	2.2
TSIN6	0.7	6.0	0.6	0.8	0.2	0.7	3.9
TSIN8	5.7	5.5	0.5	6.7	0.3	9.2	6.2
TSIN10	0.3	6.1	0.5	3.5	0.3	12.6	6.5
TSIN20	0.1	4.5	0.5	1.5	0.4	14.5	7.4
TSIN30	ND	3.8	0.3	7.2	0.6	25.1	7.7
TSIN40	ND	3.8	0.3	28.7	0.6	27.5	7.6
TSIN60	ND	2.8	0.3	5.7	0.6	19.0	5.4
TSINS1	4.2	2.7	0.3	ND	0.2	2.5	4.0
TSINS2	7.2	3.7	0.3	ND	0.2	0.4	3.8
TSINS4	5.6	4.8	0.3	ND	0.3	6.9	5.2
TSINS6	5.4	5.2	0.3	ND	0.3	8.7	5.7
TSINS8	5.8	6.0	0.6	1.4	0.3	13.3	6.0
TSINS10	3.6	5.4	0.6	0.6	0.2	0.4	3.6
TSINS20	6.1	4.4	0.5	1.2	0.5	23.4	6.9
TSINS30	6.2	3.6	0.5	0.7	0.5	24.3	6.9
TSINS40	30.7	4.1	0.5	1.5	0.5	32.7	6.4
TSINS60	3.4	3.4	0.5	ND	0.3	0.4	2.0
TSIN FA 0	9.4	1.0	0.3	ND	ND	0.4	0.0
TSIN FA 1	2.9	1.5	0.9	ND	0.1	0.4	2.3
TSIN FA 2	1.6	4.0	0.7	0.7	0.2	0.4	3.9
TSIN FA 4	0.4	6.7	0.7	0.7	0.3	5.3	4.6
TSIN FA 6	ND	6.7	0.6	0.4	0.3	8.6	5.2
TSIN FA 8	ND	7.5	0.5	1.7	0.3	11.4	5.6
TSIN FA	ND	7.6	0.5	0.8	0.4	13.6	5.9
TSIN FA	0.2	5.5	0.5	0.9	0.4	23.0	6.4
TSIN FA	0.1	4.3	0.4	1.1	0.5	29.5	6.7
TSIN FA	ND	4.3	0.4	1.0	0.4	30.4	6.0
TSIN FA	ND	3.5	0.5	1.3	0.4	30.2	5.0
TSINS FA	0.2	1.1	0.5	ND	ND	0.4	0.1
TSINS FA	0.1	1.7	0.4	ND	0.2	1.2	2.6
TSINS FA	0.3	4.0	0.5	0.2	0.2	3.0	3.7
TSINS FA	0.5	6.3	0.7	ND	0.3	7.1	4.9
TSINS FA	0.5	6.4	0.3	ND	0.3	11.1	5.4
TSINS FA	0.3	7.2	0.6	1.0	0.3	15.5	5.8
TSINS FA	0.3	6.5	0.6	1.2	0.4	18.7	6.0
TSINS FA	0.4	4.8	0.5	1.0	0.4	26.6	6.4
TSINS FA	0.5	4.3	0.5	1.5	0.4	30.2	6.0
TSINSFA	0.7	3.9	2.5	0.4	0.4	0.4	2.2

TSIN TOC	37.1	4.1	0.3	ND	0.5	20.0	6.9
TSIN 80	40.4	3.3	0.3	3.5	0.5	28.8	3.4
TSINS 10	1.7	5.9	3.7	ND	0.4	14.4	6.0
TSINS 80	7.9	3.9	0.9	4.1	0.5	31.0	3.3
TSIN FA	13.2	4.6	0.3	ND	0.4	12.2	5.9
TSIN FA	1.3	3.4	0.3	3.3	0.4	23.0	2.0
TSINS FA	18.1	1.0	0.5	ND	ND	0.4	0.0
TSINS FA	18.6	6.5	0.5	1.4	0.4	15.7	6.3
TSINS FA	7.8	3.7	0.3	4.7	0.2	14.2	0.2

La determinación de los compuestos aromáticos: 4-clorofenol, 4-clorocatecol, fenol y p-benzoquinona en las muestras obtenidas se realizó por UHPLC. La fase móvil empleada fue una mezcla de ácido sulfúrico 5mM:metanol 80:20 (v/v) a un flujo de 1.0 mL/min. La columna empleada para la separación fue una Ascentis Express C-18 (Supelco) de 3 cm x 4.6 mm y 2.7 μ m. Se inyectaron 5 μ L de cada solución preparada empleando una temperatura de 25°C en columna y 4°C en automuestreador. Longitudes de onda 210, 246 y 280nm.

Para la cuantificación en las muestras analizadas, se preparó una curva de calibración para cada uno de los compuestos con 6 soluciones estándar con concentraciones entre 1 mg/L a 50 mg/L obteniendo un coeficiente de correlación mayor a 0.99 para cada curva.

El contenido de los compuestos aromáticos en las muestras, se obtuvo directamente con las ecuaciones de regresión lineal de las curvas de calibración.

Tabla A3.6. Curvas de calibración para p-benzoquinona y fenol

Niveles de la curva de calibración		Curva de calibración																
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">p-benzoquinona</th> </tr> <tr> <th>Conc (ppm)</th> <th>Área (246nm)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1.13</td> <td>3.524</td> </tr> <tr> <td>2.26</td> <td>13.174</td> </tr> <tr> <td>5.70</td> <td>16.047</td> </tr> <tr> <td>11.32</td> <td>29.419</td> </tr> <tr> <td>28.98</td> <td>77.801</td> </tr> <tr> <td>56.60</td> <td>136.460</td> </tr> </tbody> </table>		p-benzoquinona		Conc (ppm)	Área (246nm)	1.13	3.524	2.26	13.174	5.70	16.047	11.32	29.419	28.98	77.801	56.60	136.460	<p>Curva de calibración p-benzoquinona</p> <p>Area, mUA*min</p> <p>Concentración, mg/L</p> <p>$y = 2.3756x + 4.1055$ $R^2 = 0.9957$</p>
p-benzoquinona																		
Conc (ppm)	Área (246nm)																	
1.13	3.524																	
2.26	13.174																	
5.70	16.047																	
11.32	29.419																	
28.98	77.801																	
56.60	136.460																	
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Fenol</th> </tr> <tr> <th>Conc (ppm)</th> <th>Área (210 nm)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.67</td> <td>1.314</td> </tr> <tr> <td>1.35</td> <td>4.971</td> </tr> <tr> <td>3.39</td> <td>6.223</td> </tr> <tr> <td>6.73</td> <td>12.767</td> </tr> <tr> <td>17.22</td> <td>32.342</td> </tr> <tr> <td>33.64</td> <td>63.779</td> </tr> </tbody> </table>		Fenol		Conc (ppm)	Área (210 nm)	0.67	1.314	1.35	4.971	3.39	6.223	6.73	12.767	17.22	32.342	33.64	63.779	<p>Curva de calibración fenol</p> <p>Area, mUA*min</p> <p>Concentración, mg/L</p> <p>$y = 1.8681x + 0.6203$ $R^2 = 0.9984$</p>
Fenol																		
Conc (ppm)	Área (210 nm)																	
0.67	1.314																	
1.35	4.971																	
3.39	6.223																	
6.73	12.767																	
17.22	32.342																	
33.64	63.779																	

Tabla A3.7. Curvas de calibración para 4-clorocatecol y 4-clorofenol

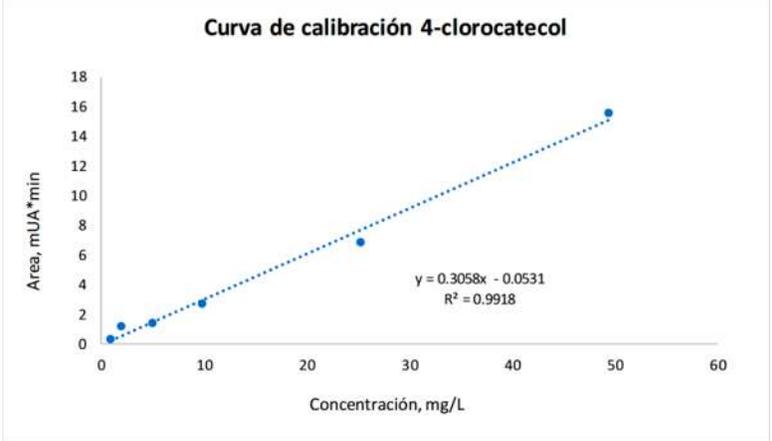
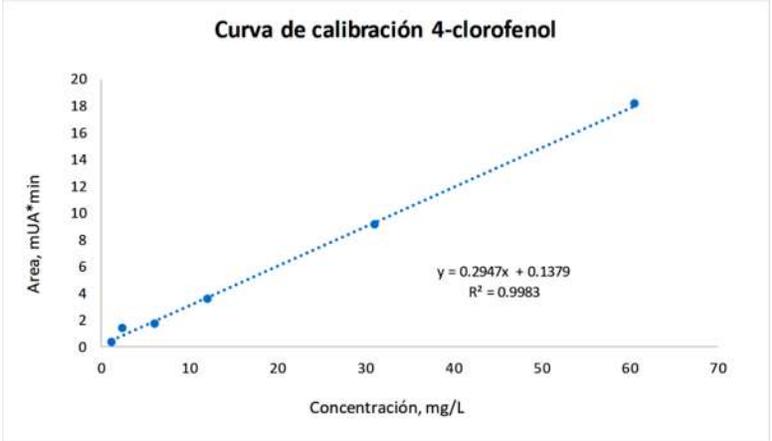
Niveles de la curva de calibración	Curva de calibración																
<table border="1" data-bbox="264 506 561 1031"> <thead> <tr> <th colspan="2">4-clorocatecol</th> </tr> <tr> <th>Conc. (ppm)</th> <th>Área (280 nm)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.99</td> <td>0.343</td> </tr> <tr> <td>1.98</td> <td>1.158</td> </tr> <tr> <td>4.99</td> <td>1.412</td> </tr> <tr> <td>9.89</td> <td>2.713</td> </tr> <tr> <td>25.33</td> <td>6.850</td> </tr> <tr> <td>49.47</td> <td>15.540</td> </tr> </tbody> </table>	4-clorocatecol		Conc. (ppm)	Área (280 nm)	0.99	0.343	1.98	1.158	4.99	1.412	9.89	2.713	25.33	6.850	49.47	15.540	 <p data-bbox="813 520 1179 548">Curva de calibración 4-clorocatecol</p> <p data-bbox="1024 772 1159 814"> $y = 0.3058x - 0.0531$ $R^2 = 0.9918$ </p>
4-clorocatecol																	
Conc. (ppm)	Área (280 nm)																
0.99	0.343																
1.98	1.158																
4.99	1.412																
9.89	2.713																
25.33	6.850																
49.47	15.540																
<table border="1" data-bbox="240 1136 540 1661"> <thead> <tr> <th colspan="2">4-clorofenol</th> </tr> <tr> <th>Conc. (ppm)</th> <th>Área (280 nm)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1.213</td> <td>0.364</td> </tr> <tr> <td>2.426</td> <td>1.382</td> </tr> <tr> <td>6.112</td> <td>1.737</td> </tr> <tr> <td>12.128</td> <td>3.566</td> </tr> <tr> <td>31.0464</td> <td>9.122</td> </tr> <tr> <td>60.638</td> <td>18.124</td> </tr> </tbody> </table>	4-clorofenol		Conc. (ppm)	Área (280 nm)	1.213	0.364	2.426	1.382	6.112	1.737	12.128	3.566	31.0464	9.122	60.638	18.124	 <p data-bbox="824 1203 1170 1230">Curva de calibración 4-clorofenol</p> <p data-bbox="1045 1451 1180 1493"> $y = 0.2947x + 0.1379$ $R^2 = 0.9983$ </p>
4-clorofenol																	
Conc. (ppm)	Área (280 nm)																
1.213	0.364																
2.426	1.382																
6.112	1.737																
12.128	3.566																
31.0464	9.122																
60.638	18.124																

Tabla A3.8. Contenido de fenol, p-benzoquinona, 4-Clorocatecol y 4-Clorofenol.

Muestra	p-benzoquinona (mg/L)	Fenol (mg/L)	4-Clorocatecol (g/L)	4-Clorofenol (mg/L)
TSIN1	ND	< 0.7	8.8	14.5
TSIN2	ND	< 0.7	11.5	10.3
TSIN4	ND	< 0.7	17.2	4.3
TSIN6	ND	< 0.7	12.3	4.5
TSIN8	ND	< 0.7	5.3	7.1
TSIN10	ND	< 0.7	5.3	6.1
TSIN20	ND	< 0.7	4.6	2.7
TSIN30	ND	< 0.7	2.7	1.0
TSIN40	ND	< 0.7	2.1	0.4
TSIN60	ND	< 0.7	1.0	0.0
TSINS1	ND	< 0.7	3.8	14.3
TSINS2	ND	< 0.7	4.6	12.1
TSINS4	ND	< 0.7	5.2	9.8
TSINS6	ND	< 0.7	5.2	7.8
TSINS8	ND	< 0.7	5.1	6.7
TSINS10	ND	< 0.7	11.6	1.6
TSINS20	ND	< 0.7	3.3	2.1
TSINS30	ND	< 0.7	2.2	0.9
TSINS40	ND	< 0.7	1.5	0.4
TSINS60	ND	< 0.7	1.5	ND
TSIN FA 0	ND	< 0.7	ND	30.4
TSIN FA 1	ND	ND	3.9	22.4
TSIN FA 2	ND	< 0.7	5.0	16.3
TSIN FA 4	ND	< 0.7	5.1	13.4
TSIN FA 6	ND	< 0.7	5.2	10.9
TSIN FA 8	ND	< 0.7	5.2	8.6
TSIN FA 10	ND	< 0.7	4.9	7.2
TSIN FA 20	ND	< 0.7	3.8	2.6
TSIN FA 30	ND	< 0.7	2.3	0.8
TSIN FA 40	ND	< 0.7	1.5	0.1
TSIN FA 60	ND	< 0.7	0.8	ND
TSINS FA 0	ND	< 0.7	0.3	30.7
TSINS FA 1	ND	ND	3.0	22.5
TSINS FA 2	ND	< 0.7	4.3	18.0
TSINS FA 4	ND	< 0.7	5.3	12.0
TSINS FA 6	ND	< 0.7	5.3	8.9
TSINS FA 8	ND	< 0.7	5.1	7.1
TSINS FA 10	ND	< 0.7	4.9	5.8
TSINS FA 20	ND	< 0.7	3.3	2.0

TSINS FA 30	ND	< 0.7	2.1	0.5
TSINS FA 60	ND	< 0.7	0.7	ND
TSIN TOC	ND	< 0.7	3.3	3.2
TSIN 80	ND	< 0.7	0.4	ND
TSINS 10	ND	ND	4.8	5.3
TSINS 80	ND	< 0.7	0.4	ND
TSIN FA 10	ND	ND	4.9	6.5
TSIN FA 100	ND	< 0.7	0.2	ND
TSINS FA 0	ND	< 0.7	ND	30.9
TSINS FA 10	ND	ND	4.7	5.4
TSINS FA	ND	< 0.7	ND	ND

ANEXO 4

CÁLCULO DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD

La constante de velocidad (k_a) y la constante de equilibrio de adsorción en la superficie del catalizador (K_{ads}) fueron calculadas mediante la ecuación de Langmuir - Hinshelwood. Este modelo es útil cuando los productos intermedios de la oxidación se acumulan por adsorción en la superficie del catalizador. Su expresión se expresa de la siguiente forma:

$$-r_a = -\frac{dC_{4-CF}}{dt} = -\frac{k_a K_{ads} C_{4-CF}}{1 + K_{ads} C_{4-CF}} \quad \text{Ec. A4 - 1}$$

Las constantes K_{ads} y k_a fueron calculadas linealizando la ecuación, la expresión rearrreglada es la siguiente:

$$-\frac{1}{r_a} = \frac{1}{(k_a K_{ads} C_{4-CF})} + \frac{1}{k_a} \quad \text{Ec. A4 - 2}$$

En las figuras A4-1 A A4-4 se muestran las regresiones lineales para los materiales con 14% en peso de Ti.

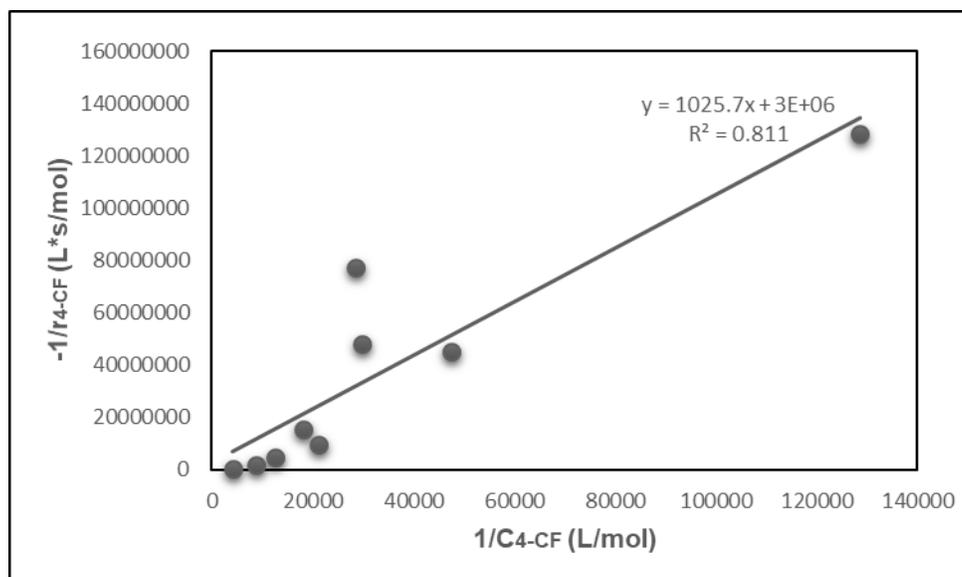


Figura A4.1. Regresión lineal (modelo Langmuir-Hinshelwood) para la muestra TSIN

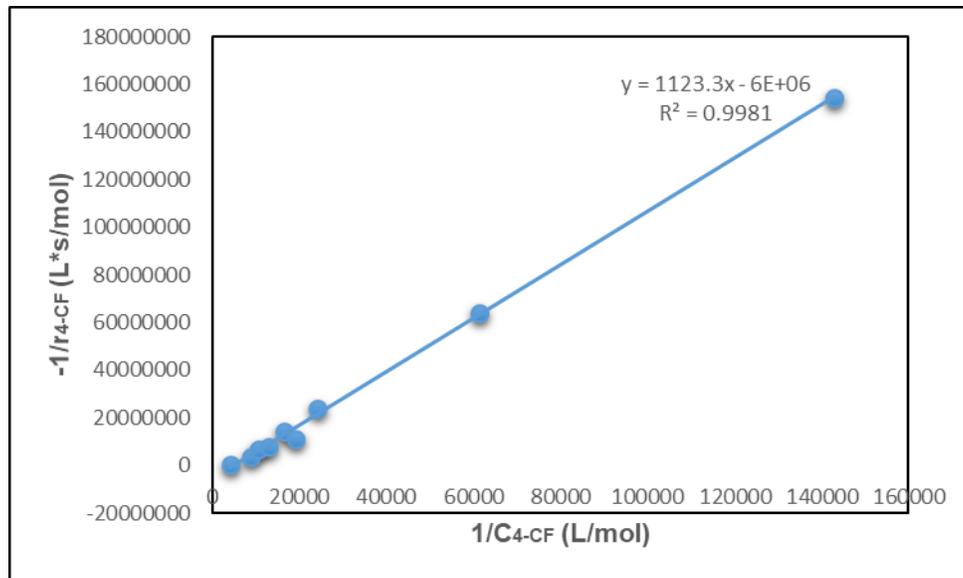


Figura A4.2. Regresión lineal (modelo Langmuir-Hinshelwood) para la muestra TSINS.

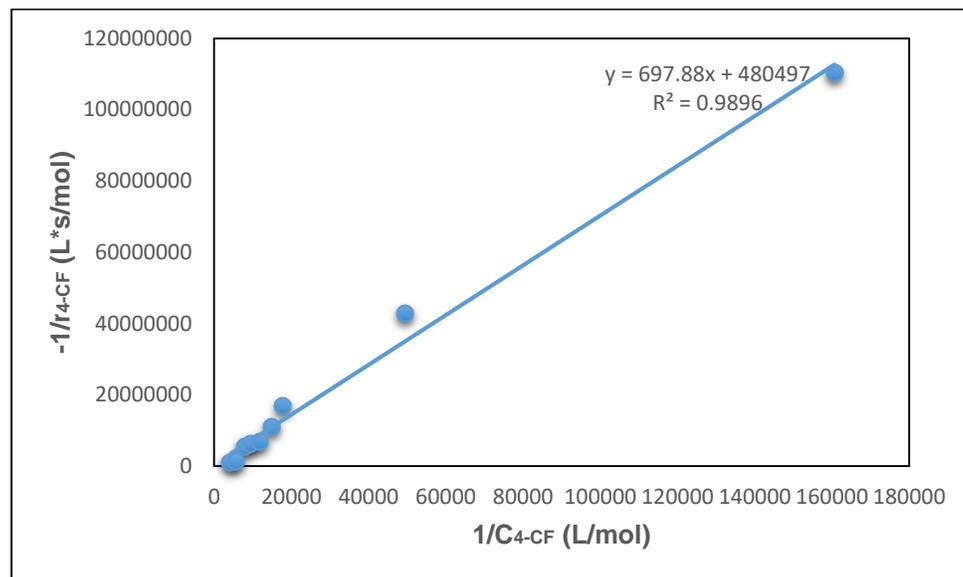


Figura A4.3. Regresión lineal (modelo Langmuir-Hinshelwood) para la muestra TSINF/A.

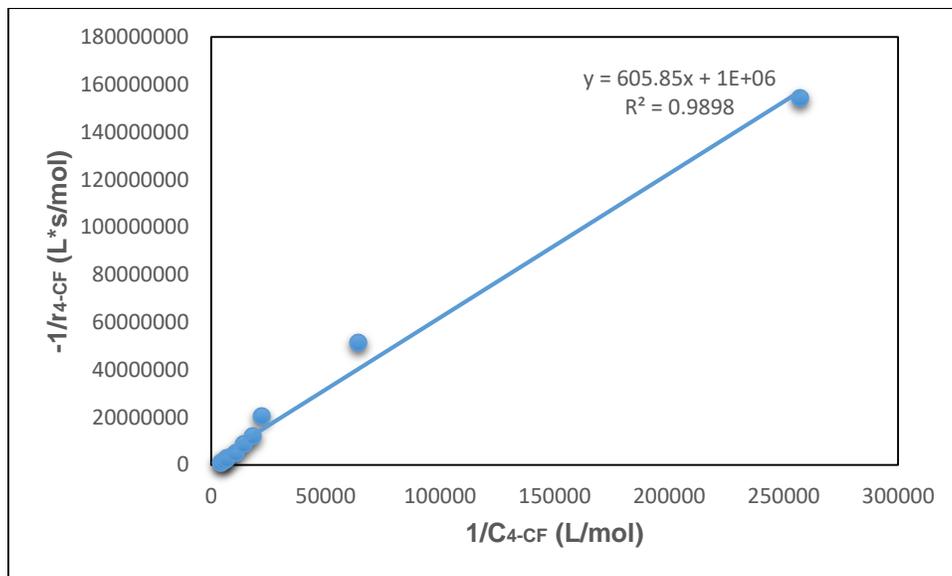


Figura A4.4. Regresión lineal (modelo Langmuir-Hinshelwood) para la muestra TSINSF/A.