



# UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO EN  
INGENIERÍA QUÍMICA**

## **TITANIA MESOESTRUCTURADA: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA**

**Que presenta:**

**I.Q. MARÍA DE LOURDES CARREÓN GARCIDUEÑAS**

Para obtener el grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Asesor: Dr. Jaime Espino Valencia

Co asesores: Dr. Moisés A. Carreón G.

Dra. Reyna Natividad Rangel

Morelia, Michoacán

Mayo del 2010

## ÍNDICE

	Página
Resumen	I
Lista de Figuras	iii
Lista de Tablas	vii
Glosario	viii
<b>Capítulo 1</b>	<b>Introducción</b>
	1
1.1	Objetivo General
	3
1.1.1	Objetivos Específicos
	3
1.2	Justificación
	3
1.3	Hipótesis
	4
<b>Capítulo 2</b>	<b>Marco Teórico</b>
	6
2.1	Fundamentos de EISA
	13
2.2	Sistemas mesoestructurados de óxidos de metales
	17
2.3	Otros métodos de preparación de materiales mesoporosos
	18
2.4	Estructura cristalina de la TiO <sub>2</sub>
	19
2.5	La TiO <sub>2</sub> como fotocatalizador
	20
2.6	Materiales Meso
	21
2.7	Excitación electrónica de un semiconductor
	23
2.8	Posiciones de los extremos de bandas
	25
<b>Capítulo 3</b>	<b>Metodología</b>
	26
3.1	Síntesis de titania mesoporosa a partir del surfactante catónico CTAB a condiciones ambiente
	28
3.2	Efecto de la temperatura en la titania mesoporosa
	30

	sintetizada a condiciones ambiente partir del surfactante catónico CTAB	
3.3	Síntesis de titania mesoporosa a partir del surfactante catónico CTAB a condiciones controladas de humedad	30
3.4	Síntesis de titania mesoporosa a partir del surfactante neutro P123 a condiciones ambiente y controladas de humedad	31
3.5	Caracterización	32
3.6	Estudios de degradación fotocatalítica	38
<b>Capítulo 4</b>	<b>Resultados</b>	<b>39</b>
4.1	Difracción de rayos X para las muestras titania mesoporosa sintetizadas a partir del surfactante catónico CTAB a condiciones ambiente	39
4.2	Efecto de la temperatura y la humedad relativa en el área superficial específica y en la distribución de tamaño de poro en la titania mesoporosa sintetizada a partir del surfactante catónico CTAB	42
4.3	Difracción de rayos X para las muestras titania mesoporosa sintetizadas a partir del surfactante P123 a condiciones ambiente	45
4.4	Efecto de la temperatura y la humedad relativa en el área superficial específica y en la distribución de tamaño de poro en la titania mesoporosa sintetizada a partir del surfactante plurónico P123	47
4.5	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	49
4.6	Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	51
4.7	Estudios de degradación fotocatalítica	52
<b>Capítulo 5</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>63</b>
	Referencias	65
	Anexo I	69
	Anexo 2	72

Anexo 3	82
Anexo 4	95

## RESUMEN

### TITANIA MESOESTRUCTURADA: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

Por

María de Lourdes Carreón Garcidueñas

Dirigida por: Dr. Jaime Espino Valencia, Dr. Moisés A. Carreón y Dra. Reyna Natividad Rangel

El presente trabajo describe la síntesis de mesoestructuras de  $\text{TiO}_2$  mediante el método EISA (por sus siglas en inglés Evaporation Induced Self Assembly). El método de autoensamblaje representa una ruta prometedora y atractiva para el diseño nanomolecular de óxidos de metales de transición con una combinación de estructura, composición y morfología únicas. En particular, el método EISA permite obtener fases de  $\text{TiO}_2$  con altas áreas superficiales de hasta aproximadamente  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ , control sobre tamaño de poro, control de la química superficial, control sobre los estados de oxidación y flexibilidad en el control de la estructura de la pared: amorfa o nanocristalina. Para la síntesis fue empleado el precursor orgánico butóxido de titanio IV y como agentes directores de la estructura el templante catiónico CTAB y el copolímero neutro P123.

Se estudiaron como variables, el tipo de templante, la concentración del templante, la humedad relativa durante la síntesis y la temperatura de calcinación. El templante fue disuelto en etanol, adicionándose por goteo el ácido nítrico, posteriormente se disolvió en esta solución el precursor orgánico, agitando vigorosamente por tres horas, posteriormente los materiales fueron secados y calcinados para eliminar el templante y el alcohol. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante la evaluación de porosidad (área superficial específica BET) e isothermas de adsorción-desorción, microscopía electrónica de barrido y

transmisión, difracción de rayos X y medición de fotoactividad para la degradación de colorantes que se emplean en la industria textil.

Los materiales exhibieron altas áreas superficiales hasta aproximadamente 150 m<sup>2</sup>/g, arreglo de poros ordenados de aproximadamente 3 nm y aproximadamente 6 nm, tamaño de cristal promedio de aproximadamente 10nm y la presencia de la fase anatasa, la cual es fotocatalíticamente activa en la degradación fotocatalítica de colorantes presentes en las aguas de desecho de la industria textil: azul de metileno (MB), naranja de metilo (MO), rojo de metilo (MR) y rodamina 6G. Las fases de anatasa mesoporosa fotodegradaron el MB, MO y MR aproximadamente 2-3 veces más rápido que la anatasa convencional nanocristalina y mostraron actividad fotocatalítica limitada para la rodamina 6G.

## Lista de Figuras

**Figura 2.1** Ruta de síntesis para la formación de MCM41. 1) Iniciando con la fase cristalina líquida, 2) Anión inicial silicato.

**Figura 2.2** Micrografía electrónica de transmisión y patrón de difracción electrónico (recuadro) de un material mesoporoso típico MCM-41 mostrando simetría hexagonal [20].

**Figura 2.3** Rutas generales de auto-ensamblaje para la formación de materiales mesoestructurados. Rutas 1-3 representan caminos directos. Las rutas 4-5 caminos mediados.

**Figura 2.4** Relación del parámetro de empaquetamiento del surfactante con el área de la cabeza del grupo, extensión de la longitud de la cadena del surfactante y el volumen de la parte hidrofóbica de una molécula de surfactante ( $g = V/a_0$ ) [26].

**Figura 2.5** Imagen de alta resolución de MET de mesoporos hexagonales SBA-15 sílice mostrando diámetros de poro aproximadamente 8nm [30].

**Figura 2.6** (a) Representación esquemática del auto-ensamblaje inducido por evaporación para la preparación de mesoestructuras ordenadas de largo alcance. (b) Trayectoria típica de EISA para la formación de películas mesoestructuradas.

**Figura 2.7** Estructura de la  $\text{TiO}_2$  anatasa y rutilo.

**Figura 2.8** Fotoexcitación esquemática de un sólido seguida por eventos de deexcitación.

**Figura 2.9** Energías para varios semiconductores en electrolitos acuosos a pH=1.

**Figura 3.1** Diagrama de flujo de experimentación

**Figura 3.2** Ruta experimental empleada para la síntesis y caracterización estructural de fases mesoporosas de titanía.

**Figura 3.3** Difractómetro Siemens D-5000.

**Figura 3.4** Microscopio HR FEG-Nova 600 Nano SEM.

**Figura 3.5** Microscopio HR FEG-TEM/STEM.

**Figura 3.6** Tipos de isotermas de adsorción.

**Figura 3.7** Porosímetro Tristar-3000

**Figura 4.1** Patrones de difracción de rayos X para las muestras: Muestra 1C, Muestra 2C, Muestra 3C y Muestra 4C calcinadas a 350°C y sintetizadas con CTAB como agente director.

**Figura 4.2** Patrones de difracción de rayos X para las muestras: Muestra 5C, Muestra 6C, Muestra 7C y Muestra 8C calcinadas a 350°C y sintetizadas con CTAB como agente director.

**Figura 4.3** Isotermas de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para la Muestra 3C sintetizada a 60% HR, 20°C y calcinada a 350°C.

**Figura 4.4** Isotermas de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para la Muestra 3C4 sintetizada a 80% HR, 20°C y calcinada a 400°C.

**Figura 4.5** Patrones de difracción de rayos X para las muestras con relación molar TB/P123 para la Muestra 2P, Muestra 3P, Muestra 5P, Muestra 6P sintetizadas a 60% HR, 20°C y calcinadas a 350°C.

**Figura 4.6** Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro de la Muestra 5P de titania mesoporosa sintetizada empleando P123 como surfactante a 80% HR, 20° C y calcinada a 350° C.

**Figura 4.7** Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro de la Muestra 5P4 de titania mesoporosa sintetizada empleando P123 como surfactante a 80% HR, 20°C y calcinada a 400°C.

**Figura 4.8** Micrografía de barrido de la Muestra 3C sintetizada a 60%HR, 20° C y calcinada a 350° C preparada usando CTAB como surfactante catiónico.

**Figura 4.9** Micrografía de barrido de la Muestra 5P sintetizada a 80%HR, 20°C y calcinada a 350°C preparada usando P123 como surfactante plurónico.

**Figura 4.10** Micrografía de transmisión de la Muestra 3C sintetizada a 60% HR, 20°C y calcinada a 350°C preparada usando CTAB como surfactante catiónico.

**Figura 4.11** Micrografía de transmisión de la Muestra 5P sintetizada a 80% HR, 20°C y calcinada a 350° C preparada usando P123 como surfactante neutro.

**Figura 4.12** Patrones DRX de a) Muestra 5P4: anatasa mesoporosa sintetizada con P123 como SDA, b) Muestra 3C4: anatasa mesoporosa sintetizada con CTAB como SDA, c) CNCA.

**Figura 4.13** Isotherma de adsorción-desorción de  $N_2$  y distribución de tamaño de poro de la muestra de referencia: Anatasa Convencional Nanocristalina (CNCA).

**Figura 4.14** Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  y distribución de tamaño de poro de las fases mesoporosas de anatasa (a) Muestra 5P4 sintetizada con P123 (b) Muestra 3C4 sintetizada con CTAB como SDA.

**Figura 4.15** a) HRTEM de la anatasa nanocristalina mesoporosa sintetizada con P123 como SDA (Muestra 54P). b) HRTEM de la anatasa nanocristalina mesoporosa sintetizada con CTAB como SDA (Muestra 3C4).

**Figura 4.16** Imágenes SEM de las fases de titania mesoporosa nanocristalina sintetizadas usando (a) P123 (Muestra 5P4) y (b) CTAB (Muestra 3C4) como SDA.

**Figura 4.17** Perfiles de degradación fotocatalítica de (a) Azul de metileno, (b) Naranja de metilo, (c) Rojo de metilo y (d) Rodamina 6G adsorbidos en la anatasa mesoporosa y en la anatasa convencional nanocristalina.

**Figura A2.1** Imagen SEM de la CNCA.

**Figura A2.2** Perfiles TGA para las muestras mesoporosas sintetizadas con a) P123 (Muestra 5P4) y b) CTAB (Muestra 3C4) como SDA.

**Figura A2.3** Espectros de absorción UV-visible para el MB como función del tiempo de radicación sobre (a) Muestra 5P4, (b) Muestra 3C4 y (c) CNCA.

**Figura A2.4** Cinética de degradación del MB para las muestras (a) Muestra 5P4 (b) Muestra 3C4 y (c) CNCA.

**Figura A2.5** Espectros de absorción UV-visible para el MO como función del tiempo de radicación sobre las muestras (a) Muestra 5P4, (b) Muestra 3C4 y (c) CNCA.

**Figura A2.6** Cinética de degradación del MO para las muestras (a) Muestra 5P4 (b) Muestra 3C4 y (c) CNCA.

**Figura A2.7** Espectros de absorción UV-visible para el MR como función del tiempo de radicación sobre las muestras (a) Muestra 5P4, (b) Muestra 3C4 y (c) CNCA.

**Figura A2.8** Cinética de degradación del MR para las muestras (a) Muestra 5P4 (b) Muestra 3C4 y (c) CNCA.

**Figura A2.9** Espectros de absorción UV-visible para la Rodamina 6G como función del tiempo de radicación sobre las muestras (a) Muestra 5P4, (b) Muestra 3C4 y (c) CNCA.

**Figura A2.10** Cinética de degradación de la Rodamina 6G para las muestras (a) Muestra 5P4 (b) Muestra 3C4 y (c) CNCA.

**Figura A3.1** Mecanismo de degradación fotocatalítica del Azul de Metileno

**Figura A3.2** Vías de fotodegradación propuestas para el Naranja de Metilo en una suspensión de m-TiO<sub>2</sub>.

**Figura A3.3** Mecanismo de fragmentación propuesto para el rojo de metilo mediante análisis LC/MS.

**Figura A3.4** Mecanismo de degradación fotocatalítica de la rodamina 6G.

**Figura A4.1 A)** Fragmento del modelo de un material poroso periódico formado por una red cúbica simple con cavidades cúbicas en contacto. Las paredes de la cavidad se asume que son infinitamente delgadas. El radio,  $a$ , de la cavidad que conecta las aperturas se asume que es mucho menor que las longitudes de la red,  $L$ ,  $a$ ,  $L$ . **B)** Comportamiento de  $D(t)$  como función del tiempo adimensional.

**Figura A4.2** Difusión Configuracional.

## Lista de Tablas

**Tabla 3.1** Diseño experimental considerando un experimento general de un solo factor tomando como variable la concentración de surfactante CTAB.

**Tabla 3.2** Diseño factorial  $2^2$  con las variables relación molar TB/P123-% humedad relativa.

**Tabla 4.1** Área superficial específica y tamaño de poro promedio para fases mesoporosas de titania sintetizadas usando CTAB a 60% HR, 20°C y calcinadas a 350°C.

**Tabla 4.2** Área superficial específica y tamaño de poro promedio para las fases mesoporosas de titania sintetizadas usando P123 a 80% HR, 20°C y calcinadas a 350°C.

**Tabla 4.3** Área superficial específica BET, tamaño de poro promedio y tamaño de cristal promedio para las muestras de titania mesoporosa y anatasa convencional nanocristalina.

**Tabla 4.4** Constantes de velocidad  $k$  y porcentajes de degradación de colorantes en las muestras de anatasa mesoporosa y anatasa convencional nanocristalina.

**Tabla A3.1** Estructuras químicas, peso molecular y tiempo de retención de los subproductos identificados durante la degradación fotocatalítica del Rojo de Metilo.

**Tabla A3.2** Principales productos de degradación fotocatalítica de la rodamina 6G detectados por GC/MS.

**Tabla A4.1** Órdenes de magnitud de las difusividades de gases, líquidos y sólidos.

## GLOSARIO

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

**Concentración crítica micelar:** Concentración del surfactante por encima de la cual se forman espontáneamente las micelas.

**Contraión:** Es el ion que acompaña una especie iónica con el fin de mantener la neutralidad eléctrica.

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

**CTAB:** surfactante catiónico. Bromuro de cetiltrimetil amonio ((C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br).

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

**Fases liotrópicas:** Fases que poseen una estructura altamente ordenada y de largo alcance.

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

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

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

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

**P123:** Copolímero de tribloque EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub> (donde EO= poli(óxido de etileno), PO= poli(óxido de propileno)).

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

***Temperatura Tamman:*** Medida de la movilidad de los iones o átomos de metales en un óxido de metal cristalino, se define como  $0.5-0.52 T_m$  (donde  $T_m$  = punto de fusión del óxido de metal).

## CAPITULO I

### INTRODUCCIÓN

Los óxidos mixtos de metales de transición son sistemas de gran interés para un gran número de aplicaciones magnéticas, catalíticas, ópticas y eléctricas. En particular, la titania nanocristalina (denotada como nc-TiO<sub>2</sub>) ha sido un material altamente atractivo para aplicaciones en celdas fotovoltaicas, fotoconductores, sensores y fotocatalizadores, principalmente debido a sus propiedades intrínsecas, tales como transparencia a la luz visible, conductividad electrónica, alta afinidad superficial hacia ciertos ligandos y alta área superficial. Como característica especial, la nc-TiO<sub>2</sub> ha sido reconocida como un fotocatalizador ideal para la destrucción de contaminantes orgánicos comunes en fase sólida, líquida y vapor. Además de algunos factores benéficos los cuales incluyen ser biológica y químicamente inerte, estabilidad hacia la corrosión química y fotoquímica, costo relativamente bajo y una banda electrónica gap (banda prohibida) que en fotoexcitación crea huecos altamente oxidantes y altamente reductores de electrones, a pesar de que la mayoría de los electrones y de los huecos fotogenerados son consumidos por una recombinación de volumen y superficie, alguna proporción de electrones y huecos que encuentran un electrón donador o receptor antes de la recombinación, pueden iniciar la degradación fotocatalítica de las especies orgánicas adsorbidas. Ha sido documentado y reportado que la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados es altamente dependiente de la fase cristalina, el tamaño de cristal y la cristalinidad de la titania, y en este contexto la anatasa nanocristalina es el material deseado. Una relación alta de superficie-volumen de la anatasa nanocristalina es benéfica para la fotocatalisis debido a su alta área superficial (en comparación con la titania comercial que presenta áreas superficiales de 50 m<sup>2</sup>/g o menores), alto contenido de sitios de titanio (IV) coordinado no saturado y vacancias de oxígeno en la dirección (211) la cual existe en las esquinas y bordes incrementando así su fotoactividad.

La habilidad de manipular la arquitectura de poro y la escala de la meso-TiO<sub>2</sub> es de gran importancia ya que el tamaño, la forma y la dimensión del poro pueden ejercer un efecto profundo no solo en el comportamiento de accesibilidad, adsorción y difusión de las moléculas del reactivo huésped dentro de la red de poros sino también en las propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas.

Durante la última década, el autoensamblaje asistido por surfactantes mediante el método EISA (Evaporation Induced Self-Assembly por sus siglas en inglés) ha emergido como un método importante de síntesis para diseñar óxidos funcionales y tecnológicamente relevantes en forma de fibras, partículas o películas en escala de nanómetros [1-5]. El método consiste en usar una concentración inicial muy diluida de surfactante a partir de la cual la mesofase líquida cristalina se desarrolla gradualmente a partir de la evaporación del solvente. El ensamblaje lento entre las fases da lugar a la formación de mesoestructuras bien definidas de largo alcance.

El desempeño fotocatalítico de la titania mesoporosa sintetizada vía autoensamblaje y EISA asistido por surfactantes ha sido reportado por varios grupos de investigación en los que se ha observado la eficiencia fotocatalítica superior de la titania nanocristalina mesoporosa en comparación con la titania nanocristalina no periódicamente porosa. En general, la actividad fotocatalítica superior de la titania mesoporosa ha sido atribuida a la arquitectura de poros abiertos ordenados con una estructura organizada de nanocristales lo cual resulta en una difusión más fácil, además de que la estructura porosa favorece el acceso de las moléculas huésped [6]. Se ha encontrado que las películas de anatasa nanocristalina cúbica y hexagonal fotodegradan el azul de metileno aproximadamente 2 veces más rápido que la titania nanocristalina [7]. Se ha reportado que la titania cristalina mesoporosa modificada con NH<sub>3</sub> degrada la rodamina 6G más rápido que Degussa P25 [8].

Recientemente, se ha reportado que la anatasa nanocristalina mesoporosa puede fotodegradar el azul de metileno aproximadamente 3 veces más rápido que

Degussa P25 [9]. Se ha demostrado que las suspensiones acuosas de naranja de metilo en presencia de nanopartículas de titania muestran mejores fotoactividades que el fotocatalizador comercial Degussa P25 debido a su alta área superficial específica y sus paredes mesoporosas bien cristalizadas [10]. Debido a lo anterior, es importante sintetizar materiales mesoestructurados para la fotodegradación de colorantes presentes en efluentes industriales de desecho como el azul de metilo, el naranja de metilo, el rojo de metilo y la rodamina 6G.

Por tal motivo, el presente trabajo reporta la síntesis de estructuras de titania nanocristalina a partir de diferentes concentraciones de templantes catiónicos y no iónicos con la finalidad de modificar sus propiedades estructurales. Además de determinar la influencia de la temperatura de calcinación y humedad de síntesis.

### **1.1 Objetivo General**

Obtener catalizadores de Titania mesoestructurados, controlando las propiedades morfológicas y texturales mediante el método EISA, estudiando la influencia de dos parámetros de síntesis en las propiedades finales del material.

#### **1.1.1 Objetivos Específicos**

- Estudiar el efecto que produce la concentración del surfactante sobre la estructura mesoporosa para la obtención de estructuras hexagonales.
- Evaluar la influencia de la temperatura de calcinación en el tamaño de nanocristal formado.
- Evaluar la mesoestructura mediante las técnicas: BET, DRX, MEB, MET.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales mesoporosos en la reacción de fotodegradación de los colorantes: azul de metileno, naranja de metilo, rojo de metilo y rodamina 6G.

## 1.2 Justificación

Los efluentes de desecho de la industria de textiles en su mayoría contienen colorantes de gran interés debido a las consecuencias estéticas y ambientales que estos producen [11]. Dichos colorantes aun en concentraciones bajas se pueden detectar visualmente y afectar la vida acuática y la red alimenticia [12], debido a la potencial toxicidad de estas sustancias y su visibilidad en las aguas superficiales, la remoción o degradación de colorantes orgánicos ha sido materia de gran importancia [12].

El  $\text{TiO}_2$  ha sido reconocido como el fotocatalizador ideal para la degradación de contaminantes orgánicos comunes en la industria textil ya que: es inerte biológica y químicamente, es estable a la corrosión fotoquímica y química, su banda gap (banda prohibida) en la fotoexcitación genera huecos altamente oxidantes, presenta una buena velocidad de recombinación de los pares hueco-electrón fotogenerados y electrones altamente reductores [13, 14].

Debido al creciente interés por eliminar contaminantes presentes en aguas de desecho, el presente trabajo tiene como finalidad sintetizar catalizadores mesoporosos de titania, que sean capaces de fotodegradar de manera más eficiente los colorantes más comunes presentes en estos efluentes como son el azul de metilo, naranja de metilo, rojo de metilo y rodamina 6G.

## 1.3 Hipótesis

En la actualidad la contaminación de aguas por colorantes es un tema de gran interés. Debido a ello se han utilizado catalizadores de titania convencional tales como Degussa P25. Sin embargo, este tipo de catalizadores convencionales presentan áreas superficiales pobres y son difíciles de recuperar de la solución de reacción debido al tamaño de partícula tan pequeño. Además, los métodos convencionales para sintetizar titania tales como el método sol-gel y el método spray-pirolisis solo permiten tener un control limitado sobre las propiedades morfológicas y estructurales de los catalizadores de titania, es por tal motivo que

en el presente proyecto de investigación es posible obtener arquitecturas mesoporosas hexagonales mediante el método EISA con propiedades estructurales, catalíticas y morfológicas únicas para la fotodegradación de moléculas de colorantes. De tal manera que es posible obtener este tipo de propiedades a relaciones precursor/ templante intermedias (menores a 6 molar) de un barrido entre 2 y 10 molar. Además es posible modificar la estructura mesoporosa controlando parámetros de proceso como la humedad relativa y la temperatura de calcinación. Se pretende que los catalizadores mesoporosos sintetizados presenten mejores propiedades morfológicas y texturales, debido a que el tamaño de poro es unimodal, las áreas superficiales son altas, el tamaño de nanocrystal es homogéneo y la presencia de la fase cristalina catalíticamente activa es anatasa. Debido a estas propiedades el uso de estos materiales mesoporosos en las reacciones de eliminación de colorantes de aguas contaminadas incrementa el porcentaje de degradación de estos compuestos orgánicos.

## CAPITULO 2

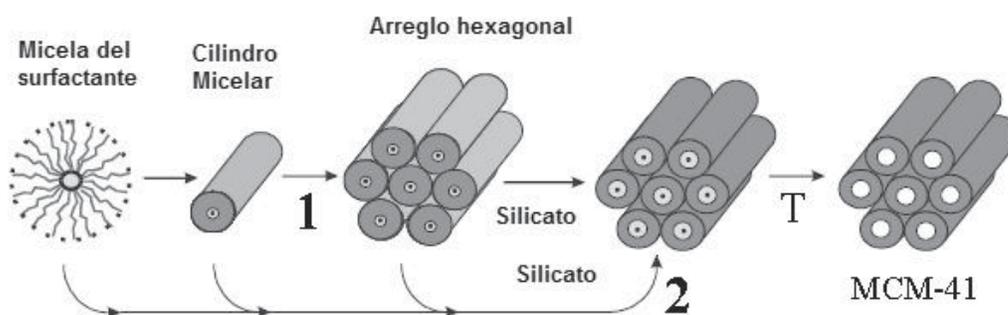
### MARCO TEORICO

En 1992, científicos de Mobil anunciaron la síntesis directa de una amplia familia de fases mesoporosas moleculares ordenadas denotadas como M41S, incorporando aniones de silicato mediante el uso de surfactantes catiónicos [15,16]. De aquí que se pueden distinguir tres miembros de la familia de materiales M41S: MCM-41 (fase hexagonal), MCM-48 (fase cúbica) y MCM-50 (fase lamelar). La utilidad de estos materiales (en particular MCM-41 y MCM-48) se manifiesta en sus mesoestructuras que permiten el acceso de las moléculas a las superficies interiores y cavidades que refuerzan su actividad catalítica y su capacidad adsorbente, esto debido a áreas superficiales sumamente altas ( $>1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y el tamaño de poro finamente preciso que son algunas de las propiedades deseables en tales materiales. El mecanismo originalmente propuesto para la formación de MCM-41 involucra fuertes interacciones electrostáticas y gran número de cargas en la interfase inorgánica-orgánica para lograr el autoensamblaje micelar de cationes de amonio cuaternario como agente estructurante y especies aniónicas de silicatos oligoméricos [17].

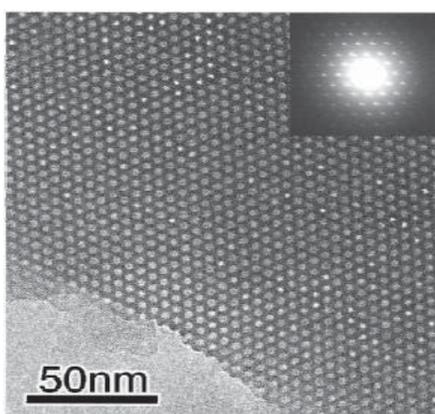
Los materiales MCM-41 exhiben un sistema de poro regular que consiste en un arreglo unidimensional, poros hexagonalmente formados con una distribución de tamaño de poro estrecho; tamaños de poro en el intervalo de 15 a 100 Å, y áreas superficiales específicas arriba de  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$  [18]. La síntesis de materiales mesoporosos MCM41 puede lograrse por varias rutas, las cuales difieren principalmente en el pH de mezcla de reacción y de la fuente de sílice. Para ello, se utilizan agentes templantes anfifílicos (alquiltrimetil amonio halogenados) junto con los precursores de sílice tetraalkoxisilanos o sílice coloidal. Después de la reacción, el templante es removido por calcinación. Los materiales MCM-41 ofrecen propiedades únicas como adsorbentes con aplicaciones en ciencia y tecnología de la separación, así como en la catálisis heterogénea.

El mecanismo de formación “líquido-cristal templante” (LCT), propuesto por los investigadores de Mobil (Figura 2.1), está basado en la similitud entre el surfactante cristalino líquido (p.e. fases liotrópicas) y M41S [18]. Las características de la mesoestructura obtenida se basa en la longitud de la cadena del hidrocarburo o cola del grupo surfactante, el efecto de la concentración de surfactante y la influencia de los agentes orgánicos. Para el material que contiene arreglos hexagonales de mesoporos cilíndricos (MCM-41) fueron propuestas dos rutas: 1) Las especies precursoras de aluminio-silicato ocupan el espacio entre una fase hexagonal preexistente de cristal líquido (CL) y después el surfactante es depositado en los cilindros micelares de la fase de CL. 2) Las especies inorgánicas se co-autoensamblan con los surfactantes en el arreglo hexagonal.

En ambas rutas, los componentes inorgánicos (con carga negativa debida a los altos valores de pH) interactúan preferencialmente con la carga positiva de las cabezas de los grupos alquil amonio del surfactante y condensan en un sólido, manteniendo la estructura. Las mesoestructuras resultantes orgánico-inorgánicas pueden presentar un arreglo hexagonal de cilindros micelares de surfactante incrustados en una matriz de sílice; la remoción del surfactante produce estructuras mesoporosas de MCM-41 definidas. Estas mesofases, generalmente, muestran isoterms tipo IV características de materiales mesoporosos con distribución de tamaño de poro ordenado de manera unimodal [19], como muestra la imagen de TEM (Figura 2.2) el arreglo altamente ordenado de poros hexagonales es característico de los materiales MCM-41 [20].



**Figura 2.1** Ruta de síntesis para la formación de MCM41. 1) Iniciando con la fase cristalina líquida, 2) Anión inicial silicato.



**Figura 2.2** Micrografía electrónica de transmisión y patrón de difracción electrónico (recuadro) de un material mesoporoso típico MCM-41 mostrando simetría hexagonal [20].

Se ha encontrado que la estructura y dimensiones de poro de los materiales MCM-41 están relacionadas con las propiedades del surfactante incluyendo la longitud de la cadena del surfactante y con la química de la solución. Kresge y sus colaboradores [15, 16, 18] prepararon varias series de materiales MCM-41 usando diferentes condiciones de síntesis y surfactantes iónicos, además de un material auxiliar conocido como “mesitylene”.

Los productos finales mostraron arreglos hexagonales de canales uniformes con tamaños de poro desde 20 a 100 Å; la naturaleza del surfactante, incluyendo su longitud de cadena de carbono, concentración acuosa, relación molar de

surfactante/silicio y condiciones de reacción son los factores críticos para determinar la naturaleza del producto. En general, fue encontrado que el diámetro de poro aumenta con la longitud de cadena del surfactante bajo condiciones de reacción comparables.

Lin y sus colaboradores, [21] investigaron los factores cruciales (la proporción agua-surfactante, adición de sales, la proporción de Si/Al, la temperatura de reacción, la longitud de cadena de carbono) que controlan la formación de materiales MCM-41, usando como fuente de silicio el silicato de sodio, los cuales llegaron a la conclusión que la estructura tubular de materiales MCM-41, sólo puede fabricarse en un intervalo pequeño de contenido de agua (la proporción agua/sílica 80-85); más allá de este intervalo, la formación de la estructura tubular se inhibe. Además, que la adición de sales como  $\text{KNO}_3$  y  $\text{NaBr}$ , tiene el efecto de reducir la repulsión electrostática entre la cabeza del grupo surfactante y así promover la transición hexagonal a lamelar, esto sugiere que la adición de sales puede proporcionar otro método alternativo para modificar la morfología de materiales MCM-41. Finalmente, reportan que la temperatura también afecta la morfología del material final, a 293K la morfología estaba en forma de placas, a 303K se obtuvo, exclusivamente, forma tubular, a más altas temperaturas la morfología fue degradada, es decir la estructura colapsó. También se necesita una proporción de Si/Al estrecha específica para la formación de MCM-41.

Por otro lado Ling y colaboradores, [22] al estudiar la síntesis de materiales MCM-41, concluyeron que la forma de MCM-41 tubular característica sólo puede obtenerse cuando un sistema está bien mezclado con las condiciones de síntesis óptimas, de otra forma, se obtienen sólo estructuras lamelares.

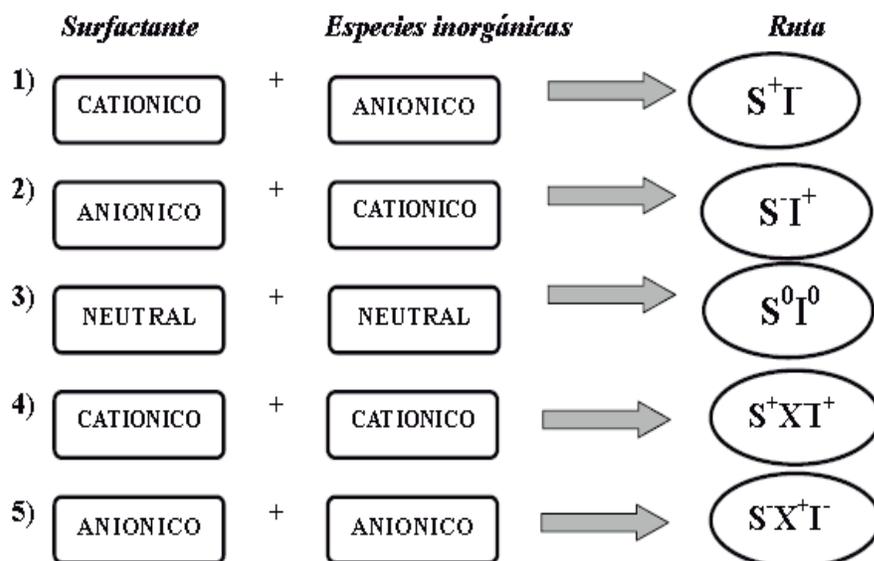
Grun y colaboradores, [23] describieron la primera síntesis de partículas de sílice esféricas que presentan la estructura de MCM-41. El procedimiento de la síntesis involucró la hidrólisis de tetraalcoxilano en una mezcla de alcohol hirviendo y amoníaco acuoso; el surfactante catiónico se agregó a la mezcla de reacción,

proporcionando una fuente de micelas que juega un papel crucial durante la formación de MCM-41. Después de la reacción, el surfactante fue removido por calcinación.

Tanev y Pinnavaia [24] prepararon una serie de sílice molecular mesoporosa del tipo MCM-41 por rutas de ensamblaje electrostático y neutral. Ellos informaron que el juego de cargas directas  $S^+I^-$  entre el ión amonio cuaternario, el surfactante catiónico ( $S^+$ ) y el precursor anión silicato ( $I^-$ ), permite obtener estructuras hexagonales con ordenamiento de largo alcance bajo condiciones de síntesis hidrotérmicas (aproximadamente 393K). Recíprocamente, los contraiones ( $X^-$ ) mediaron la síntesis  $S^+X^-I^+$ . La ruta neutral de  $S^0I^0$  ( $X^- = \text{haluro}$ ,  $S^0 = \text{amina primaria}$ ) también fue empleada para dirigir la síntesis.

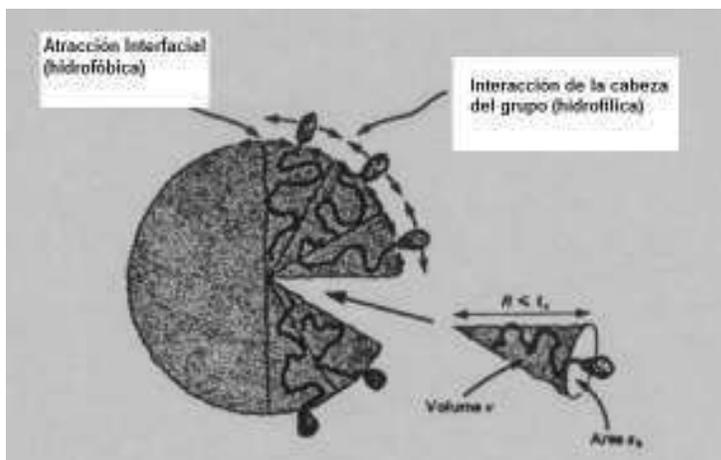
El esquema general para la reacción de auto-ensamblaje con diferentes surfactantes y especies inorgánicas se muestra en la Figura 2.3. Se han propuesto tres rutas directas principales para la formación de fases mesoestructuradas:  $S^-I^+$ ,  $S^+I^-$  y  $S^0I^0$ . La primera ruta ( $S^+I^-$ ) involucra condensación cooperativa de las especies inorgánicas aniónicas con el surfactante catiónico (típicamente los iones alkil trimetil amonio). En la segunda ruta ( $S^-I^+$ ), el auto-ensamblaje de las especies inorgánicas aniónicas cargadas positivamente con surfactante cargado negativamente (típicamente sulfonatos y fosfonatos), estas rutas se controlan por las interacciones electrostáticas entre los iones inorgánicos en la solución y la carga de la cabeza del grupo del surfactante. En la tercera ruta [24]  $S^0I^0$ , enlaces puente de hidrógeno entre las especies inorgánicas neutras y el surfactante neutral (típicamente tribloques de copolímeros) manejan el proceso de auto-ensamblaje.

También se han propuesto rutas mediada [25]. Estas rutas implican la presencia de contraiones con carga opuesta a la de la cabeza del grupo surfactante ( $S^+X^-I^+$  donde  $X^- = Cl^-, Br^-$  o  $S^-M^+I^-$  donde  $M^+ = Na^+, K^+$ ). [61,62]



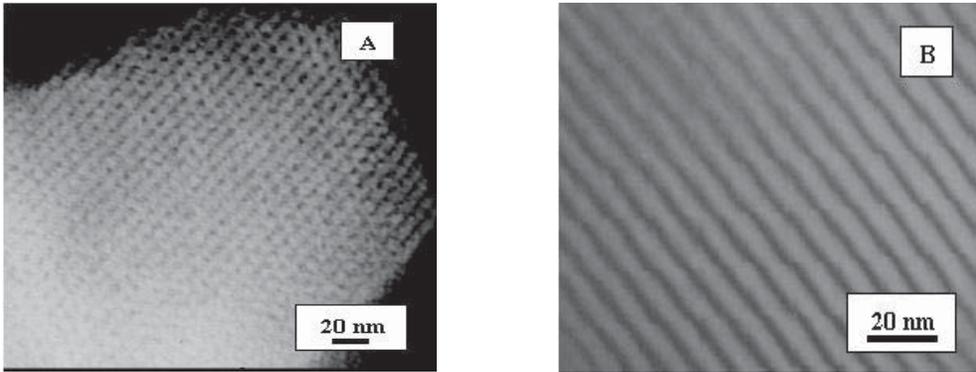
**Figura 2.3** Rutas generales de auto-ensamblaje para la formación de materiales mesoestructurados. Rutas 1-3 representan caminos directos. Las rutas 4-5 caminos mediados.

La topología del material mesoestructurado final depende la geometría adoptada por el arreglo orgánico organizado. Por consiguiente, sin tener en cuenta la composición de la estructura orgánica, se pueden predecir las morfologías de cristal líquidas. Las dimensiones del parámetro de empaquetamiento del surfactante “g” (Figura 2.4) se han usado como un índice estructural para predecir la formación de diferentes mesofases [26-29]. Se define como  $g = V/a_0l$  donde  $a_0$  es el área de la cabeza del grupo,  $V$  es el volumen total del surfactante más cualquier molécula cosolvente entre las cadenas, y  $l$  es la longitud de la cadena del surfactante. Para  $1/3 < g < 1/2$  es favorecida la formación de la fase hexagonal (P6mm). Para  $1/2 < g < 2/3$  se prefiere la fase cúbica (Ia3d), y las fases lamelares se obtienen con  $g=1$ .



**Figura 2.4** Relación del parámetro de empaquetamiento del surfactante con el área de la cabeza del grupo, extensión de la longitud de la cadena del surfactante y el volumen de la parte hidrofóbica de una molécula de surfactante ( $g = V/a_0l$ ) [26].

Para muchos materiales mesoporosos sintetizados de sílice, se han usado surfactantes de bajo peso molecular para el ensamblaje de mesoestructuras dando como resultado materiales mesoporosos que generalmente exhiben tamaños de poro pequeños ( $< 4$  nm) [26]. El uso de bloques copolímericos de óxido poli-alkileno amfifílico ofrece nuevas posibilidades para la síntesis de materiales mesoporosos ordenados con poros grandes (arriba de 33nm). Estos copolímeros en bloque se han usado cada vez más para organizar la mesoestructura de los compuestos sólidos, porque las arquitecturas de los bloques copolímericos amfifílicos pueden ajustarse racionalmente para controlar las interacciones entre las especies inorgánicas y el auto-ensamblaje. El uso de copolímeros en bloque de alto peso molecular como agentes estructurales que dirigen a los demás permite la formación de sólidos mesoporosos con longitudes de largo alcance, paredes semicristalinas y poros grandes. Las imágenes de TEM típicas de mesoporos 2D, de mesoestructuras hexagonales que emplean tribloques de copolímeros como el surfactante, se muestran en la Figura 2.5 [30].



**Figura 2.5** Imagen de alta resolución de MET de mesoporos hexagonales SBA-15 sílice mostrando diámetros de poro aproximadamente 8nm [30].

Stucky y colaboradores, [31,32] desarrollaron un procedimiento general para la síntesis de óxidos metálicos mesoporosos ordenados con grandes poros, incluyendo  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ , usando bloques copoliméricos de óxido polialquileo amfifílico como agente director de la estructura en soluciones no acuosas, con la finalidad de organizar la red que forma las especies óxido metálicas. Para lo cual, reportan que estos óxidos mesoporosos son térmicamente estables, presentan estructuras inorgánicas robustas y el espesor de pared del canal tiene tamaños de poro de aproximadamente  $140 \text{ \AA}$ . La formación de estos óxidos metálicos mesoporosos ordenados tiene que ser a través de mecanismos de ensamblaje con el óxido inorgánico y el bloque de copolímero. El mecanismo de ensamblaje propuesto para estos óxidos metálicos que interactúan de manera compleja, involucra el uso de bloques copolímero-metal en conjunción con fuerzas electrostáticas, enlaces hidrógeno y fuerzas de Van der Waals que obligan a dirigir la formación de la mesoestructura [33]. Tales materiales mesoporosos tienen excelente potencial para las aplicaciones tales como soportes catalíticos con altas áreas superficiales y catalizadores en sí.

La preparación subsecuente de materiales en medio ácido favorece el ordenamiento de materiales mesoporosos con simetrías similares pero con propiedades de pared distintas entre los cuales se pueden mencionar: SBA-1 (fase

cúbica), SBA-2 (fase micelar esférica con empaquetamiento hexagonal) y SBA-3 (cilindros hexagonalmente empacados) [34]. Otras fases de surfactante-templante que han sido sintetizadas incluyen materiales desordenados con una cadena de canales en forma de fase hexagonal con interdesarrollo de fase cúbica [35-37]. Usando la misma metodología, también se han sintetizado materiales de tribloques-copolímeros-templante con sistemas de poro muy grande, además de sistemas ácidos, por ejemplo 2D SBA-15 (estructura hexagonal) [38], SBA-16 (estructura cúbica) [39].

Desde el descubrimiento de la familia de los materiales M41S de moléculas mesoporosas de silicato, la síntesis de M41S tipo fases periódicas de no-silicato ha sido de gran interés. En particular, los óxidos metálicos de transición son sistemas muy atractivos para mesoestructurar debido a sus propiedades redox y a la aplicación potencial como catalizadores y soportes catalíticos. Sin embargo, existen otros métodos de síntesis que han mejorado el propuesto por el grupo Mobil, como por ejemplo el método EISA (Evaporation Induced Self Assembly), el cual se describe en el siguiente apartado.

## **2.1 Fundamentos de EISA**

El método EISA permite preparar películas delgadas o partículas mesoporosas ordenadas. Este consiste en una solución homogénea, por ejemplo de sílica soluble y surfactante que es preparada en presencia de etanol o de otros solventes volátiles y agua con relación  $C_0 \ll \text{CMC}$  (donde  $C_0$  = concentración inicial; CMC = concentración crítica micelar), la posterior evaporación preferencial del etanol concentra la película en el surfactante y especies de sílica. Posteriormente, un progresivo incremento en la concentración del surfactante conduce al autoensamblaje de micelas sílica-surfactante que llevan a una organización final en mesofases cristalinas líquidas. Mediante la variación de la relación molar inicial de alcohol/agua/surfactante es posible obtener diferentes mesoestructuras [40a]. Cuando se prepararan mesoestructuras, via EISA, se

deben considerar varios parámetros que influyen el proceso de autoensamblaje. Estos parámetros han sido divididos en dos categorías [41]: (a) parámetros químicos, relacionados con las reacciones sol-gel-hidrólisis-condensación y las cantidades relativas de surfactante y precursor inorgánico; y (b) los parámetros de proceso, relacionados con la difusión de alcohol, agua, catalizador (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) hacia o desde la solución.

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

La química de las reacciones sol-gel (hidrólisis y condensación) necesita ser controlada por ajuste de las cantidades relativas de sus componentes, tales como agua, la cantidad de catalizador, pH, etc. Por ejemplo, la organización rápida de las mesofases en películas delgadas requiere la supresión de la polimerización inorgánica durante el proceso de recubrimiento [40b]. Para el sistema más común (i.e., silicatos), esto se logra bajo condiciones ácidas (cerca del punto isoeléctrico de la sílica, pH aproximadamente 2. Por lo tanto, deteniendo la condensación de las especies siloxano, el autoensamblaje cooperativo sílica-surfactante puede llevarse a cabo [40b]. Obviamente, las relaciones molares de los precursores inorgánicos y surfactante deben ser fijadas para permitir la organización de la mesoestructura. Las proporciones volumétricas típicas de surfactante están en el

intervalo de 20-80% volumen basadas en los diagramas de fase surfactante-agua-alcohol [42]. Por ejemplo, se ha demostrado que las relaciones molares de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) o de tetraetil ortosilicato (TEOS) entre 0.1 y 0.35 permiten la formación de mesoestructuras de sílica ordenadas periódicamente con simetrías cúbica, hexagonal o lamelar [41].

Otros parámetros químicos que deben de ser considerados son la volatilidad y la humedad del alcohol con substratos hidrofóbicos. Típicamente, los alcoholes altamente volátiles, tales como el etanol y butanol, con substratos muy húmedos son los óptimos para la preparación de mesoestructuras continuas homogéneas. Finalmente, el tiempo de envejecimiento de la solución es otro parámetro importante que debe ser controlado, ya que la extensión de la condensación de las especies inorgánicas influencia la formación de la mesoestructura final. Los parámetros de proceso juegan un papel crítico una vez que la solución inicial es depositada para su posterior envejecimiento. La evaporación de los componentes volátiles se da en la interface aire-solución cuando la solución templante-precursor inorgánico es depositada en la caja petri. En este punto, la evaporación preferencial de las especies volátiles ocurre en la interface aire-solución.

La evaporación gradual de las especies volátiles da lugar a un incremento de la concentración de surfactante y sílica en la película. En algún momento, la concentración del surfactante alcanza la concentración crítica micelar permitiendo la formación de micelas con la formación subsecuente de la mesoestructura organizada. Se ha demostrado que el parámetro de proceso crítico para la formación de mesoestructuras ordenadas es la humedad relativa (HR) [43]. En otras palabras, la cantidad de agua en la película cambia con la HR y determina la mesoestructura final. Obviamente, el contenido de agua y alcohol en la película puede ser ajustado cambiando las condiciones de humedad relativa en el medio en el cual la película está envejeciendo. Se ha demostrado que la solución precursor inorgánico-surfactante con baja viscosidad se evapora más rápido que soluciones más viscosas [41]. Como resultado, se requiere de un tiempo corto

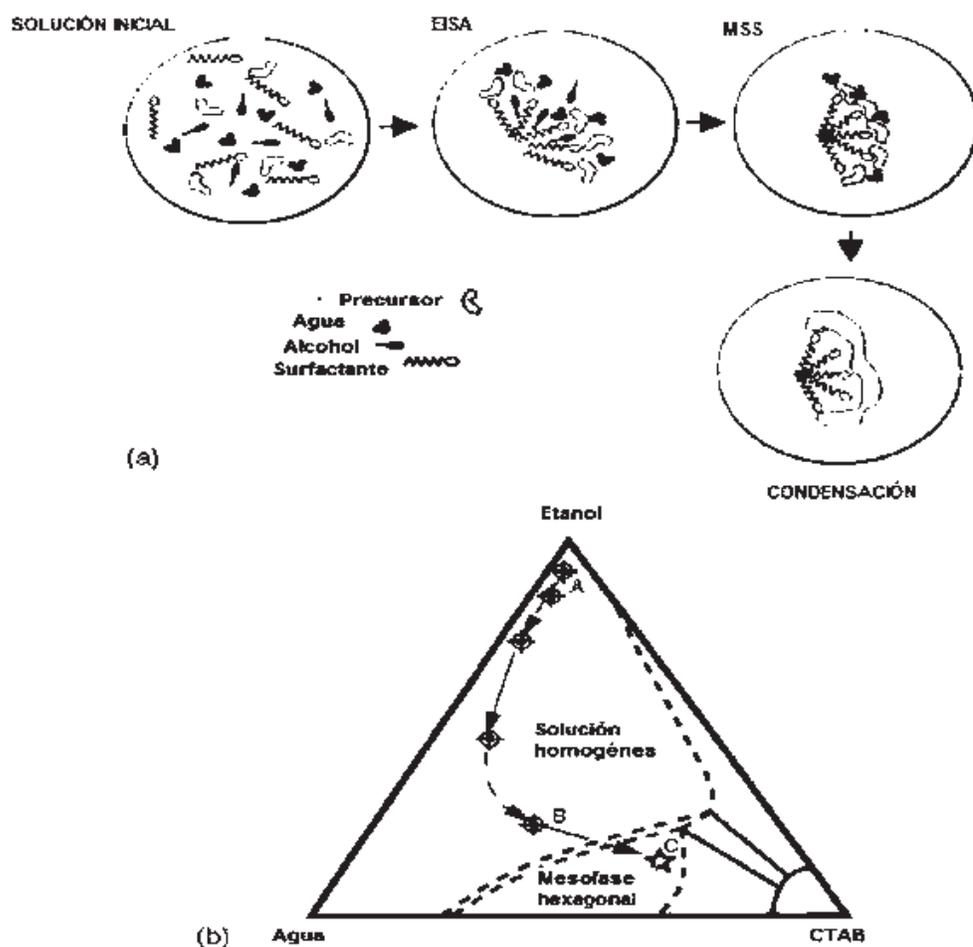
para que las especies volátiles se difundan a través de la película, dejando menos tiempo para que se formen fases intermedias. Por lo tanto, empleando soluciones diluidas se puede evitar la formación de multifases intermedias. La formación de diversas mesofases mediante EISA depende fuertemente de la cinética de los procesos competitivos de condensación versus organización. Ambos procesos están influenciados por la difusión de las especies volátiles desde o hacia la superficie de la película. La mesoestructura fresca resultante es tratada térmicamente para eliminar los agentes directores de la estructura orgánica. Este paso es usado para estabilizar el armazón inorgánico y para obtener la mesoestructura con poros abiertos. Las temperaturas de calcinación dependerán de la temperatura de descomposición del agente director de la estructura, que en su mayoría se encuentran en los intervalos de 200°C a 500°C. Alternativamente, los agentes directores de la estructura pueden ser eliminados por extracción de solvente o degradación ultravioleta (UV) [44].

La Figura 2.6a resume los pasos involucrados en la organización de las mesoestructuras ordenadas periódicamente, en la que solución inicial contiene las especies orgánicas, el surfactante y los componentes volátiles, cuando se lleva a cabo la evaporación de los componentes volátiles, la concentración del surfactante aumenta, formando estructuras micelares que darán paso a la mesoestructura, en este punto la estructura inorgánica no está completamente condensada, y el control de la mesoestructura final se puede ajustar modificando las condiciones de HR (i.e., las moléculas de agua pueden difundirse dentro y fuera de la película) en el que la mesoestructura experimenta un estado de transición conocido como MSS (modulable steady state, por sus siglas en inglés) [43].

Posterior al estado metaestable (MSS), la estructura inorgánica condensa completamente, formando la mesoestructura final. Una característica notable de EISA es el hecho de que los límites (vapor-sólido) del líquido imponen la alineación de las estructuras del surfactante. Además, la presencia de gradientes

de concentración y el flujo de velocidad pueden ayudar en el alineamiento de la mesoestructura final a lo largo de una cierta dirección preferencial [45]. Por lo tanto, es posible preparar películas delgadas mesoporosas orientadas, las cuales representan candidatos ideales para muchas aplicaciones nanotecnológicas importantes como en el caso de las bioseparaciones.

Un patrón típico para la formación de una mesoestructura hexagonal vía EISA se muestra en la Figura 2.6b. El punto A es la composición de la solución inicial, el punto B es la región en la vecindad de la línea de secado y el punto C corresponde a la película final seca [40b]. Cambiando los parámetros químicos, tales como la concentración de la solución inicial, los parámetros de proceso, el contenido de agua en la película, es posible seguir diferentes trayectorias en este espacio de composición y, por lo tanto, sintetizar materiales mesoporosos con diferentes grupos de espacio y simetrías de poro [45].



**Figura 2.6** (a) Representación esquemática del auto-ensamblaje inducido por evaporación para la preparación de mesoestructuras ordenadas de largo alcance. (b) Trayectoria típica de EISA para la formación de películas mesoestructuradas.

## 2.2 Sistemas mesoestructurados de óxidos de metales

El método EISA ha sido aplicado exitosamente a óxidos de metales de transición. Sin embargo, los óxidos de metales de transición mesoestructurados son aún un gran reto debido a su alta reactividad hacia la condensación, a las bajas temperaturas Tamman de los constituyentes de los óxidos de metales, a los ángulos de enlace metal-óxígeno-metal que son menos flexibles comparados con el Si y a la ocurrencia de reacciones redox en la pared del óxido de metal.

Los óxidos de metales de transición mesoestructurados son de gran interés debido a sus propiedades catalíticas, eléctricas, ópticas y magnéticas únicas [46]. Hasta la fecha, la mayoría de los trabajos de investigación de metales de transición mesoestructurados vía EISA se han realizado en la síntesis de Titania [41, 47-52]. La Titania posee propiedades catalíticas, fotoquímicas y eléctricas muy interesantes, las cuales hacen del  $\text{TiO}_2$  un sistema atractivo para muchas aplicaciones, por ejemplo, el  $\text{TiO}_2$  es comúnmente utilizado como fotocatalizador [53], la titania cristalina modificada con iones sulfato es un catalizador activo para la esterificación a bajas temperaturas, isomerización, alquilación y craqueo de hidrocarburos [54]. Otras aplicaciones de la titania incluye: como material de electrodos en electroquímica, capacitor en electrónica, sensores de gas y de humedad, y en celdas solares fotovoltaicas [55].

La titania mesoporosa hexagonal 2D preparada vía EISA [47a] presenta altas áreas superficiales (arriba de  $370\text{m}^2/\text{g}$ ) y tamaño de poro de 2.0-2.5 nm. Se ha propuesto [47b] un mecanismo de formación para estas mesofases, en el cual la hidrólisis del precursor de titanio permite la formación de especies de Ti-hidroxocloroalcano que condensan en bloques nanoconstruidos (NBB). La evaporación del solvente permite la formación de una mesofase cristalina líquida mediante el ensamblaje de bloques nanoconstruidos de Ti-oxo alrededor de micelas tubulares. Los aniones cloro y bromo ayudan al balance de las cargas positivas del surfactante CTAB y NBB. La formación de estas mesoestructuras dependen de la relación CTAB/Ti. A relaciones bajas de surfactante-metal, se forman mesoestructuras desordenadas. Soler Illia et al sugirieron que las moléculas de templante no pueden actuar de manera cooperativa suficiente para imponer la curvatura al NBB Ti-oxo.

### 2.3 Otros métodos de preparación de materiales mesoporosos

En general, los métodos convencionales para la síntesis de titania [56-65] ofrecen control limitado sobre las propiedades texturales, morfológicas y composicionales de estos materiales limitando así su uso en diversas aplicaciones funcionales.

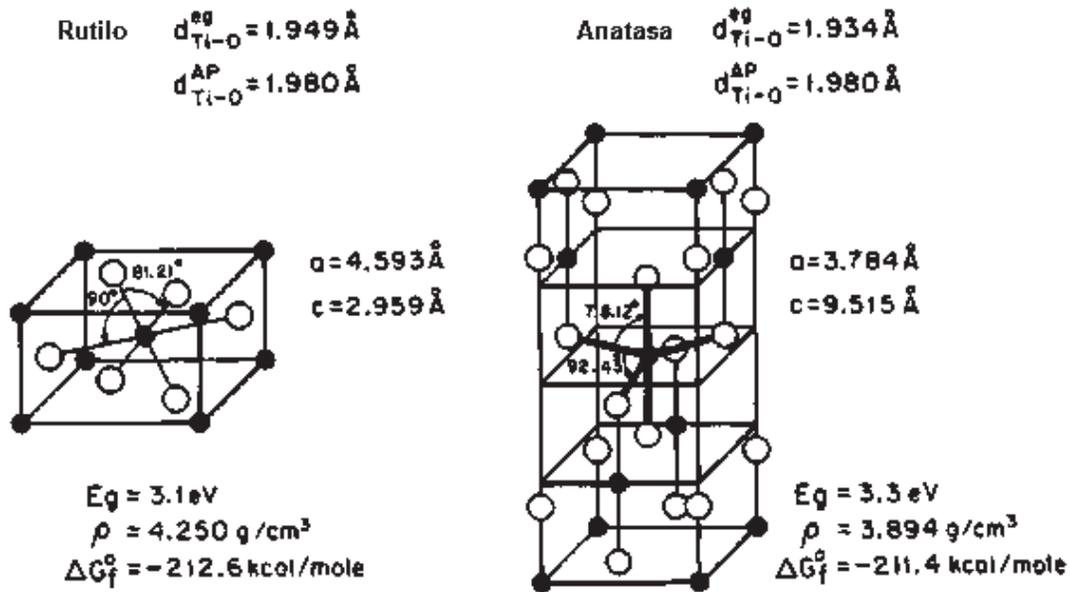
Entre estos métodos convencionales destaca la síntesis de titania mesoporosa vía reacciones sol-gel usando diferentes templantes tales como la urea como agente de bajo costo para la formación de poros, dicho agente se remueve posteriormente de la mesoestructura mediante extracción con agua [59]. También se ha sintetizado titania mesoporosa con interredes usando el método sol-gel y la membrana de la cascara de huevo como biotemplante, la cual se elimina de la estructura final por calcinación [62].

El método spray-hidrólisis en ausencia de templante también ha sido utilizado como un método simple para la síntesis de nanoesferas mesoporosas de titania con alta área superficial y buena actividad fotocatalítica [56].

### 2.4 Estructura cristalina de la $\text{TiO}_2$

La titania pertenece al sistema cristalino tetragonal, se caracteriza por ser un material alotrópico debido a que pueden obtenerse dos fases, llamadas rutilo y anatasa; su obtención dependerá del tratamiento térmico aplicado. Las fases anatasa y rutilo son usadas muy comúnmente en fotocatalisis, sin embargo, se ha reportado que la fase que presenta mayor fotoactividad es la anatasa [66]; debido a esto que es preferible que los catalizadores de  $\text{TiO}_2$  contengan mayor cantidad de la fase anatasa en su estructura. Las fases rutilo y anatasa, pueden ser descritas en términos de cadenas de  $\text{TiO}_6$  octaédricas. Las dos estructuras cristalinas difieren por la distorsión de cada octaedro y por el patrón de ensamblaje de las cadenas octaédricas. La Figura 2.7 muestra las estructuras de las celdas unitarias de la anatasa y del rutilo [67-69]. Cada ión  $\text{Ti}^{4+}$  está rodeado por un octaedro con seis iones  $\text{O}^{-2}$ , en forma de un octaedro no regular en el caso

del rutilo, éste presenta una ligera distorsión ortorrómbica. El octaedro en la anatasa se encuentra significativamente distorsionado de manera que es menos simétrico que la ortorrómbica. Las distancias Ti-Ti en la anatasa son mayores que en el rutilo (3.79 y 3.04 Å en la anatasa vs 3.57 y 2.96 Å en el rutilo) mientras que las distancias Ti-O son menores que en el rutilo (1.940 y 1.980 Å) que en la anatasa (1.934 y 1.980 Å) [68]. En la estructura del rutilo cada octaedro está en contacto con 10 octaedros vecinos (dos compartiendo pares de oxígeno en las orillas y ocho compartiendo átomos de oxígeno en las esquinas), mientras que en la estructura de la anatasa cada octaedro está en contacto con ocho vecinos (cuatro compartiendo una orilla y cuatro compartiendo una esquina). Estas diferencias en las estructuras de las redes es la causa de diferencias en densidades másicas y en estructuras de bandas electrónicas entre las dos formas de la  $\text{TiO}_2$ , como se indica en la Figura 2.7.



**Figura 2.7** Estructura de la  $\text{TiO}_2$  anatasa y rutilo.

## 2.5 La $\text{TiO}_2$ como fotocatalizador

El dióxido de titanio es un semiconductor con propiedades interesantes para ser aplicado ampliamente en fotocátalisis [70-72]. En particular, es considerado como el mejor fotocatalizador para la descomposición de contaminantes orgánicos presentes en el agua y en el aire [73-75]. Una clara aplicación de estos catalizadores es en los efluentes de desecho de la industria de textiles que en su mayoría contienen colorantes de gran interés debido a las consecuencias estéticas y ambientales que estos producen [76]. Dichos colorantes aun en concentraciones bajas se pueden detectar visualmente y afectar la vida acuática y la red alimenticia [77]. Debido a la potencial toxicidad de estas sustancias y su visibilidad en las aguas superficiales, la remoción o degradación de colorantes orgánicos ha sido materia de gran interés [78].

La titania comercial consiste en pequeñas partículas no porosas y las reacciones fotocatalíticas ocurren en la superficie. Por lo tanto, la titania comercial Degussa P25 es conocida y generalmente aceptada por tener una buena actividad fotocatalítica. Sin embargo, Degussa P25 (anatasa no porosa, área superficial,  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , diámetro promedio, aproximadamente  $30 \text{ nm}$ ) es difícil de recuperar del medio de reacción debido a estos tamaños de partícula tan pequeños [79]. Por lo tanto, se ha desarrollado titania mesoporosa con tamaño de partícula más grande, de hasta varios micrómetros [70-72]. Además, se ha reportado que se puede obtener titania con altas áreas superficiales mayores en algunos casos hasta  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  [80-84]. Estos materiales mesoporosos tienen gran potencial en fotocátalisis debido a que: (1) resuelven los problemas de recuperación que presentan las pequeñas partículas de Degussa P25 sin pérdida de área superficial y (2) incrementan la actividad fotocatalítica debido a su alta área superficial específica. Sin embargo, el diámetro de poro de estos materiales es un tanto pequeño ( $3-10 \text{ nm}$ ) es por ello que en ocasiones se han observado actividades fotocatalíticas inferiores en medios acuosos. Es necesario considerar que, los materiales de titania mesoporosa no son siempre 100% anatasa cristalina o rutilo resultando en

solo una actividad parcial [85]. Generalmente para la obtención de este tipo de materiales, se deben aplicar rutas de síntesis costosas que involucran medios ácidos o libres de agua, por lo tanto es importante conocer los límites y el control de propiedades de cada material de manera que puedan ser aplicables exitosamente al proceso seleccionado [86-88].

Hasta ahora, en la mayoría de los estudios realizados, se ha encontrado que la titania comercial Degussa P25 es superior a otros materiales de titania tales como varios de los catalizadores de titania mesoporosos que han sido sintetizados por varios métodos [56-65]. En dichos reportes, la fotodegradación de colorantes en soluciones acuosas es usualmente la reacción utilizada debido a que la difusión hacia y desde la superficie del catalizador es una etapa importante en la catálisis, el tamaño de estos colorantes en relación con los tamaños de poro, puede influenciar el desempeño del catalizador de manera importante.

## **2.6 Materiales Meso**

La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ha establecido escalas de longitud en tres diferentes intervalos para los materiales porosos, microporosos <2nm, mesoporosos 2-50nm, macroporosos >50nm; cabe notar que estas designaciones se refieren estrictamente a los tamaños de poro y no a las dimensiones de los materiales entre los poros [89]. De esta manera las escalas de longitud de los poros han sido establecidas por convención y en este contexto la escala meso se encuentra claramente entre la escala micro y macro. Sin embargo, una mesofase además de ser clasificada por su tamaño también es clasificada por su orden y su modo de auto-organización.

El término “meso” no solo está relacionado con una escala de longitud, sino que tiene que ver con el principio de operación; es decir, la ruta de síntesis. En concreto se refiere a una ruta “intermedia” entre química molecular y química del estado sólido, entre un enfoque molecular y continuo, entre las técnicas de química covalente y micromecánicas. [90]

La química de la escala meso puede ser definida en principio como la generación de materiales con propiedades características de la escala meso mediante reacciones químicas y principios (herramientas) específicos para este nivel de ensamblaje molecular.

En general, la química es el arte de manipular, enlaces, interacciones y arreglos de átomos, grupos, y componentes de un modo controlado y reproducible. Pero en el contexto de la escala meso control significa que:

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

Así, al hablar de un sistema meso no solo se indica el tamaño de la porosidad de un material, este término involucra que se llevan a cabo una serie de eventos controlados que permiten obtener una estructura final con propiedades estructurales y morfológicas deseables.

## **2.7 Excitación electrónica de un Semiconductor**

A diferencia de los metales que tienen estados electrónicos continuos, los semiconductores como la  $\text{TiO}_2$  poseen una región de vacío energético donde no hay niveles de energía disponibles para promover la recombinación de un electrón y un hueco producido por fotoactivación del sólido. La región vacía que se extiende desde la parte superior de la banda de valencia llena a la parte inferior de la banda de conducción vacante se conoce como banda gap (banda prohibida). Una vez que la excitación ocurre a través de la banda gap hay un tiempo de vida suficiente, en el régimen de nanosegundos [88] para que el par hueco-electrón creado pueda experimentar una transferencia de carga hacia las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor desde la solución o la fase gaseosa en contacto. Si el semiconductor permanece intacto y la transferencia de carga a las especies adsorbidas es continua y hace el proceso exotérmico el proceso se denomina fotocatalisis heterogénea.

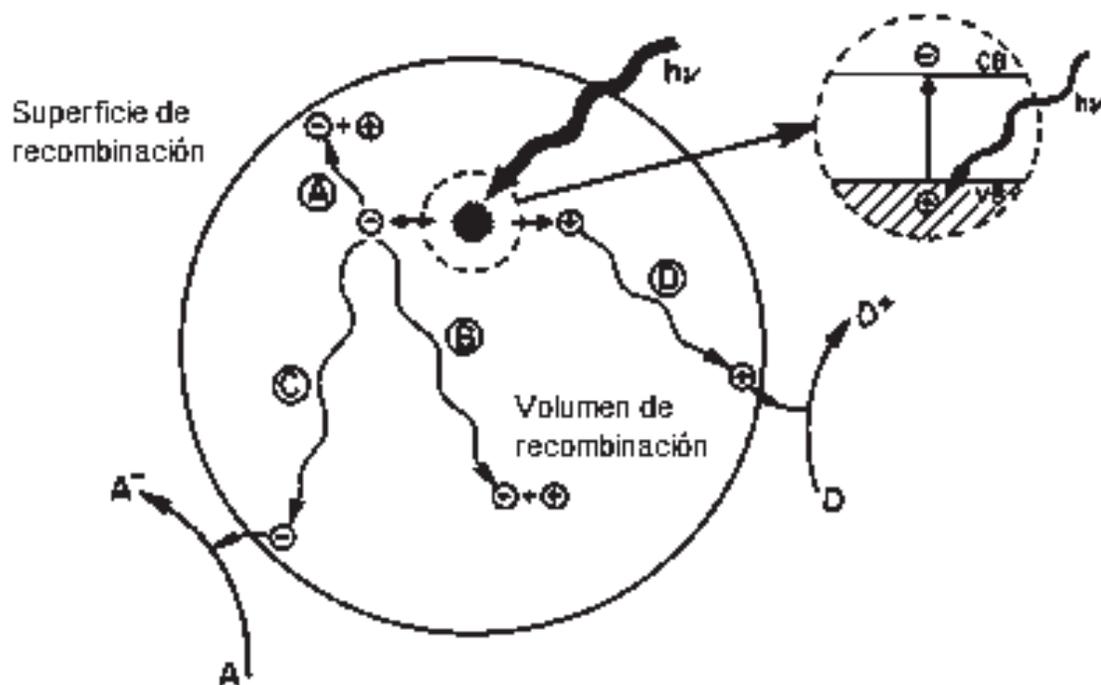
El proceso inicial para la fotocatalisis heterogénea de compuestos orgánicos e inorgánicos por semiconductores, es la generación de pares hueco-electrón en las partículas del semiconductor. La sección ampliada de la Figura 2.8 muestra la excitación de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, iniciado por la absorción de luz con energía igual o mayor que la banda gap del semiconductor. Después de la excitación el electrón y el hueco separados pueden seguir diferentes rutas. La Figura 2.8 ilustra algunas formas de excitación de los electrones y los huecos.

La transferencia de electrones fotoinducidos a las especies orgánicas o inorgánicas o al solvente resulta de la migración de electrones y huecos a la superficie del semiconductor. El proceso de transferencia de electrones es más

eficiente si las especies son preadsorbidas en la superficie [91]. Mientras que en la superficie el semiconductor puede donar electrones para reducir un aceptor de electrones (usualmente el oxígeno en una solución aireada) (ruta C); un hueco puede migrar a la superficie donde un electrón proveniente de especies donadoras se puede combinar con el hueco de la superficie oxidando a las especies donadoras (ruta D).

La probabilidad y la velocidad de los procesos de transferencia de cargas por los electrones y los huecos dependen de las posiciones respectivas de los extremos de las bandas de conducción y de valencia y de los niveles de potencial redox de las especies del adsorbato.

La recombinación de los huecos y electrones separados, puede ocurrir en el volumen de la partícula del semiconductor (ruta B) o en la superficie (ruta A) con desprendimiento de calor.



**Figura 2.8** Fotoexcitación esquemática de un sólido seguida por eventos de desexcitación.

### 2.8 Posiciones de los extremos de bandas

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

Las posiciones de los extremos de bandas de varios semiconductores se presentan en la Figura 2.9 La escala de energía interna se muestra del lado izquierdo para comparar con el nivel de vacío y en el lado derecho para comparar con electrodo de hidrógeno normal (NHE). [92]

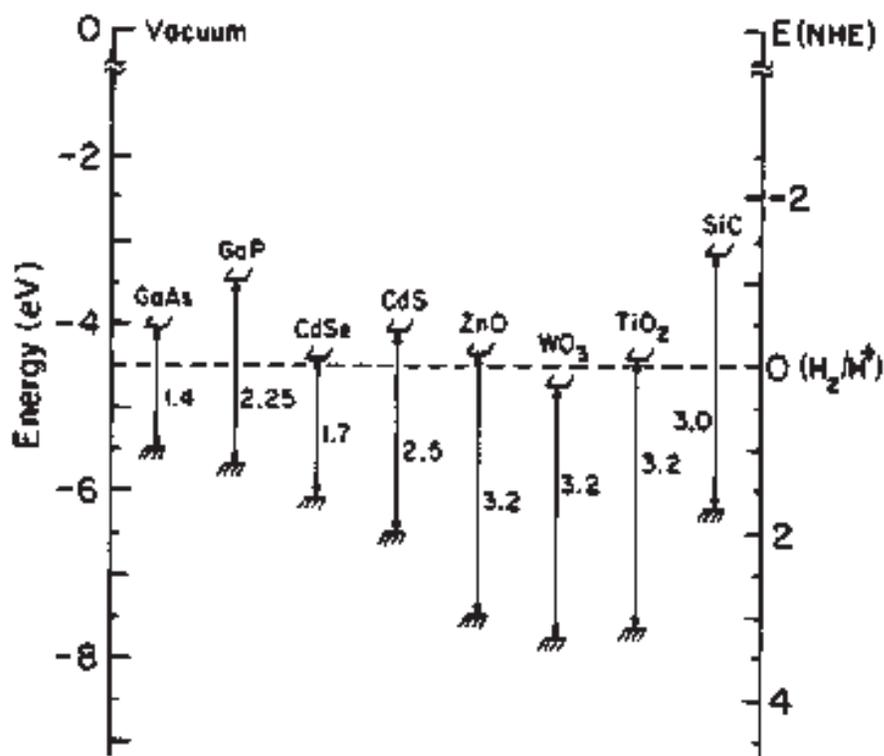


Figura 2.9 Energías para varios semiconductores en electrolitos acuosos a pH=1.

## CAPITULO 3

### METODOLOGÍA

En este apartado se reporta la síntesis del  $\text{TiO}_2$  mesoporosa y su caracterización correspondiente. Para la síntesis fue empleado como precursor el butóxido de titanio IV  $\text{Ti} [\text{O} (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ . El pH de las soluciones durante la síntesis fue ajustado con  $\text{HNO}_3$  usando como solvente etanol. Se emplearon diversos surfactantes con la finalidad de determinar su influencia en la mesoestructura final. Como templante catiónico fue empleado el bromuro de hexadeciltrimetilamonio  $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$  (CTAB), con la finalidad de encontrar la concentración necesaria para obtener mejor mesoestructura y área superficial a partir de la variación del contenido del templante catiónico CTAB, se emplearon diferentes relaciones molares precursor/surfactante (TB/CTAB). Como surfactante neutro fue empleado el agente templante no-iónico oligomérico el copolímero de tribloque P123  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$  (donde EO–poli(óxido de etileno), PO–poli(óxido de propileno)). Además, se estudiaron otras variables como la temperatura de calcinación ( $350^\circ\text{C}$  y  $400^\circ\text{C}$ ) y la humedad relativa la cual estudio en dos niveles, bajo: 60% HR y alto: 80% HR.

En la Figura 3.1 se resume la experimentación realizada en este proyecto.

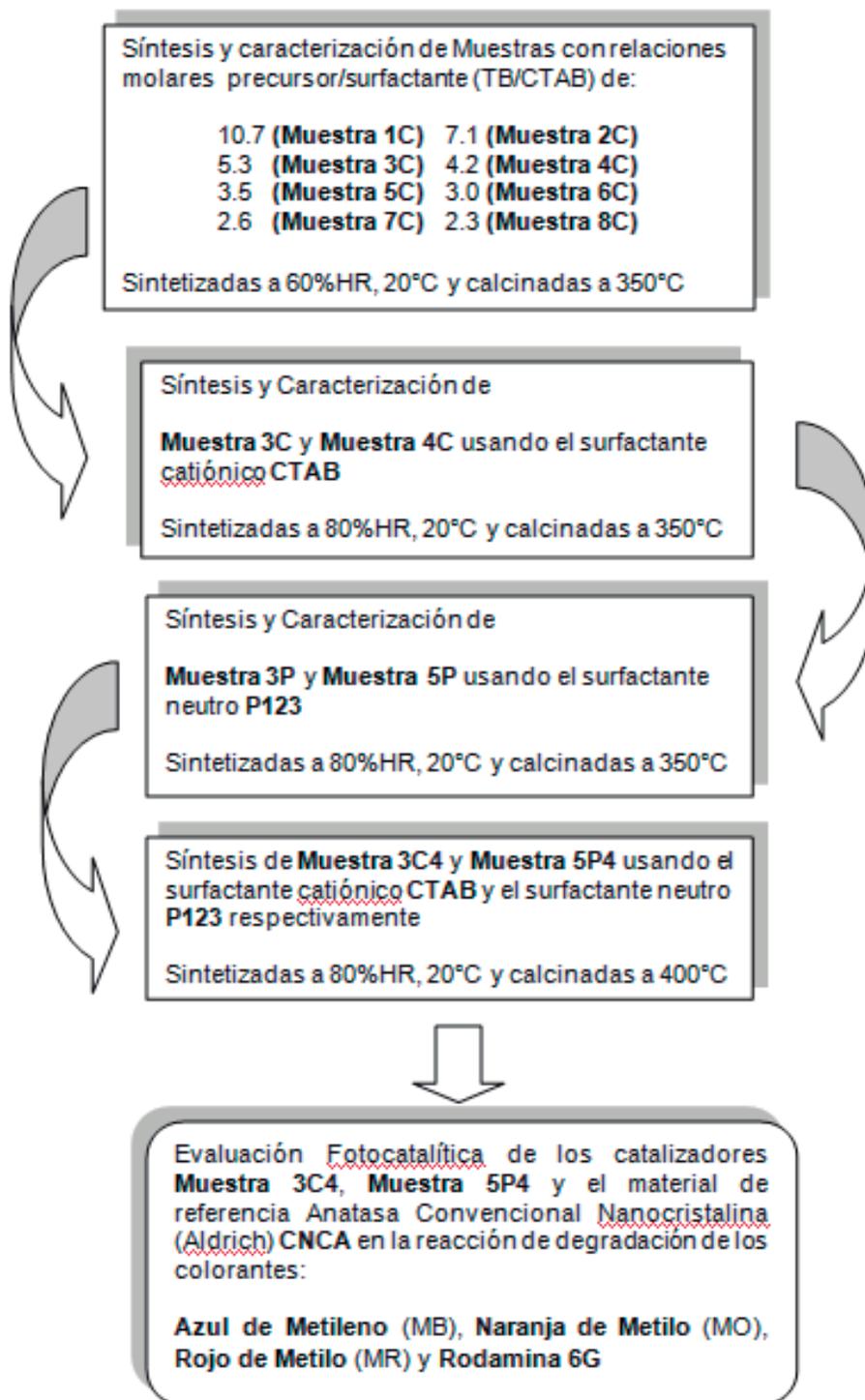


Figura 3.1 Diagrama de flujo de experimentación

### 3.1 Síntesis de titania mesoporosa a partir del surfactante catiónico CTAB a condiciones ambiente

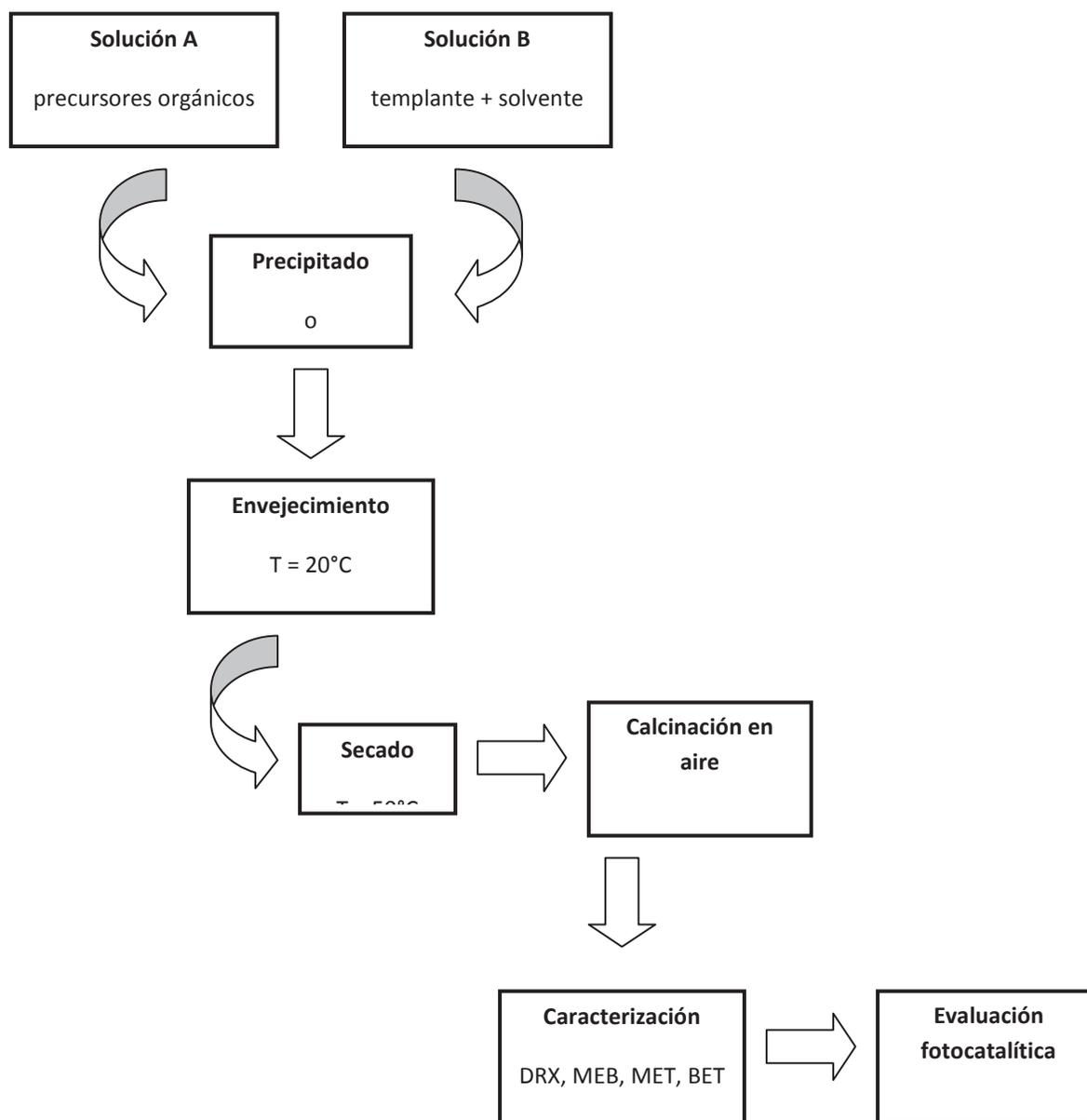
Las fases mesoestructuradas de titania fueron sintetizadas empleando el surfactante catiónico CTAB haciendo reaccionar una solución homogénea que contiene a la especie metálica Ti con una solución homogénea que contiene al surfactante catiónico.

Para la síntesis de estos materiales se estudió la influencia de la concentración del surfactante catiónico CTAB en las propiedades de la mesoestructura final. Para esto se prepararon muestras con relaciones molares precursor/surfactante (TB/CTAB) de: 10.7, 7.1, 5.3, 4.2, 3.5, 3, 2.6 y 2.3 manteniendo constante la cantidad de templante (CTAB).

La síntesis para la muestra con relación molar (TB/CTAB) 5.3 se realizó de la siguiente manera: se preparó una solución de composición molar:  $5.8 \times 10^{-3}$  TB:  $20.6 \times 10^{-3}$  HNO<sub>3</sub>:  $0.103 \times 10^{-3}$  CTAB:  $108.5 \times 10^{-3}$  Alcohol Etilico Absoluto Anhidro. El CTAB fue disuelto en etanol con agitación vigorosa con la finalidad de disolver completamente el surfactante. A esta solución homogénea se le adicionó el HNO<sub>3</sub> que permitirá regular la cinética de condensación para evitar así la precipitación del precursor y favorecer la formación de la estructura. Posteriormente, la solución CTAB-etanol fue agregada gota a gota al precursor TB, la mezcla resultante fue agitada durante 3 horas. Pasado el tiempo fue suspendida la agitación y el sistema formado fue colocado en cajas Petri y envejecido a condiciones ambiente T aproximadamente 20°C, HR aproximadamente 60% durante 24 horas permitiendo en este punto la formación del gel mediante las reacciones de hidrólisis y condensación.

Posteriormente el gel fue completamente secado a temperatura ambiente por 24 horas y calcinado en atmósfera de aire estático a 350°C por 4h con velocidad de calentamiento de 1 °C/min, la ruta experimental se puede observar en la Figura 3.2.

Las relaciones restantes fueron sintetizadas de manera similar, las muestras obtenidas fueron etiquetadas como sigue: relaciones molares precursor/surfactante (TB/CTAB) de 10.7 como Muestra 1C, 7.1 como Muestra 2C, 5.3 como Muestra 3C, 4.2 como Muestra 4C, 3.5 como Muestra 5C, 3 como Muestra 6C, 2.6 como Muestra 7C y 2.3 como Muestra 8C.



**Figura 3.2** Ruta experimental empleada para la síntesis y caracterización estructural de fases mesoporosas de titanio.

### 3.2 Efecto de la temperatura en la titania mesoporosa sintetizada a condiciones ambiente partir del surfactante catiónico CTAB

Después de estudiar el efecto de la concentración del surfactante en el área superficial de la mesoestructura final, se estudió el efecto de la temperatura de calcinación en algunas de las mejores muestras obtenidas. Las temperaturas de calcinación estudiadas para estas muestras fueron 350°C y 400°C dichas temperaturas fueron elegidas en base a la temperatura de descomposición de la estructura del agente director en este caso el CTAB.

En la Tabla 3.1 se muestra el diseño de experimentos realizado para esta primera etapa de síntesis considerando un experimento general de un solo factor. En el Anexo 1 se muestran los cálculos para dicho diseño.

**Tabla 3.1** Diseño experimental considerando un experimento general de un solo factor tomando como variable la concentración de surfactante CTAB.

	<b>Tratamiento</b>					
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>...</b>	<b>i</b>	<b>...</b>	<b>k</b>
	$y_{11}$	$y_{21}$	$...$	$y_{i1}$	$...$	$y_{k1}$
	$y_{12}$	$y_{22}$	$...$	$y_{i2}$	$...$	$y_{k2}$
	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
	$y_{1n}$	$y_{2n}$	$...$	$y_{in}$	$...$	$y_{kn}$
<b>Total</b>	$T_1$	$T_2$	$...$	$T_i$	$...$	$T_{...}$

Donde tratamiento se refiere a los valores de áreas superficiales de las muestras Muestra 1C, Muestra 2C, Muestra 3C, Muestra 4C, Muestra 5C, Muestra 6C, Muestra 7C y Muestra 8C sintetizadas usando el surfactante catiónico CTAB a 60%HR, 20°C y calcinadas a 350°C.

### **3.3 Síntesis de titania mesoporosa a partir del surfactante catiónico CTAB a condiciones controladas de humedad**

Debido a que se ha demostrado que la humedad relativa (HR) es un parámetro crítico en la formación de mesoestructuras ordenadas [93] se estudio el efecto de dicha variable en las muestras sintetizadas con relaciones molares precursor/surfactante (TB/CTAB) de: 5.3 (Muestra 3C) y 4.2 (Muestra 4C).

La  $\text{TiO}_2$  mesoporosa fue preparada bajo condiciones moderadas de síntesis mediante la reacción de una solución de Butóxido de Titanio usando inicialmente al CTAB como agente director de la estructura. La síntesis se realizó como se describió en el apartado 3.1, posteriormente la solución obtenida se colocó en cajas Petri y posteriormente fue envejecido a  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{HR} = 80\%$  durante 24 horas utilizando una cámara de humedad Associated Environmental Systems.

Posteriormente, el gel fue completamente secado a  $50^\circ\text{C}$  por 24 h en una estufa de secado Fisher Scientific y calcinado en atmósfera de aire estático a  $350^\circ\text{C}$  por 4 horas, con la finalidad de estabilizar la estructura inorgánica y obtener la mesoestructura de poros abiertos.

### **3.4 Síntesis de titania mesoporosa a partir del surfactante neutro P123 a condiciones ambiente y controladas de humedad**

La síntesis de estos catalizadores se llevó acabo como ya se describió en los apartados 3.1.2 y 3.1.3 para el surfactante catiónico CTAB, pero sustituyendo este último por un surfactante neutro, el copolímero P123 a relaciones molares similares a la Muestra 3C y Muestra 5C sintetizadas con CTAB, las cuales se identificaran como Muestra 3P y Muestra 5P, debido al cambio del surfactante P123.

La Tabla 3.2 muestra el diseño de experimentos realizados en esta etapa de la síntesis, y en el anexo 1 se muestran los cálculos para dicho diseño.

**Tabla 3.2** Diseño factorial  $2^2$  con las variables relación molar TB/P123-% humedad relativa

Combinación de tratamiento	Efecto factorial		
	A	B	AB
(1)	-	-	+
a	+	-	-
b	-	+	-
ab	+	+	+

Donde el factor A representa la síntesis a nivel bajo: humedad ambiente 60% y a nivel alto: humedad 80% y el factor B representa la concentración de TB/P123 nivel alto relación molar de precursor/surfactante (TB/P123) de: (Muestra 3P) y nivel alto relación molar de precursor/surfactante (TB/P123) de: (Muestra 5P).

### 3.5 Caracterización

Las fases resultantes de Titania ( $\text{TiO}_2$ ) mesoporosas fueron estructuralmente caracterizadas mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, adsorción y desorción de nitrógeno mediante el uso de la técnica de BET.

En este trabajo la difracción de rayos X se realizó en un Difractómetro Siemens D-5000 empleando radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  con pasos de  $0.02^\circ/\text{segundo}$ , el voltaje utilizado fue de 40KV y 30mA.

La cristalografía de rayos X es una técnica consistente en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se divide en varias 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 en el cristal, aplicando la ley de Bragg.

En la Figura 3.3 se muestra la imagen del equipo de difracción de rayos X utilizado.



**Figura 3.3** Difractómetro Siemens D-5000.

La morfología de las mesofases resultantes fue inspeccionada en un microscopio electrónico de barrido de alta resolución HR FEG-Nova 600 Nano SEM el cual tiene una resolución de 0.9nm a 15kV y 1.5nm a 1kV, un voltaje de aceleración de 500V-30kV, una corriente de prueba de 0.2pA-22nA, 5 ejes de motorizados por etapa: X = 150 mm, Y = 150 mm, Z = 50 mm, T = -10° -- 60°, R = n x 360° y detectores TLD-SE y TLD-BSE en los lentes, Everhardt-Thornley SED, TV-rate Solid-State BSED y detector EDAX.

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (*Scanning Electron Microscopy*), es aquel que utiliza un haz de electrones 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. Produce imágenes de alta resolución, que significa que características

especialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación.

En la Figura 3.4 se muestra el MEB utilizado.



**Figura 3.4** Microscopio HR FEG-Nova 600 Nano SEM.

Los estudios de microscopía electrónica de transmisión se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución HR FEG-TEM/STEM el cual tiene una resolución de punto TEM de 0.24nm, una resolución de línea TEM de 0.1nm, un rango de magnificación TEM de 22x - 930kx, una resolución STEM HAADF de 0.19nm, una longitud de cámara de 30 mm - 4.5 m, un rango de magnificación STEM de 7000x - 230Mx, EDS ángulo sólido 0.3 sr, ángulo de inclinación (doble inclinación titular) 30°, ángulo de inclinación (tomografía titular) 70°. Un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés, o MET, en español) es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto. Lo característico de este microscopio es el uso de una muestra ultrafina y que la imagen se obtiene de los electrones que atraviesan la muestra. Pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

En la Figura 3.5 se muestra el MET usado.



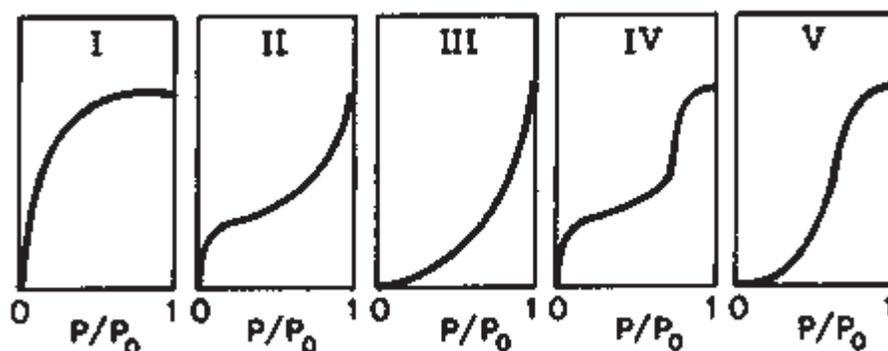
**Figura 3.5** Microscopio HR FEG-TEM/STEM.

El área superficial específica BET, las isothermas de adsorción y desorción y la distribución de tamaño de poro de las fases mesoporosas fueron evaluadas empleando un porosímetro Tristar-3000, que es un instrumento totalmente automático, utilizando la adsorción de gas  $N_2$  genera datos de área superficial y tamaño de poro para aplicaciones de investigación y control de calidad. Puede analizar en forma simultánea hasta 3 muestras y mide áreas superficiales tan bajas como  $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$  utilizando nitrógeno.

El método utilizado en este trabajo es el más común para la medición de áreas superficiales y se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal ( $-195.8^\circ\text{C}$ ) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie. Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular. Emmett [94] ha explicado claramente las etapas históricas del desarrollo del método Brunauer-Emmett-Teller [95].

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

Los datos obtenidos de porosidad son volúmenes de gas a una serie de presiones en la cámara de adsorción. Los volúmenes observados se corrigen a centímetros cúbicos a 0°C y 1 atm (temperatura y presión normales) y se grafican en función de la presión en milímetros, o en forma de la relación entre la presión y la presión de vapor a la temperatura de operación. Este tipo de gráficos se conocen como isotermas de adsorción. De las cuales se conocen 5 tipos importantes que se muestran en la Figura 3.6.



**Figura 3.6** Tipos de isotermas de adsorción.

La isoterma del tipo I, Usualmente conocida como “tipo Langmuir”, es caracterizada por un rápido incremento inicial de la cantidad de gas adsorbido con incremento en la presión del gas hasta que se alcanza un valor límite. Este valor se puede identificar como una monocapa completa. Este comportamiento se puede encontrar en sistemas donde la interacción atractiva entre las moléculas del adsorbato y el adsorbente es muy fuerte, pero una atracción débil entre las moléculas del adsorbato. También se puede encontrar esta isoterma en sistemas en los cuales el sólido tiene una estructura microporosa muy fina.

La isoterma del tipo II es típica de una adsorción física sobre sólidos no porosos. En este caso las moléculas del adsorbato tienen relativamente interacciones mutuas fuertes, las cuales conducen a la formación de multicapas. La parte inicial de esta isoterma corresponde al tipo I (formación de monocapa), pero también puede corresponder conjuntamente con el llenado de microporos mediante condensación capilar. Después, comienza la formación multicapa que puede llevar a la condensación en la superficie. Esta isoterma se puede encontrar algunas veces para sólidos microporosos.

Las isotermas III y V son relativamente raras y corresponden a sistemas en los cuales la interacción entre las moléculas del adsorbato es más fuerte que entre el adsorbato y adsorbente. Las moléculas de gas captadas inicialmente es lenta hasta cubrir la superficie para que las interacciones entre las moléculas adsorbidas y las moléculas libres comiencen a dominar el proceso.

La isoterma del tipo IV es similar al tipo II y generalmente corresponde a sistemas que involucran condensación capilar en sólidos porosos. Sin embargo, en este caso, una vez que los poros se han llenado no ocurre la adsorción para formar multicapas, con esto resulta la región que termina en meseta. Este tipo de isoterma es característico de los materiales mesoporosos.

En cuanto al cálculo de distribución de tamaño de poro, fue usado el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [96], este método asume que los poros son cilíndricos y que el radio del capilar es igual a la suma del radio de Kelvin y el espesor de la película adsorbida en las paredes del poro. Para determinar el espesor de la capa adsorbida,  $t$ , como función de  $P/P_0$ , se usa una curva- $t$  de referencia. También se asume que el espesor de la capa adsorbida dentro de los poros es el mismo que el de la capa adsorbida en la superficie plana y que todos los poros se llenan a una presión relativa de 1.0. Además se divide a los tamaños de poro en dos grupos, y por simplicidad se asume que todos los poros de cada grupo de capilares tienen un radio promedio de  $r_p$ . En general, se considera que

la diferencia de tamaño de poro promedio de un grupo a otro es de aproximadamente 0.5 nm. Los poros más grandes pueden contener hasta el 10% del total del volumen del condensado, pero su número es generalmente pequeño en comparación con el número de poros pequeños; de manera que no contribuyen de manera apreciable a la distribución de tamaño de poro.

En la Figura 3.7 se muestra la imagen del porosímetro utilizado para la evaluación del área superficial y tamaño de poro promedio de las muestras de titania mesoestructurada.



**Figura 3.7** Porosímetro Tristar-3000.

### **3.6 Estudios de degradación fotocatalítica**

La medición de la actividad fotocatalítica en la reacción de degradación de azul de metileno, naranja de metilo, rojo de metilo y rodamina 6G se realizó en un vaso de precipitados pyrex de 20 ml, 0.07g de catalizador (mesoporoso o CNCA) en este caso las muestras mesoporosas que se utilizaron fueron las muestras: Muestra 5P sintetizada a 80% HR y 20°C y la Muestra 3C sintetizada a 80% HR y 20°C las cuales se denotaran como Muestra 5P4 C y Muestra 3C4 donde 4 indica que fue calcinada a 400°C. El catalizador fue dispersado en 15ml de  $1 \times 10^{-5}$  M de solución de colorante (azul de metileno, naranja de metilo, rojo de metilo o rodamina 6G).

Esta solución fue agitada inicialmente 30 minutos sin radiación UV para permitir que el colorante alcance equilibrio de adsorción. Posteriormente, fue expuesta a radiación UV con agitación continua a condiciones ambiente con una intensidad de  $1350\mu\text{Wcm}^{-2}$  producida por una lámpara ENTELA de longitud de onda UV de 365nm. Se tomaron alícuotas de aproximadamente 8ml para mediciones UV-vis. El espectro de absorción fue analizado cada 30min usando un expectrometro Perkin Elmer UV/VIS/NIR.

## CAPITULO 4

### RESULTADOS

En el presente capítulo, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización realizada a los materiales mesoestructurados sintetizados vía EISA, en los que se vario la concentración de templante CTAB, tipo de templante (CTAB y P123), temperatura de calcinación (350°C y 400°C) y humedad relativa (60% y 80%).

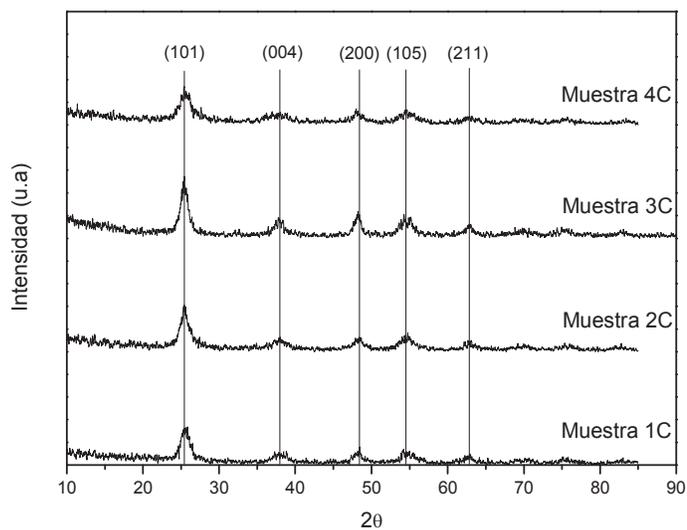
#### **4.1 Difracción de rayos X para las muestras titania mesoporosa sintetizadas a partir del surfactante catiónico CTAB a condiciones ambiente**

Las Figuras 4.1 y 4.2 muestran los patrones de difracción de rayos X para las muestras sintetizadas con relación molar precursor/surfactante (TB/CTAB) de 10.7, 7.1, 5.3, 4.2, 3.5, 3, 2.6 y 2.3 calcinadas a 350°C preparadas usando CTAB como surfactante catiónico y las cuales fueron llamadas Muestra 1C, Muestra 2C, Muestra 3C, Muestra 4C, Muestra 5C, Muestra 6C, Muestra 7C y Muestra 8C respectivamente. Se puede observar que los materiales Muestra 3C y Muestra 5C presentan reflexiones características de la fase anatasa de manera más marcada.

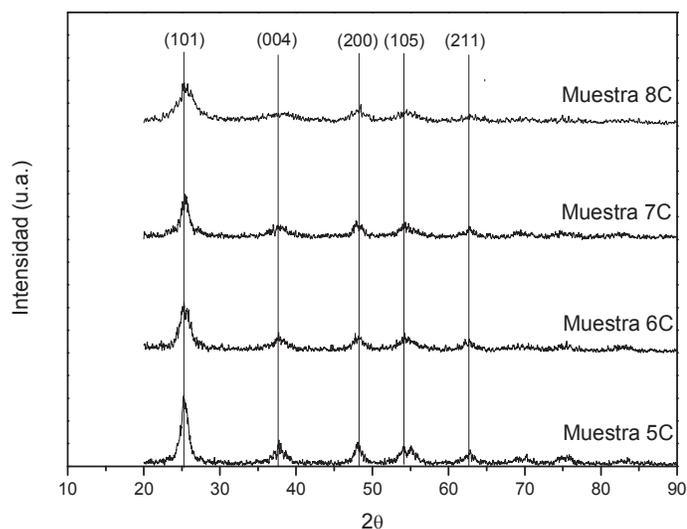
Soler-Illia et al. [97] han reportado que la forma en que se organizan estas mesoestructuras depende de la relación surfactante/precursor. Generalmente, a contenidos bajos de surfactante, las moléculas de este no pueden actuar de manera suficientemente cooperativa como para poder imponer la curvatura suficiente a los crecientes polímeros Ti-oxo, y de esta manera se obtienen arreglos híbridos desordenados que presentan una cadena de canales en forma de fase hexagonal con interdesarrollo de fase cúbica. Para relaciones intermedias de surfactante/precursor como en este caso la Muestra 3C, este tipo de mesoestructuras se organizan en redes hexagonales, mientras que para relaciones de surfactante/precursor altas se obtienen micelas invertidas que tienen núcleos Ti-oxo tipo lamelar. Debido a esta razón se decidió realizar los estudios

fotocatalíticos posteriores con la Muestra 3C que tiene una relación surfactante/precursor intermedia y descartar la posible evaluación fotocatalítica con la Muestra 5C debido a su relativa alta relación surfactante/precursor.

Los patrones de difracción muestran reflexiones a bajos ángulos  $2\theta$ , lo cual indica la formación de mesoestructuras con ordenamiento de largo alcance, es decir un ordenamiento homogéneo a lo largo de toda la estructura mesoporosa. La posición de estas reflexiones es debido al gran ordenamiento de la muestra a nivel mesoscópico. En estas muestras se pueden distinguir 5 reflexiones correspondientes a los planos (101), (004), (200), (105) y (211) característicos de la fase anatasa. La formación de estas mesoestructuras implicó el autoensamblaje entre especies inorgánicas cargadas negativamente ( $\text{I}^-$ ) y el surfactante catiónico ( $\text{S}^+$ ) en las que la fuerza electrostática en la interfase inorgánica es mayor, debido a que se tiene la presencia de un surfactante catiónico. La coexistencia de las fases se debe en gran parte al factor de empaquetamiento del surfactante [27-29]. Como ya se indicó previamente en el capítulo 2, el factor de empaquetamiento se define como  $g = V/a_0l$  donde  $a_0$  es el área de la cabeza del grupo,  $V$  es el volumen total del surfactante más cualquier molécula cosolvente entre las cadenas, y  $l$  es la longitud de cadena del surfactante. Para  $1/3 < g < 1/2$  la formación de la fase hexagonal es favorecida. Para  $1/2 < g < 2/3$ , se prefiere la fase cúbica, y las fases lamelares se presentan cuando  $g = 1$ . En este caso particular se empleó un surfactante de cadena larga ( $\text{C}_{19}$ ) lo cual favorece por un lado, a que el factor de empaquetamiento disminuya (favoreciendo la fase hexagonal), y por otro lado, es factible que los arreglos micelares a concentraciones altas de surfactante favorezcan la aparición de formas lamelares, lo cual puede conducir a la coexistencia termodinámica de ambas mesofases.



**Figura 4.1** Patrones de difracción de rayos X para las muestras: Muestra 1C, Muestra 2C, Muestra 3C y Muestra 4C calcinadas a 350°C y sintetizadas con CTAB como agente director.



**Figura 4.2** Patrones de difracción de rayos X para las muestras: Muestra 5C, Muestra 6C, Muestra 7C y Muestra 8C calcinadas a 350°C y sintetizadas con CTAB como agente director.

#### **4.2 Efecto de la temperatura y la humedad relativa en el área superficial específica y en la distribución de tamaño de poro en la titania mesoporosa sintetizada a partir del surfactante catiónico CTAB**

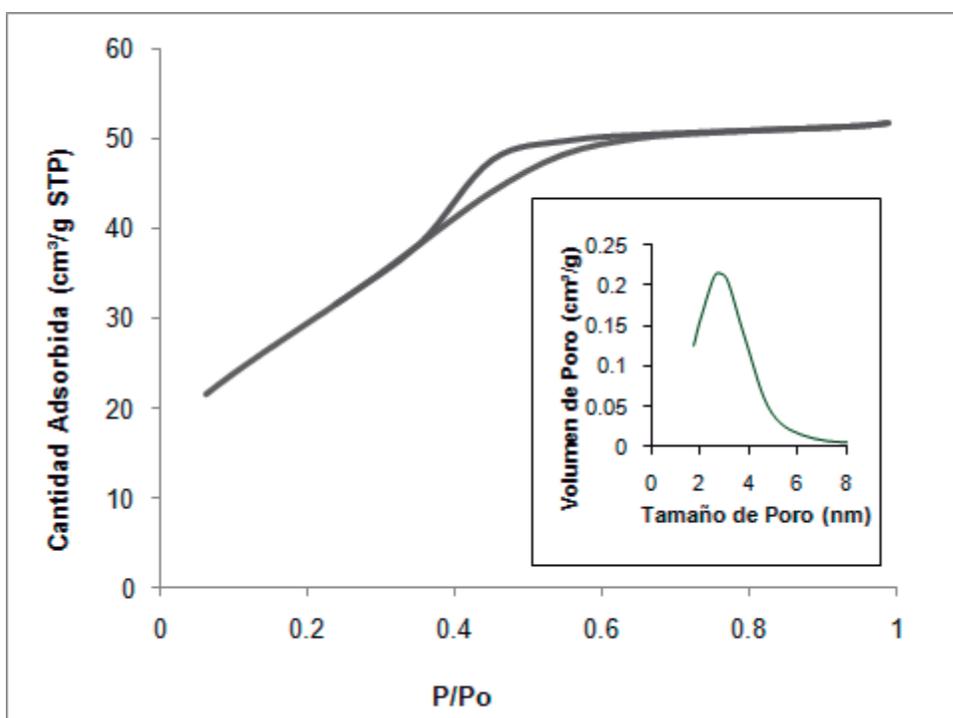
El surfactante fue removido de la mesoestructura mediante calcinación a 350° C como se describió en el capítulo 3. La Figura 4.3, muestra las isotermas de adsorción y desorción para la titania mesoporosa y su respectiva distribución de tamaño de poro para la Muestra 3C sintetizada a 60% HR, 20°C y calcinada a 350° C. La muestra mesoporosa exhibe área superficial específica de 106.4 m<sup>2</sup>/g con tamaño promedio de poro de aproximadamente 2.8 nm. La isoterma corresponde al tipo IV característica de los materiales mesoporosos [97].

Ha sido reportado [97, 98] que la temperatura de calcinación con una velocidad de calentamiento lenta así como la humedad relativa son parámetros de síntesis muy importantes, debido a que una temperatura de calcinación de 400° C da lugar a la formación de titania mesoporosa con alta área superficial, además de que la velocidad de calentamiento lenta evita una contracción repentina de la estructura la cual puede deteriorar a la mesoestructura. En cuanto a la humedad relativa, se ha observado que se obtienen mesoestructuras con un mayor ordenamiento si esta se mantiene en un valor de aproximadamente 80% ya que esta condición permite un mayor control de los procesos de hidrólisis-condensación que se llevan a cabo durante el estado metaestable (MSS). Por tal razón, se sintetizó la Muestra 3C4 a 80% HR, 20° C y calcinada a 400° C.

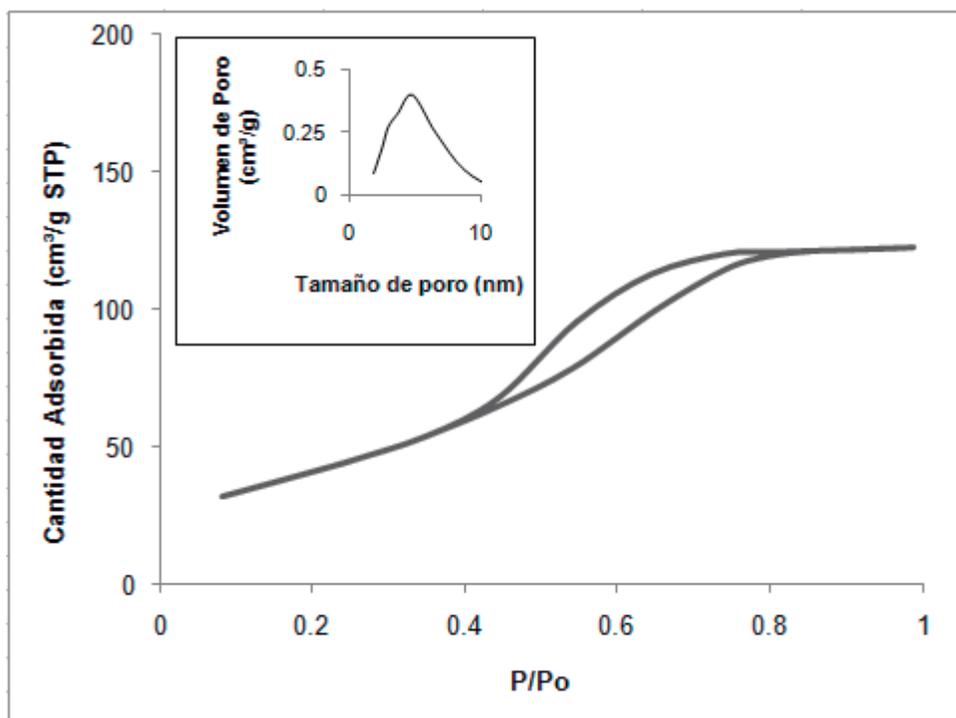
En la Figura 4.4 se muestran las isotermas de adsorción y desorción para la titania mesoporosa y su respectiva distribución de tamaño de poro para la Muestra 3C4, la cual muestra área superficial específica de 150.5 m<sup>2</sup>/g con tamaño promedio de poro aproximadamente de 3 nm.

La diferencia en la forma de la isoterma de la Figura 4.3 (calcinada a 350°C) con respecto a la Figura 4.4 (calcinada a 400°C) radica en una histéresis más pronunciada para esta última muestra; lo cual indica un grado de desordenamiento mayor, inducido probablemente por el crecimiento de cristales de anatasa. Este

fenómeno ha sido observado consistentemente en varios materiales porosos de diversas composiciones [33]. El mismo comportamiento se observa para muestras sintetizadas con el surfactante P123 (Figura 4.6 versus Figura 4.7). En este caso, sin embargo, la forma de las isothermas es “más vertical” lo cual indica un mayor grado de ordenamiento de poros [96,97]. Las imágenes HRTEM (Figura 4.14) claramente indican un mayor ordenamiento de poros para la muestra sintetizada con P123 en comparación con el menor ordenamiento observado para la muestra sintetizada con CTAB.



**Figura 4.3** Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para la Muestra 3C sintetizada a 60% HR, 20°C y calcinada a 350°C.



**Figura 4.4** Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para la Muestra 3C4 sintetizada a 80% HR, 20°C y calcinada a 400°C.

En la tabla 4.1 se presentan las áreas superficiales específicas y los tamaños de poro promedio para fases mesoporosas de titania sintetizadas a 60% HR, 20°C y calcinadas a 350°C usando el surfactante catiónico CTAB. Como se puede observar, el método propuesto de síntesis ofrece una gran flexibilidad en cuanto a composiciones químicas, áreas superficiales y diámetros de poro.

Se puede observar que los materiales sintetizados no muestran una tendencia clara en cuanto a los valores obtenidos de área superficial promedio, y valores de diámetro de poro promedio, por lo que esto puede ser debido a que el templante no fue completamente eliminado durante el proceso de calcinación o bien puede ser que las características de área superficial y tamaño de poro estén sujetas a las condiciones de síntesis y reactividad de precursor orgánico.

**Tabla 4.1** Área superficial específica y tamaño de poro promedio para fases mesoporosas de titania sintetizadas usando CTAB a 60% HR, 20°C y calcinadas a 350°C.

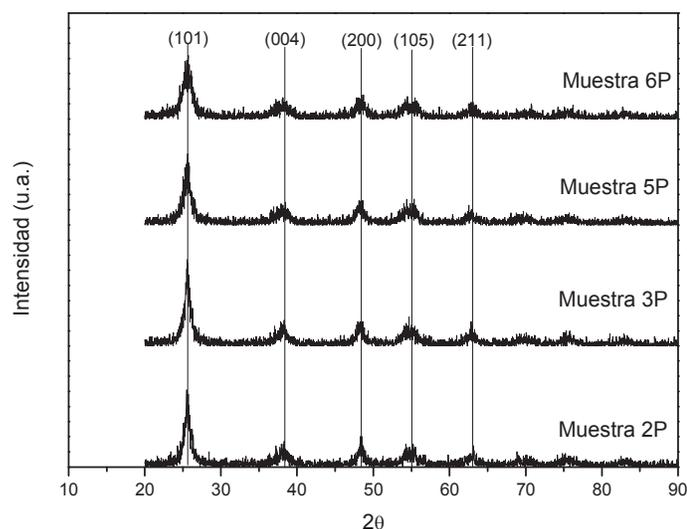
<b>Muestra</b>	<b>Área superficial específica promedio [m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>Diámetro de poro promedio [nm]</b>
Muestra 1C	98.7	3.1
Muestra 2C	62.3	4.2
Muestra 3C	106.4	2.8
Muestra 4C	27.0	3.1
Muestra 5C	50.3	4
Muestra 6C	32.5	5
Muestra 7C	11.4	9.5
Muestra 8C	86.8	6.5

Al analizar la Tabla 4.1 en conjunto con los patrones de difracción de rayos X (Figura 4.1 y Figura 4.2) se observa que el área superficial es inversamente proporcional al valor del diámetro de poro promedio. Además, este tipo de muestras con valores altos de área superficial y valores pequeños de tamaño de poro promedio presentan reflexiones a bajos ángulos (características de la fase anatasa) poco claras, es decir los picos son muy tenues, lo cual indica que este tipo de muestras son desordenadas como las muestras: Muestra 1C y Muestra 8C.

### 4.3 Difracción de rayos X para las muestras titania mesoporosa sintetizadas a partir del surfactante P123 a condiciones ambiente

De acuerdo con los resultados de área y porosidad se eligieron las mejores muestras de tal manera que fueron sintetizadas empleando el templante P123, las cuales fueron Muestra 2P, Muestra 3P, Muestra 5P y Muestra 6P, cuyas relaciones molares TB/P123 son similares a las muestras sintetizadas con CTAB. En la Figura 4.5 se presentan los patrones de difracción para estas muestras, en la que no se observa diferencia en la definición de los picos de anatasa a bajos ángulos para las cuatro muestras, por lo que el estudio del efecto de la humedad relativa y temperatura de calcinación se realizará sobre la muestra con relación molar intermedia TB/P123; es decir la Muestra 5P por las mismas razones descritas en el apartado 4.2 para el surfactante catiónico CTAB. Además, comparando esta figura con las figuras 4.1 y 4.2 para el surfactante catiónico CTAB se observa que los picos a bajos ángulos característicos de la anatasa son más claros en esta figura donde se utilizó el copolímero P123 como agente director de la mesoestructura.

Se puede observar que los patrones de difracción muestran reflexiones a bajos ángulos  $2\theta$ , lo cual indica la formación de una mesoestructura con ordenamiento de largo alcance. Precisamente, la aparición de estas reflexiones es debida al gran ordenamiento de la muestra a nivel mesoscópico. Se pueden distinguir 5 reflexiones correspondientes a los planos (101), (004), (200), (105) y (211) característicos de la fase anatasa. La formación de la mesoestructura implica el autoensamblaje entre las especies inorgánicas cargadas negativamente ( $I^-$ ) y el agente templante neutro en este caso el copolímero P123 ( $S^{0+}$ ), el cual tiene un peso molecular promedio de 5800. Es importante mencionar que se puede considerar que la formación de la mesoestructura es favorecida cuando estos templantes neutros, como el copolímero P123, son combinados con soluciones de precursores inorgánicos en la vecindad del punto isoeléctrico.

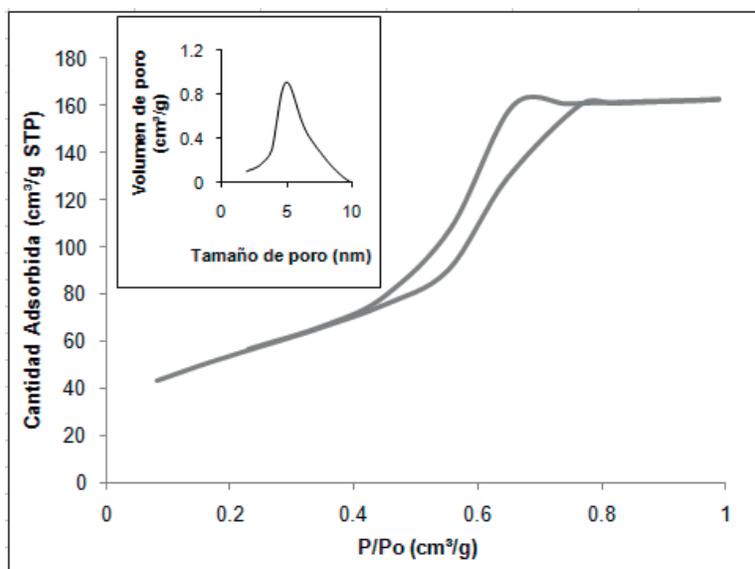


**Figura 4.5** Patrones de difracción de rayos X para las muestras Muestra 2P, Muestra 3P, Muestra 5P, Muestra 6P sintetizadas a 60% HR, 20° C y calcinadas a 350° C.

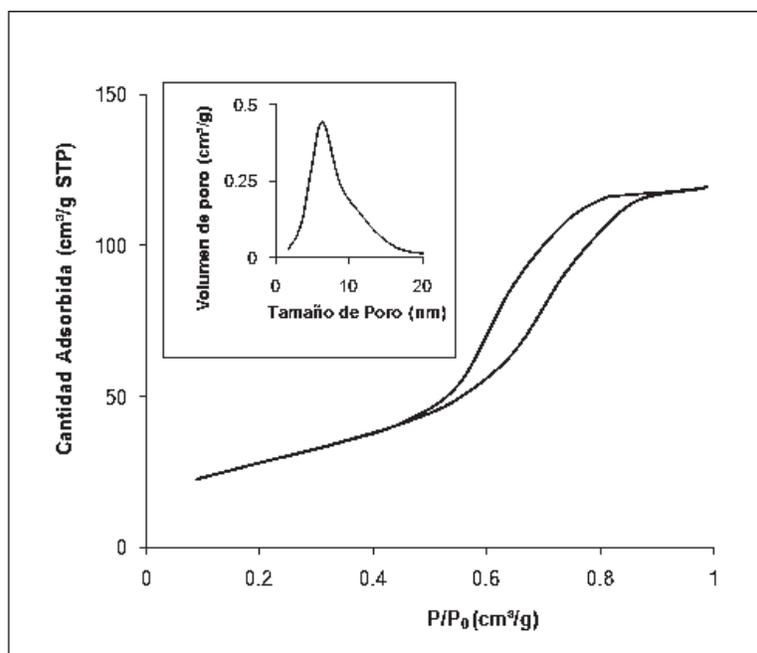
#### **4.4 Efecto de la temperatura y la humedad relativa en el área superficial específica y en la distribución de tamaño de poro en la titania mesoporosa sintetizada a partir del surfactante plurónico P123**

Con la finalidad de disminuir las fuerzas de interacción electrostáticas en la interfase y poder obtener fases térmicamente estables, se propuso dirigir la síntesis vía enlaces por puente de hidrógeno, para lo cual se empleó como agente surfactante templante no-iónico al copolímero (neutro): P123. La Figura 4.6 muestra las isotermas de adsorción y desorción para la Muestra 5P y su respectiva distribución de tamaño de poro sintetizada con P123 a 80 %HR. La muestra fue calcinada a 350° C. La muestra mesoporosa exhibe área superficial específica de 189 m<sup>2</sup>/g con tamaño promedio de poro de 5nm. La isoterma corresponde al tipo IV (materiales mesoporosos) [97], lo cual indica que la estructura mesoporosa se retuvo completamente después de la eliminación del surfactante; obteniéndose una mesofase de titania, térmicamente estable. Esta mesofase no solo exhibe alta área superficial, sino un gran ordenamiento

“unimodal” de poros en el régimen mesoscópico. En la Figura 4.7 se muestran las isotermas de adsorción y desorción para la titania mesoporosa y su respectiva distribución de tamaño de poro para la Muestra 5P calcinada a 400°C y sintetizada a 80% HR. Esta muestra exhibe área superficial específica de 101 m<sup>2</sup>/g con tamaño promedio de poro de aproximadamente 6 nm.



**Figura 4.6** Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro de la Muestra 5P de titania mesoporosa sintetizada empleando P123 como surfactante a 80% HR, 20°C y calcinada a 350°C.



**Figura 4.7** Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro de la Muestra 5P4 de titania mesoporosa sintetizada empleando P123 como surfactante a 80% HR, 20°C y calcinada a 400°C.

En la Tabla 4.2 se muestran las áreas superficiales específicas y los tamaños de poro promedio para la titania mesoporosa sintetizada a 80% RH y 20° C usando el copolímero neutro P123.

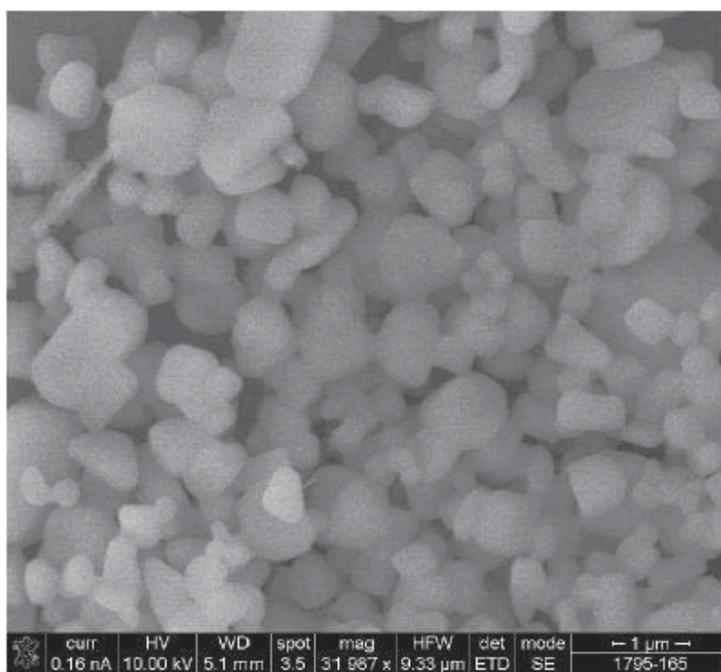
**Tabla 4.2** Área superficial específica y tamaño de poro promedio para las fases mesoporosas de titania sintetizadas usando P123 a 80% HR, 20°C y calcinadas a 350°C.

Muestra	Área Superficial Específica Promedio [m <sup>2</sup> /g]	Diámetro de Poro Promedio [nm]
Muestra 3P	149.5	3.5
Muestra 5P	189	5

#### 4.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Los materiales que presentaron las áreas superficiales mayores para los sistemas sintetizados con CTAB y P123 fueron caracterizados mediante MEB.

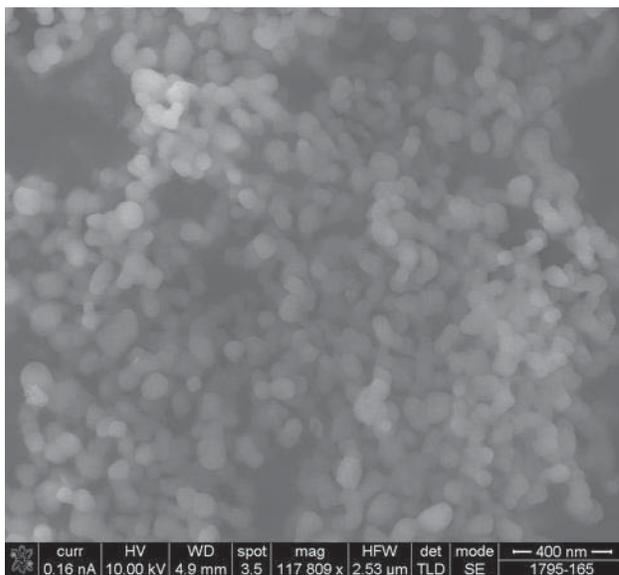
La Figura 4.8 muestra la morfología para la Muestra 3C sintetizada a 80% HR, 20°C y calcinada a 350°C preparada usando CTAB como surfactante catiónico. En esta imagen se pueden observar la existencia de aglomerados homogéneos con caras facetadas con tamaño de aproximadamente 1µm.



**Figura 4.8** Micrografía de barrido de la Muestra 3C sintetizada a 60%HR, 20°C y calcinada a 350°C preparada usando CTAB como surfactante catiónico.

La Figura 4.9 muestra la morfología para la Muestra 5P sintetizada a 80%HR, 20°C y calcinada a 350°C preparada usando P123 como surfactante neutro. En esta imagen se pueden observar la presencia de aglomerados homogéneos con caras expuestas con tamaño de aproximadamente 86 nm. De las micrografías mostradas, se puede concluir que el tamaño promedio de aglomerados

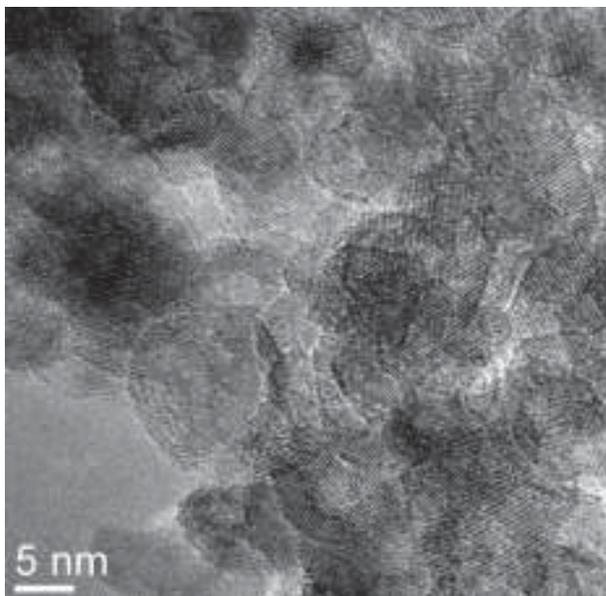
homogéneos es menor usando el tipo de surfactante neutro P123 (copolímero) en comparación con la muestra preparada con el surfactante catiónico CTAB. Lo cual puede ser debido a que la cadena de carbono es más larga en el surfactante neutro (P123) en comparación con el catiónico (CTAB).



**Figura 4.9** Micrografía de barrido de la Muestra 5P sintetizada a 80%HR, 20°C y calcinada a 350°C preparada usando P123 como surfactante plurónico.

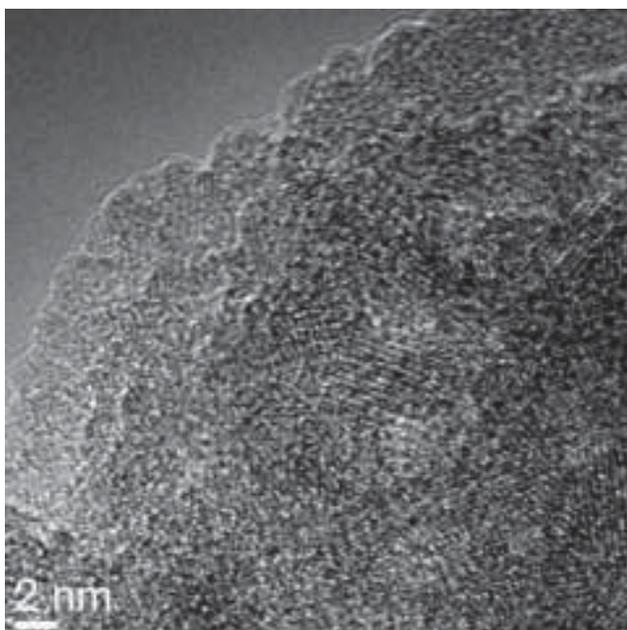
#### 4.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La figura 4.10 muestra la micrografía para la Muestra 3C sintetizada a 60% HR, 20°C y calcinada a 350°C preparada usando CTAB como surfactante catiónico. En esta imagen se observan los cristales de anatasa con tamaño promedio de cristal de 6-10 nm.



**Figura 4.10** Micrografía de transmisión de la Muestra 3C sintetizada a 60% HR, 20°C y calcinada a 350°C preparada usando CTAB como surfactante catiónico.

La Figura 4.11 muestra la micrografía para la Muestra 5P sintetizada a 60% HR, 20°C y calcinada a 350°C preparada usando P123 como surfactante neutro. En esta imagen se observan los cristales de anatasa con tamaño promedio de cristal de 10nm.



**Figura 4.11** Micrografía de transmisión de la Muestra 5P sintetizada a 80% HR, 20°C y calcinada a 350°C preparada usando P123 como surfactante neutro.

#### **4.7 Estudios de degradación fotocatalítica**

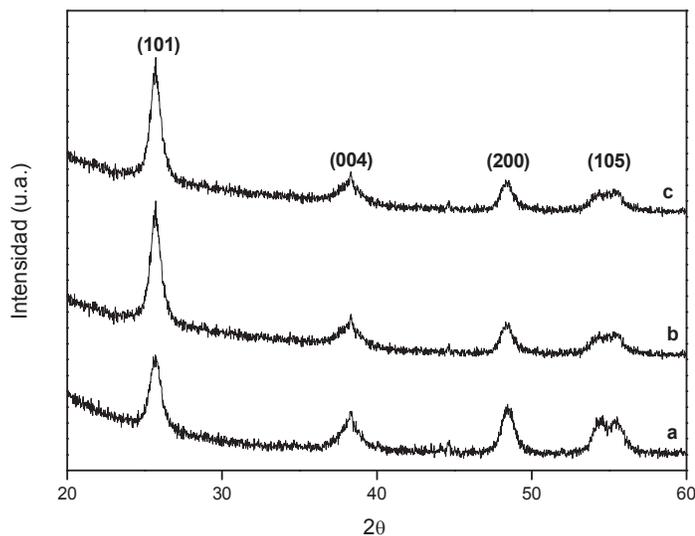
Las propiedades texturales de las fases de titania mesoporosa sintetizadas con P123 (Muestra 5P4) y CTAB (Muestra 3C4) como agentes directores de la estructura, SDA (por sus siglas en inglés: Structure Directing Agent), usadas en la evaluación fotocatalítica del azul de metileno, naranja de metilo, rojo de metilo y rodamina 6G se muestran en la Tabla 4.3. Con la finalidad de comparar se muestran también el área superficial BET, el tamaño de poro promedio y el tamaño de cristal promedio para la Anatasa Convencional Nanocristalina (CNCA). La naturaleza del agente director de la estructura (iónico o neutro) permitió definir el tamaño de poro de la mesofase resultante. El surfactante catiónico CTAB dio lugar a la formación de mesofases con tamaño de poro promedio de aproximadamente 3 nm, mientras que el surfactante plurónico dio lugar a mesofases con tamaño de poro promedio de aproximadamente 6 nm. Este diámetro de poro mayor se puede atribuir al gran tamaño micelar que tiene el copolímero P123. El tamaño de cristal promedio para todas las muestras fue

estimado usando la ecuación de Scherrer y el FWHM de la reflexión (101) de la anatasa y correspondiente a aproximadamente 10nm para las fases mesoporosas, y aproximadamente 25nm para la muestra de referencia CNCA. Como se muestra en la Tabla 4.3, las muestras mesoporosas presentan tamaño de poro unimodal, mientras que la muestra de CNCA muestra distribución de tamaño poro bimodal.

Los patrones de DRX para todas las mesofases exhibieron solo las reflexiones características de la anatasa a  $2\theta$  aproximadamente  $25^\circ$ ,  $38^\circ$ ,  $48^\circ$  y  $54^\circ$  correspondiente a los planos (101), (004), (200) y (105) respectivamente, de la titania tetragonal [97] como se muestra en la Figura 4.12.

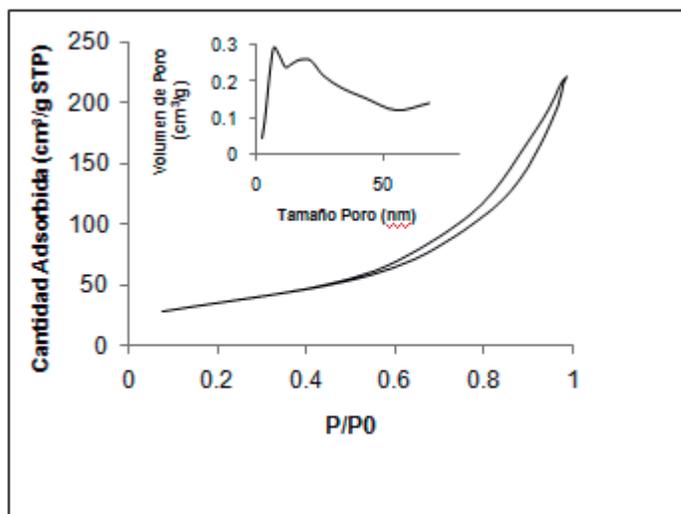
**Tabla 4.3** Área superficial específica BET, tamaño de poro promedio y tamaño de cristal promedio para las muestras de titania mesoporosa y anatasa convencional nanocristalina.

Muestra	Área Superficial Específica Promedio (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño de Poro Promedio (nm)	Tamaño de Cristal Promedio (nm)
Muestra 5P4	101	6	10
Muestra 3C4	151	3	10
CNCA	123	6 y 18 (bimodal)	25

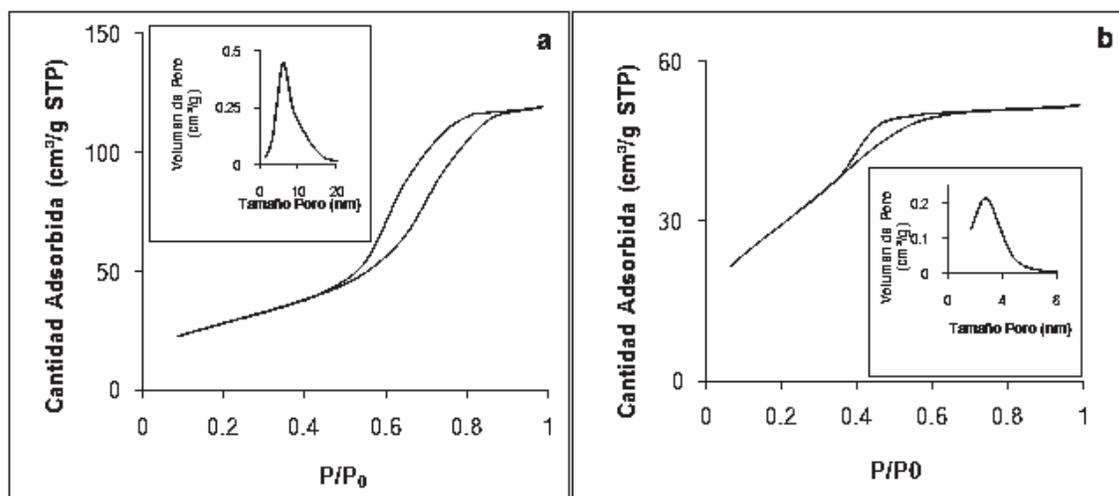


**Figura 4.12** Patrones DRX de a) Muestra 5P4: anatasa mesoporosa sintetizada con P123 como SDA, b) Muestra 3C4: anatasa mesoporosa sintetizada con CTAB como SDA, c) CNCA.

La Figura 4.13 muestra las isothermas tipo IV, lo cual confirma la formación de la mesoestructura [98-100]. La Muestra 5P4 preparada con P123 como SDA muestra una área superficial específica de aproximadamente  $101 \text{ m}^2/\text{g}$  y un diámetro de poro promedio unimodal de aproximadamente 6 nm. La Muestra 3C4 preparada con CTAB como surfactante presento el área superficial específica más alta aproximadamente  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  con diámetro de poro promedio unimodal de aproximadamente 3 nm. La muestra de referencia, CNCA presentó una isoterma típica para sólidos macroporosos y una distribución de tamaño de poro no unimodal (ver Figura 4.13).



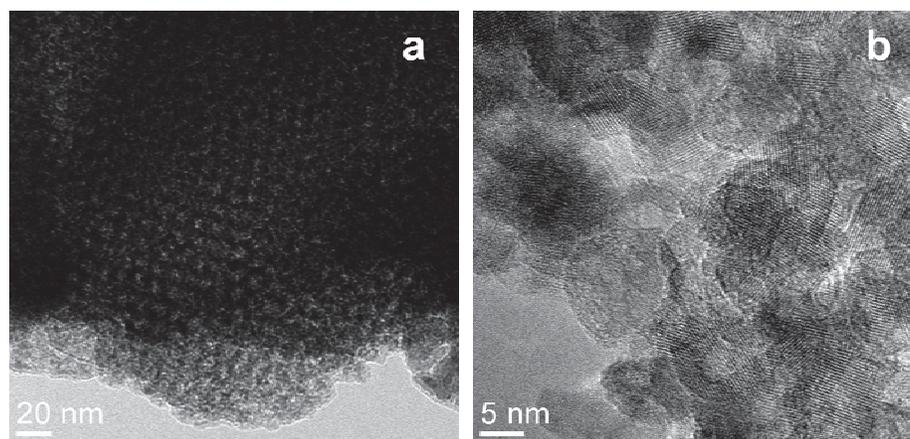
**Figura 4.13** Isotherma de adsorción-desorción de  $N_2$  y distribución de tamaño de poro de la muestra de referencia: Anatasa Convencional Nanocristalina (CNCA).



**Figura 4.14** Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  y distribución de tamaño de poro de las fases mesoporosas de anatasa (a) Muestra 5P4 sintetizada con P123 (b) Muestra 3C4 sintetizada con CTAB como SDA.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) para las muestras sintetizadas con P123 y CTAB como SDA, usadas en la evaluación fotocatalítica se muestran en la Figura 4.14. La muestra sintetizada

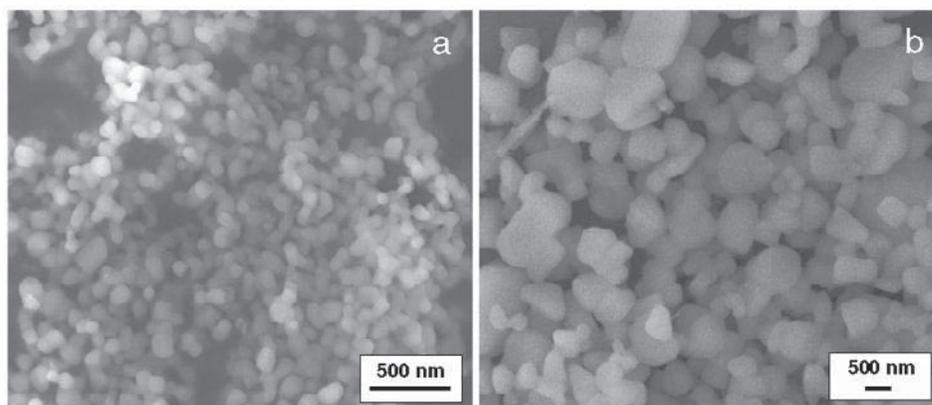
con P123 (Muestra 5P4) como SDA muestra una arquitectura de poro bien definida y ordenada con cristales de anatasa de 10 nm (Figura 4.14a) y tamaño de poro unimodal de 6 nm. La muestra sintetizada con CTAB (Muestra 3C4) como SDA muestra tamaño de cristales que van entre 9 y 11nm (Figura 4.14b). Para ambas muestras el tamaño de cristal concuerda razonablemente con el valor calculado con la FWHM de la reflexión (101) de la anatasa.



**Figura 4.15** a) HRTEM de la anatasa nanocristalina mesoporosa sintetizada con P123 como SDA (Muestra 5P4). b) HRTEM de la anatasa nanocristalina mesoporosa sintetizada con CTAB como SDA (Muestra 3C4).

La Figura 4.15 muestra las imágenes SEM de la: Muestra 5P4 sintetizada con P123 y Muestra 3C4 CTAB como SDA, en las que se puede observar que la Muestra 3C4 exhibe aglomerados de mayor tamaño de aproximadamente 0.5-1.0 $\mu$ m, mientras que la Muestra 5P4 exhibió aglomerados uniformes de aproximadamente 0.1 $\mu$ m.

La morfología de la muestra de referencia corresponde a aglomerados no uniformes de aproximadamente 1 $\mu$ m (ver Anexo 2).



**Figura 4.16** Imágenes SEM de las fases de titania mesoporosa nanocrystalina sintetizadas usando (a) P123 (Muestra 5P4) y (b) CTAB (Muestra 3C4) como SDA.

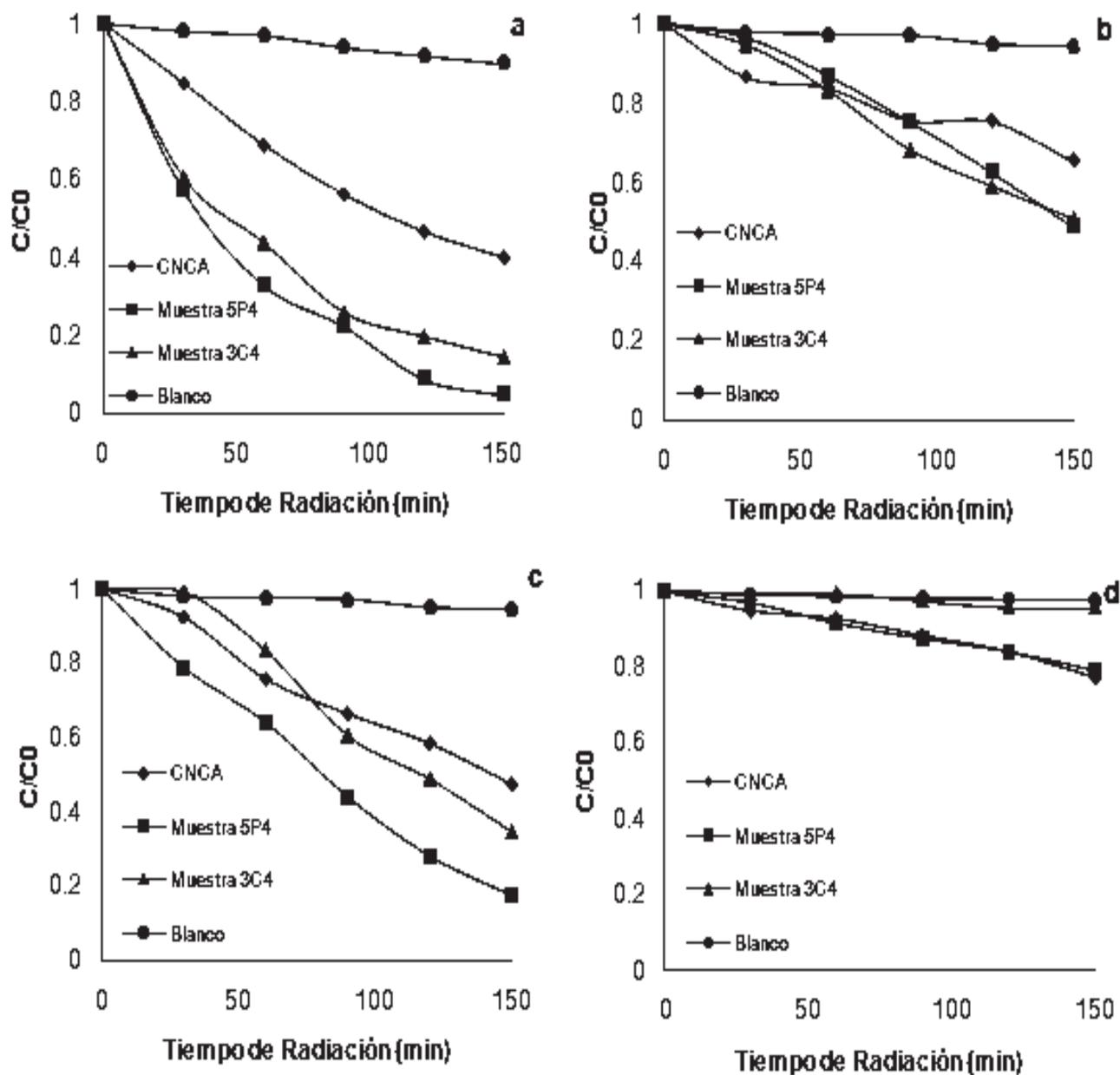
Las fases de anatasa mesoporosa fueron evaluadas en la fotodegradación de azul de metileno (MB), naranja de metilo (MO), rojo de metilo (MR) y rodamina 6G. La fotoactividad de estas muestras fue comparada con la muestra de referencia. La anatasa convencional nanocrystalina CNCA fue elegida como la muestra de referencia debido a que tiene un área superficial comparable con las muestras mesoporosas. Además se encuentra dentro del régimen del tamaño de cristal (decimas de nanómetros) de las muestras mesoporosas sintetizadas. La Figura 4.16 muestra los perfiles de degradación fotocatalítica del MB, MO, MR y rodamina 6G,  $C_0$  es la concentración inicial del colorante y  $C$  es la concentración adsorbida del colorante a diferentes intervalos de tiempo. Los coeficientes molares de extinción usados para el MB [101], MO [102], MR [103] y rodamina 6G [104] fueron  $55\ 000\ M^{-1}$ ,  $25\ 000\ M^{-1}$ ,  $19\ 000\ M^{-1}$  y  $50\ 000\ M^{-1}$  respectivamente. Para todas las muestras, la constante de degradación para el MB, MO, MR y rodamina 6G siguieron una cinética de decaimiento de primer orden (ver Anexo 2).

El valor de  $k$  para la degradación de MB sobre las muestras: Muestra 5P4 y Muestra 3C4 fue de aproximadamente  $2.0 \times 10^{-2}\ min^{-1}$ , el valor de  $k$  obtenido con las mesofases sintetizadas con CTAB como SDA fue de aproximadamente

$1.3 \times 10^{-2}$ , mientras que el valor de  $k$  para la CNCA fue de solo  $0.6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  (ver Anexo 2).

Las muestras mesoporosas degradaron aproximadamente 85-95% del MB después de 150 min mientras que la CNCA degrado solo aproximadamente 60% del MB después del mismo tiempo de exposición a la radiación UV (Figura 4.16a).

El valor de  $k$  para la degradación de MO sobre las mesofases sintetizadas con P123 (Muestra 5P4) y CTAB (Muestra 3C4) como SDA fue aproximadamente el mismo para ambas muestras mesoporosas aproximadamente  $0.4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , mientras que el valor de  $k$  para la anatasa convencional nanocristalina fue de aproximadamente  $0.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  (ver Anexo 2). Las muestras mesoporosas degradaron aproximadamente 50% del MO, mientras que la CNCA degrado cerca de aproximadamente 34% después del mismo tiempo de exposición UV (Figura 4.16b). El valor de  $k$  para la degradación de MR sobre la mesofase sintetizada con P123 degrado aproximadamente 82% del colorante; la muestra mesoporosa sintetizada con CTAB como SDA degrado aproximadamente 65% del colorante, mientras que la CNCA degrado solo aproximadamente 52% del MR después del mismo tiempo de exposición UV (Figura 4.16c). Finalmente, el valor de  $k$  para la degradación de la rodamina 6G sobre la mesofase sintetizada con P123 (Muestra 5P4) como SDA fue de aproximadamente  $0.11 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , para la muestra sintetizada con CTAB (Muestra 3P4), el valor de  $k$  fue de aproximadamente  $0.03 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  (despreciable con respecto a la referencia), mientras que el valor de  $k$  para la anatasa convencional nanocristalina fue de aproximadamente  $0.11 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  (ver Anexo 2). Las muestras de CNCA y de P123 (Muestra 5P4) degradaron aproximadamente 22% del MR después de 150 min de exposición a la radiación UV. La fotodegradación de la rodamina 6G sobre la mesofase sintetizada con CTAB (Muestra 3C4) fue despreciable (Figura 4.16d). Los datos de la actividad fotocatalítica para el MB, el MO, el MR y la rodamina 6G se encuentran resumidos en la Tabla 4.4.



**Figura 4.17** Perfiles de degradación fotocatalítica de (a) Azul de metileno, (b) Naranja de metilo, (c) Rojo de metilo y (d) Rodamina 6G adsorbidos en la anatasa mesoporosa y en la anatasa convencional nanocrystalina.

**Tabla 4.4** Constantes de velocidad  $k$  y porcentajes de degradación de colorantes en las muestras de anatasa mesoporosa y anatasa convencional nanocristalina.

<b>Muestra</b>	<b>MB</b> $\times 10^{-2}$	<b>MO</b> $\times 10^{-2}$	<b>MR</b> $\times 10^{-2}$	<b>Rodamina 6G</b> $\times 10^{-2}$
<b>Muestra 5P4</b>	2.0 (95%)	0.4 (51%)	1.1 (82%)	0.1 (21%)
<b>Muestra 3C4</b>	1.3 (85%)	0.4 (49%)	0.7 (65%)	0.03 (4%)
<b>CNCA</b>	0.6 (60%)	0.2 (34%)	0.5 (52%)	0.1 (22%)

Debido a que todas las muestras (mesoporosas y CNCA) tienen áreas superficiales comparables y tienen la misma estructura cristalina, la actividad fotocatalítica superior de las Muestra 5P4 y Muestra 3C4, con respecto a la anatasa nanocristalina convencional para la fotodegradación de MB, MO y MR puede relacionarse con el tamaño de cristal más pequeño y la estructura de poro relativamente más ordenada de las mesofases lo cual se comprueba con los resultados de la Tabla 4.4. Ha sido reportado que mientras el tamaño de cristal disminuye, aumenta la densidad en la superficie de sitios activos disponibles para la adsorción, dando lugar a un aumento de la velocidad fotocatalítica global [105, 106]. Además, la arquitectura de poro ordenada de las muestras mesoporosas comparada con la organización de poros al azar de la CNCA puede dar lugar a velocidades de difusión de las moléculas huésped mayores, y de esta manera se

incrementan las velocidades fotocatalíticas. Los beneficios de tener una estructura mesoporosa ordenada han sido demostrados por grupos de investigación independientes [101-104, 107, 108]. Cuando se compara el comportamiento fotocatalítico del MB, MO y MR sobre las mesofases (Tabla 4.4) es evidente que las mesofases preparadas con P123 (Muestra 5P4) como SDA muestran un mejor comportamiento. Estos resultados sugieren que el tamaño de poro mayor de la mesofase sintetizada con P123 (Muestra 5P4) en comparación con el tamaño de poro de la mesofase sintetizada con CTAB (Muestra 3C4) permite mejorar la transferencia de masa de las moléculas, permitiendo así una mejora en las velocidades de foto-oxidación. En este caso, nos encontramos en un régimen de difusión configuracional la cual ocurre en situaciones donde las dimensiones estructurales del catalizador deben de ser semejantes a las de las moléculas huésped. En este régimen de difusión, aún un pequeño cambio en las dimensiones estructurales del catalizador puede resultar en un gran cambio en la difusividad de las moléculas huésped.

A partir de las dimensiones moleculares de los colorantes, se puede inferir que la rodamina 6G podría presentar mayor dificultad para difundirse a través de los poros más pequeños de la Muestra 3C4 de aproximadamente 3 nm en comparación con los poros de la Muestra 5P4 de aproximadamente 6 nm y de la CNCA de aproximadamente 6 nm y 18 nm, por lo tanto su degradación fotocatalítica sobre la Muestra 3C4 es limitada en comparación con la Muestra 5P4 y la CNCA, como se comprobó con los porcentajes de degradación para la rodamina 6G en la Tabla 4.4. En cuanto a dimensiones moleculares se tiene que el azul de metileno tiene forma de un paralelepípedo rectangular con dimensiones de  $1.6 \times 0.7 \times 0.37 \text{ nm}^3$  [111], mientras que la longitud del eje más largo del naranja de metilo es aproximadamente 1.3 nm [112], y esto es similar para el rojo de metilo. En cambio la rodamina 6G es una molécula más grande con respecto al azul de metileno, naranja de metilo y rojo de metilo cuyo eje más largo es de aproximadamente 1.4 nm [113]. En principio puede considerarse que la difusión

de los cuatro colorantes a través de las estructuras porosas de anatasa es posible, sin embargo, se ha demostrado que una sola molécula de rodamina 6G puede ocupar un área cercana a  $4\text{nm}^2$  [114] lo cual hace más difícil su difusión a través de poros pequeños.

Además una estructura más ordenada afectará directamente a la difusividad efectiva ( $D_{\text{eff}}$ ):

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_A \phi_p \sigma}{\tau}$$

Donde:

$D_A$  = difusividad,  $\phi_p$  = porosidad del pellet,  $\sigma$  = factor de constricción,

$\tau$  = tortuosidad

En un principio, una estructura más ordenada conduciría a valores de tortuosidad menores (poros homogéneos y unimodales) y por lo tanto a difusividades efectivas mayores. Además, la interconexión de los poros resulta en valores mayores de factor de constricción (relación de áreas) y consecuentemente también esto resulta en valores altos de  $D_{\text{eff}}$ .

En los análisis TGA (ver Anexo 2) se observó que se retuvo más carbono en los poros de la muestra sintetizada con CTAB (Muestra 3C4) aproximadamente 1.5% comparado con la muestra sintetizada con P123 (Muestra 5P4) aproximadamente 0.9%. El exceso de carbono pirolizado en la muestra sintetizada con CTAB pudo dar lugar al bloqueo de poros, y por lo tanto a un decremento del desempeño catalítico global para estas muestras.

En el caso de la Rodamina 6G, el comportamiento fotocatalítico fue diferente y limitado en comparación con los otros colorantes (MB, MO y MR). Solo la mesofase sintetizada con P123 como SDA (Muestra 5P4) y la CNCA mostraron

actividad fotocatalítica. La mesofase sintetizada con CTAB (Muestra 3C4) como SDA exhibió una actividad despreciable. Esto puede ser explicado parcialmente por la diferencia de diámetros de poro como mostraron los resultados de distribución de tamaño de poro. Los poros de las muestras formadas usando P123 son más grandes que los de las muestras sintetizadas con CTAB. Las moléculas de rodamina que son muy grandes pueden alcanzar de manera más eficiente la superficie de las muestras de P123 (Muestra 5P4) y de CNCA, en comparación con la muestra sintetizada con CTAB como SDA (Muestra 3C4) donde el acceso a los poros es más limitado debido a los poros más pequeños. No es inusual observar un comportamiento fotocatalítico diferente del  $\text{TiO}_2$  dependiendo de la naturaleza química del colorante [109, 110] ya que el mecanismo de adsorción-desorción de los colorantes depende de su geometría espacial y de los grupos funcionales específicos. Para ambas muestras, la mesofase sintetizada con P123 como SDA (Muestra 5P4) y la CNCA, la actividad fotocatalítica fue similar (Tabla 4.4) lo que sugiere que la difusión hacia los sitios activos y la accesibilidad de los sitios activos por adsorción debida a la presencia de poros más grandes es un parámetro clave en la fotodegradación de la rodamina 6G. Para este colorante en particular, el tamaño de cristal y el ordenamiento de poro al parecer no juegan un rol crítico en el comportamiento fotocatalítico.

## CAPITULO 5

### CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados de medición de área superficial empleando la técnica BET se obtuvieron estructuras con áreas superficiales grandes; además se pudo determinar que si existe una influencia en la estructura a partir de la concentración empleada, ya que a concentraciones intermedias se obtiene ordenamiento hexagonal, como lo mostraron los resultados de TEM, es importante notar que los materiales obtenidos son térmicamente estables con presencia de fase anatasa, como lo muestra DRX. Las muestras mesoporosas Muestra 3C4 y Muestra 5P4 exhibieron ambas un tamaño de cristal promedio de aproximadamente 10nm, sin embargo el tamaño de poro unimodal para la Muestra 3C4 fue de aproximadamente 3nm, mientras que para la Muestra 5P4 el tamaño de poro unimodal obtenido fue de aproximadamente 6 nm.

Mediante el análisis estadístico realizado para las muestras sintetizadas con CTAB se observa que la concentración del templante es una variable que influye directamente en el área superficial de las mesoestructuras. Además, a partir de este mismo análisis realizado para el templante P123 se concluye que la temperatura de calcinación de las muestras también influye en el área superficial.

En general, los materiales mesoporosos obtenidos presentan mejores propiedades morfológicas y texturales además de un mejor desempeño catalítico en la reacción de degradación de los colorantes azul de metileno, rojo de metilo y naranja de metilo en comparación con el material de referencia (CNCA) debido a: el tamaño de poro unimodal (aproximadamente 3 nm y 6nm), las altas áreas superficiales (de hasta aproximadamente 150 m<sup>2</sup>/g), el tamaño de nanocristal homogéneo (aproximadamente de 10 nm) y la presencia de la fase cristalina catalíticamente activa: anatasa.

En cuanto a la actividad fotocatalítica, se pudo observar que las Muestra 3C4 y Muestra 5P4 fotodegradaron el azul de metileno, el naranja de metilo y el rojo de metilo aproximadamente 2-3 veces más rápido que la anatasa convencional nanocristalina y mostraron una actividad fotocatalítica limitada para la rodamina 6G. La actividad fotocatalítica superior de las muestras de titania mesoporosa (Muestra 3C4 y Muestra 5P4) para la degradación de azul de metileno, de naranja de metilo y de rojo de metilo en comparación con la anatasa convencional nanocristalina (CNCA) fue relacionada con el tamaño de cristal menor, y la estructura de poro ordenada. Además se puede concluir que la Muestra 5P4 es la muestra con mejor desempeño fotocatalítico debido a que el tamaño de poro promedio para esta muestra es mayor en comparación con la Muestra 3C4, lo cual permite una mejor difusión de los colorantes en este catalizador.

El comportamiento fotoactivo limitado de los materiales en la reacción de la rodamina 6G se asoció con la difusión limitada hacia los sitios activos, la accesibilidad de los sitios activos para la adsorción y la accesibilidad limitada de las grandes moléculas de rodamina 6G hacia los poros, por lo cual se puede suponer que si se tienen tamaños de poro mayor, se podría mejorar la difusión de la rodamina 6G en los poros del catalizador, esto se podría lograr usando otro templante que permitiera tener tamaños promedio de poro mayores.

## REFERENCIAS

- [1] H. Yang, A. Kuperman, N. Coombs, S. Mamiche-Afara, G.A. Ozin. *Nature* 379 (1996) 703-705.
- [2] H. Yang, N. Coombs, I. Sokolov, G.A. Ozin. *Nature* 381 (1996) 589-592.
- [3] Y. Lu, R. Ganguli, C.A. Drewin, M.T. Anderson, C.J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M.H. Huang, J.I. Zink. *Nature* 389 (1997) 364-368.
- [4] T.-W. Kim, F. Kleitz, B. Paul, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 7601-7610.
- [5] H. Jin, Q. Wu, C. Chen, D. Zhang, W. Pang, *Micro. Meso. Mater.* 97 (2006) 141-144.
- [6] X. C. Wang, J. C. Yu, C. M. Ho, Y. D. Hou, X. Z. Fu. *Langmuir* 21 (2005) 2552-2559.
- [7] M.A. Carreon, S.Y. Choi, M. Mamak, N. Chopra, G.A. Ozin, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 82-89.
- [8] E. Beyers, P. Cool, E.F. Vansant, *Micropor. Meso. Mater.* 99 (2007) 112-117.
- [9] A. Katti, S.R. Venna, M.A. Carreon, *Catal. Commun.* 10 (2009) 2036-2040.
- [10] Ke Dai, Hao Chen, Tianyou Peng, Dingning Ke, Huanbing Yi. *Chemosphere*, 69 (2007) 1361-1367.
- [11] B. Gözmen, M. Turabik, A. Hesenov. *J. of Haz. Mater.* 164 (2009) 1487-1495.
- [12] F. Han, V. Kambala, M. Srinivasan, D. Rajarathnam, R. Naidu. *Appl Catal A: General* 359 (2009) 25-40.
- [13] M. A. Fox, M. T. Dylay, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341-357.
- [14] M. Mikami, S. Nakamura, O. Kitao, H. Arakawa, *Phys Rev B.* 66 (2002) 155213-155218.
- [15] C.T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J.C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* (359) (1992), 710-712.
- [16] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* (114) (1992), 10834-10843.
- [17] V.V. Guliants, M.A. Carreon, Y.S. Lin, *J. of Membrane Science* 235 (2004) 53-72.
- [18] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, (Mobil Oil Corp.), US Patent 5098684, 1992.
- [19] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J. Perez-Ramirez, *Microp. And Mesop. Mater.* (51) (2002) 75-78.
- [20] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, and O. Terasaki *J. Am. Chem. Soc.*, (121) (41), (1999) 9611-9614.
- [21] H.P. Lin, S. Cheng, C. Mou, *Chem. Mater.*, (10), (1998) 581-589.
- [22] T. Ling, B. Wan, H. Lin, C. Mou, "Proceedings of 12<sup>th</sup> International Zeolite Conference, Baltimore, Maryland, USA, (1998)".
- [23] M. Grun, I. Lauer, K. Unger. *Adv. Mater.*, (3), (1997), 9.

- [24] P. Tanev, T. Pinnavaia, *Chem. Mater.* (8) (1996), 2068.
- [25] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schuth, G.D. Stucky, *Nature* (368) (1994) 317-320.
- [26] J.Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.* (38) (1999), 56-77.
- [27] H. Yang, N. Coombs, G.A. Ozin, *Journal of Mater. Chem.* (8), 5, (1998), 1205-1211.
- [28] B. Jonsson, B. Lindman, K. Holmberg, B. Kronberg, *Surfactants and polymers in aqueous solution*, John Wiley & Sons 1998.
- [29] J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell, B.W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 72 (1976) 1525.
- [30] P. Kumar, G. Beaucage, and V.V. Gulians, The Effects of Pore Size and Structure on Formation of CdS Nanocrystals Inside Mesoporous SBA-15 and SBA-16 Silicas, *Chem. Mater.* (2003).
- [31] P. Yang, D. Zhao, D. Margolese, B. Chmelka, G. Stucky, *Chem. Mater.*, (11), (1999) 2813-2826.
- [32] P. Yang, T. Deng, D. Zhao, D. Pine, G. Whitesides, Chmelka, G. Stucky, *Science*, (282), (1998) 2244-2246.
- [33] M.A. Carreon, V.V. Gulians, *Mesostructuring Metal Oxides through Evaporation Induced Self Assembly: Fundamentals and Applications*. Chapter 16 (407-432) on Nanoporous Solids, *Recent Advances and Prospects*, Elsevier 2008.
- [34] Q. Huo, D.I. Margolese, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* (8) (1996) 11147.
- [35] R. Ryoo, J.M. Kim, C.H. Ko, C.H. Shin, *J. Phys. Chem.* (100) (1996) 17718.
- [36] S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Science* (269) (1995) 1242.
- [37] W. Zhou and J. Klinowski, *Chem. Phys. Lett.* (292) (1998) 207.
- [38] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* (279) (1998) 548.
- [39] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* (120) (1998) 6024.
- [40] (a) Lu, Y., Fan, H., Stump, A., Ward, T. L., Rieker, T., Brinker, C. J., *Nature* 1999, 398, 223.; (b) Brinker, C. J., Lu, Y., Sellinger, A., Fan, H., *Adv. Mater.* 1999, 11, 579.
- [41] Grosso, D., Cagnol, F., Soler-Illia, G. J. de A. A., Crepaldi, E. L., Amenitsch, H., Brunet-Bruneau, A., Burgeois, A., Sanchez, C., *Adv. Funct. Mater.* 2004, 14, 309.
- [42] (a) Fontell, K., Khan, A., Lindstrom, B., Maciejweska, D., Puang-Ngern, S. P., *Colloid Polym. Sci.* 1991, 269, 727.; (b) Soler-Illia, G. J. de, A. A., Crepaldi, E. L., Grosso, D., Sanchez, C., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2003, 8, 109.
- [43] Cagnol, F., Grosso, D., Soler-Illia, G. J. de A. A., Crepaldi, E. L., Babonneau, F., Amenitsch, H., Sanchez, C., *J. Mater. Chem.* 2003, 13, 61.

- [44] Clark, T., Ruiz, J. D., Fan, H., Brinker, C. J., Swanson, B. I., Parikh, A. N., Chem. Mater. 2000, 12, 3871.
- [45] Hurd, A. J., Steinberg, L., Granular Matter. 2001, 3, 19.
- [46] (a) Soler-Illia, G. J. A. A., Sanchez, C., Lebeau, B., Patarin, J., Chem. Rev. 2002, 102, 4093.; (b) Yang, P., Zhao, D., Margolese, D. I., Chmelka, B. F., Stucky, G. D., Nature 1998, 396, 152.; (c) He, X., Antonelli, D., Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 214.
- [47] (a) Soler-Illia, G. J., de, A. A., Louis, A., Sanchez, C., Chem. Mater. 2002, 14, 750.; (b) Crepaldi, E. L., Soler-Illia, G. J. de, A. A., Grosso, D., Cagnol, F., Ribot, F., Sanchez, C., J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 9770.
- [48] Yun, H., Zhou, H., Honma, I., Chem. Commun. 2004, 2836.
- [49] Henderson, M. J., Gibaud, A., Bardeau, J.-F., White, J. W., J. Mater. Chem. 2006, 16, 2478.
- [50] Beyers, E., Cool, P., Vansant, E. F., Micropor. Mesopor. Mater. 2007, 99, 112.
- [51] (a) Choi, S. Y., Lee, B., Carew, D. B. Mamak, M., Peiris, F. C., Speakman, S., Chopra, N., Ozin, G. A., Adv. Funct. Mater. 2006, 16, 1731.; (b) Carreon, M. A., Choi, S. Y., Mamank, M., Chopra, N., Ozin, G.A., J.Mater. Chem. 2007, 17, 82.
- [52] Brezesinski, T., Groenewolt, M., Gibaud, A., Pinna, N., Antonietti, M., Smarsly, B. M., Adv. Mater. 2006, 18, 2260.
- [53] Fox, M. A., Dylay, M. T., Chem. Rev. 1993, 93, 341.
- [54] Yamaguchi, T., Appl. Catal. 1990, 61, 1.
- [55] Hagfeldt, A., Gratzel, M., Chem. Rev. 1995, 95, 49.
- [56] M. Zhou, J. Yu, S. Liu, P. Zhai, B. Huang. Appl. Catal. B: Environmental 89 (2009) 160.
- [57] W. J. Stark, K. Wegner, S. E. Pratsinis, A. Baiker. J. Catal. 197 (2001) 182.
- [58] J-Y. Zheng, J-B. Pang, K-Y. Qui, Y.Wei. Micropor. Mesopor. Mater. 49 (2001) 189.
- [59] V. Fuchs, L. Mendez, M. Blanco, L. Pizzio. Appl. Catal. A: General 358 (2009) 73.
- [60] F. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa. J. Solid State Chemistry. 178 (2005) 329.
- [61] N. Alexaki, T. Stergiopoulos, A. G. Kontos, D. S. Tsoukleris, A. P. Katsoulidis, P. J. Pomonis, D. J. LeClerc, P. Skeldon, G. E. Thompson, P. Falaras. Micropor. Mesopor. Mater.124 (2009) 52.
- [62] Q. Dong, H. Su, D. Zhang, Z. Liu, Y. Lai. Micropor. Mesopor. Mater. 98 (2007) 344.
- [63] V. Fuchs, L. Mendez, M. Blanco, L. Pizzio. J. Colloid and Interface Sci. 327 (2008) 403.
- [64] N. Tanaskovic, Z. Radovanovic, V. Dokic, J. Krstic, S. Drmanic, Dj. Janackovic, R. Petrovic. Super Lattices and Microstructures. 46 (2009) 217.
- [65] X. Tang, J. Qian, J. Huang, H. Wang, X. Zhu. J. Colloid and Interface Sci. 314 (2007) 584.
- [66] Augustynski, J. *Electrochim. Acta* 1993, 38, 43.

- [67] Burdett, J. K. *Inorg. Chem.* 1985, 24, 2244.
- [68] Burdett, J. K.; Hughbands, T.; Gordon, J. M.; Richardson, J. W., Jr.; Smith, J. V. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 3639.
- [69] Fahmi, A.; Minot, C.; Silvi, B.; Causa, M. *Phys. Rev. B* 1993, 47, 11717.
- [70] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53.
- [71] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33.
- [72] R. Terzian, N. Serpone, C. Minero, E. Pelizzetti, *J. Catal.* 128 (2) (1991) 352.
- [73] P. S. Awati, S. V. Awate, P. P. Shah, V. Ramaswamy, *Catal. Commun.* 4 (2003) 393.
- [74] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates Jr., *Chem. Rev.* 95 (1995) 735.
- [75] L. Korosi, S. Papp, J. Ménesi, E. Illés, V. Zollmer, A. Richardt, I. Dékány, *Colloid. Surface A: Physicochem. Eng. Aspects* (2008).
- [76] B. Gözmen, M. Turabik, A. Hesenov. *J. of Haz. Mater.* 164 (2009) 1487-1495
- [77] F. Han, V. Kambala, M. Srinivasan, D. Rajarathnam, R. Naidu. *Appl Catal A: General* 359 (2009) 25-40.
- [78] N. B. Lihitkar, M. K. Abyaneh, V. Samuel, R. Pasricha, S. W. Gosavi, S.K. Kulkarni, *J. Colloid Interf. Sci.* 314 (2007) 310.
- [79] G. J. de, A. A. Soler-Illia, A. Louis, C. Sanchez, *Chem. Mater.* 14 (2002) 750.
- [80] K. Cassiers, T. Linssen, V. Meynen, P. Van Der Voort, P. Cool, E. F. Vansant, *Chem. Commun.* (2003) 1178.
- [81] K. Cassiers, T. Linssen, M. Mathieu, Y. Q. Bai, H. Y. Zhu. P. Cool, E. F. Vansant, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 3713.
- [82] E. Beyers, P. Cool, E. F. Vansant, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 10081.
- [83] E. Beyers, P. Cool, E. F. Vansant, *Micropor. Mesopor. Mater.* 99 (2007) 112.
- [84] G. Bertoni, E. Beyers, J. Verbeeck, M. Mertens, P. Cool, E. F. Vansant, G. Tendeloo, *Ultramicroscopy* 106 (2006) 630.
- [85] L. Gao, Q. Zhang, *Scripta Mater.* 44 (2001) 1195.
- [86] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi. D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
- [87] K. De Witte, P. Cool, I. De Witte, L. Ruys, J. Rao, G. Van Tendeloo, E. F. Vansant, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7 (2007) 2511.
- [88] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Pure Appl. Chem.* 1994, 66, 1739-1758.
- [89] Markus Antonietti and Geoffrey A. Ozin. *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 28-41.
- [90] Nosaka, Y.; Fox, M. A. *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 1893.

- [91] Matthews, R. W. J. *Catal.* 1988, 113, 549.
- [92] Amy L. Linsebigler, Guangquan Lu and John T. Yates. *Chem. Rev.* 1995, 95, 735-758.
- [93] M. A. Carreon, V. V. Gulians. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005, 27-43.
- [94] P. H. Emmett (Ed.), "Catalysis", Vol. 1, Cap. 2, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954.
- [95] S. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938).
- [96] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* (1951), 73, 373–380.
- [97] Soller-Illia et al. *Chem. Mater.*, Vol. 14, No.2, 2002.
- [98] Moises A. Carreon et al. *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 82-89.
- [99] X.C. Wang, J. C. Yu, C. M. Ho, Y.D. Hou, X. Z. Fu. *Langmuir* 21 (2005) 2552-2559.
- [100] E.L. Crepaldi, G.J. de A.A. Soller-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, C. Sanchez. *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 9770-9786.
- [101] A. Katti, S.R. Venna, M.A. Carreon, *Catal. Commun.* 10 (2009) 2036-2040.
- [102] J.-Z. Liu, T.-L. Wang, L.-N. Ji, *Molecular Catal. B: Enzymatic* 41 (2006) 81-86.
- [103] J.P. Jadhav, G.K. Parshetti, S.D. Kalme, S.P. Govindwar. *Chemosphere*, 68 (2007) 394-400.
- [104] K. Garai, R. Sureka, S. Maiti. *Biophys J.* 92, 7, (2007) L55-L57.
- [105] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierrot, J. Rouquerol, T. Siemieniewska. *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.
- [106] M.C.A. Fantini, J. R. Matos, L. C. Cides da Silva, L. P. Mercuri, G. O. Chiereci, E. B. Celer and M. Jaroniec, *Mater. Sci. Eng. B* 112 (2004) 106-110.
- [107] M.A. Carreon, S.Y. Choi, M. Mamak, N. Chopra, G.A. Ozin, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 82-89.
- [108] E. Beyers, P. Cool, E.F. Vansant, *Micropor. Meso. Mater.* 99 (2007) 112-117.
- [109] R. Comporelli, E. Fannizza, M.L. Curri, P.D. Cozzoli, G. Mazcolo, R. Passino, A. Agastiano. *Appl. Catal B: Environ.* 55 (2005) 81-91.
- [110] A. Mills, P. Sawunyama, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 84 (1994) 305-309.
- [111] R. Hoppe, G. Schultz-Ekloff, J. Rathousky, J. Starek, A. Sukal, *Zeolites* 14 (1994) 126-129.
- [112] M. Takahashi, K. Kobayashi, K. Takaoka, K. Tajima, *Thin Solid Films* 307 (1997) 274-279.
- [113] R. Sasai, T. Fujita, N. Iyi, H. Itoh, K. Takagi, *Langmuir* 2002, 18, 6578-6583.
- [114] Kudelski, *Chemical Physical Letters* 414 (2005) 271-275.
- [115] A. Houas et al. *Applied Catalysis B: Environmental* 31 (2001) 145-157.

- [116] K. Dai et al. Chemosphere 69 (2007) 1361-1367.
- [117] G. Mascolo et al. Journal of Hazardous Materials 142 (2007) 130-137.
- [118] HE Zhong et al. Journal of Environmental Sciences 21 (2009) 268-272.
- [119] Olga K. Dunko et al. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 21296-21299.
- [120] H. Scott Fogler. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. Tercera Edición 2001, 697-698.
- [121] K.A. Reddy y L. K. Doraiswamy, Ind. Eng. Chem. Fund., 6, 77 (1967).
- [122] N. Y. Chen, William E. Garwood, Francis G. Dwyer. Shape selective catalysis in industrial applications, (1981) 47-48.

## ANEXO 1

Diseño experimental considerando un experimento general de un solo factor tomando como variable la concentración de surfactante CTAB.

Muestra	Área Superficial 1	Área Superficial 2	Área Superficial 3	Desviación Estándar	Promedio	Total
Muestra 1C	98.77	95.49	97.29	1.64	97.18	291.55
Muestra 2C	62.33	59.2	60.67	1.57	60.73	182.20
Muestra 3C	106.44	108.39	104.83	1.78	106.55	319.66
Muestra 4C	27.02	25.13	28.34	1.61	26.83	80.49
Muestra 5C	50.34	48.92	52.64	1.88	50.63	151.90
Muestra 6C	32.52	31.48	34.56	1.57	32.85	98.56
Muestra 7C	11.48	10.23	12.93	1.35	11.55	34.64
Muestra 8C	86.86	84.25	87.92	1.89	86.34	259.03
<b>Total</b>						<b>1418.03</b>

En este caso se desea probar:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots \mu_5,$$

$H_1$ : Al menos dos de las medias no son iguales.

Análisis de varianza:

Fuente de variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrados Medios	Calculada
<i>Tratamientos</i>	255.3	2	127.65	6.01
<i>Error</i>	446.1	21	21.24	
<i>Total</i>	701.4	23		

La hipótesis nula  $H_0$  se rechaza con el nivel de significancia  $\alpha$  cuando

$$f > f_{\alpha}[k - 1, k(n - 1)]$$

En este caso  $6.01 > f_{0.05} [3.47]$  por lo que se rechaza la hipótesis nula de que todas las medias son iguales y se acepta la hipótesis alternativa que indica que al menos una de las medias es diferente. Con lo que se concluye que si existe diferencia en los valores de área superficial obtenidos al variar la concentración de surfactante.

Diseño factorial  $2^2$  con las variables relación molar TB/P123-% humedad relativa.

En este caso se desea probar:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots \mu_5,$$

$H_1$ : Al menos dos de las medias no son iguales.

Inicialmente se realizó el análisis de varianza para la Muestra 3P y la Muestra 5P, sintetizadas a 80%HR, 20°C y calcinadas a 350°C. Con la finalidad de concluir si la variación en la concentración de surfactante afecta en el área superficial de estos materiales.

	<i>Muestra 3P</i>	<i>Muestra 5P</i>	
	139.57	189.04	
	137.52	187.21	
	140.93	191.23	
<b>Total</b>	<b>418.02</b>	<b>567.48</b>	<b>985.5</b>

Análisis de varianza para la clasificación en una dirección.

Fuente de variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrados Medios	Calculada
<i>Tratamientos</i>	372.30	2	186.15	39.89
<i>Error</i>	14.00	3	4.67	
<i>Total</i>	386.30	5		

La hipótesis nula  $H_0$  se rechaza con el nivel de significancia  $\alpha$  cuando

$$f > f_{\alpha}[k - 1, k(n - 1)]$$

En este caso  $39.89 > f_{0.05} [9.55]$  por lo que se rechaza la hipótesis nula de que todas las medias son iguales y se acepta la hipótesis alternativa que indica que al menos una de las medias es diferente. Con lo que se concluye que si existe diferencia en los valores de área superficial obtenidos al variar la concentración de surfactante.

Posteriormente se realizó el análisis de varianza para la Muestra 5P sintetizada a 80%HR, 20°C y calcinada a 350°C y la Muestra 5P4, sintetizada a 80%HR, 20°C y calcinada a 400°C. Con la finalidad de concluir si la variación en la temperatura de calcinación afecta en el área superficial estos materiales.

	<b>Muestra 5P</b>	<b>Muestra 5P4</b>	
	189.04	100.6	
	187.21	101.4	
	191.23	100.1	
<b>Total</b>	<b>567.48</b>	<b>302.1</b>	<b>869.58</b>

Análisis de varianza para la clasificación en una dirección.

<b>Fuente de variación</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>Grados de Libertad</b>	<b>Cuadrados Medios</b>	<b>Calculada</b>
<i>Tratamientos</i>	1173.77	2	586.89	19.65
<i>Error</i>	89.62	3	29.87	
<i>Total</i>	1263.39	5		

En este caso  $19.65 > f_{0.05} [9.55]$  por lo que se rechaza la hipótesis nula de que todas las medias son iguales y se acepta la hipótesis alternativa que indica que al menos una de las medias es diferente. Con lo que se concluye que si existe diferencia en los valores de área superficial obtenidos al variar la temperatura de calcinación.

## ANEXO 2

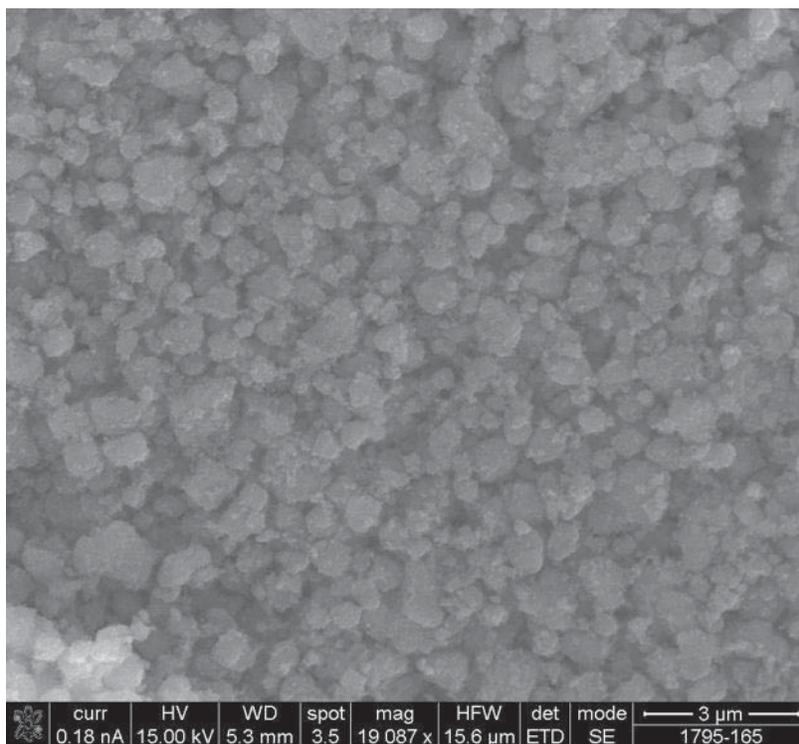
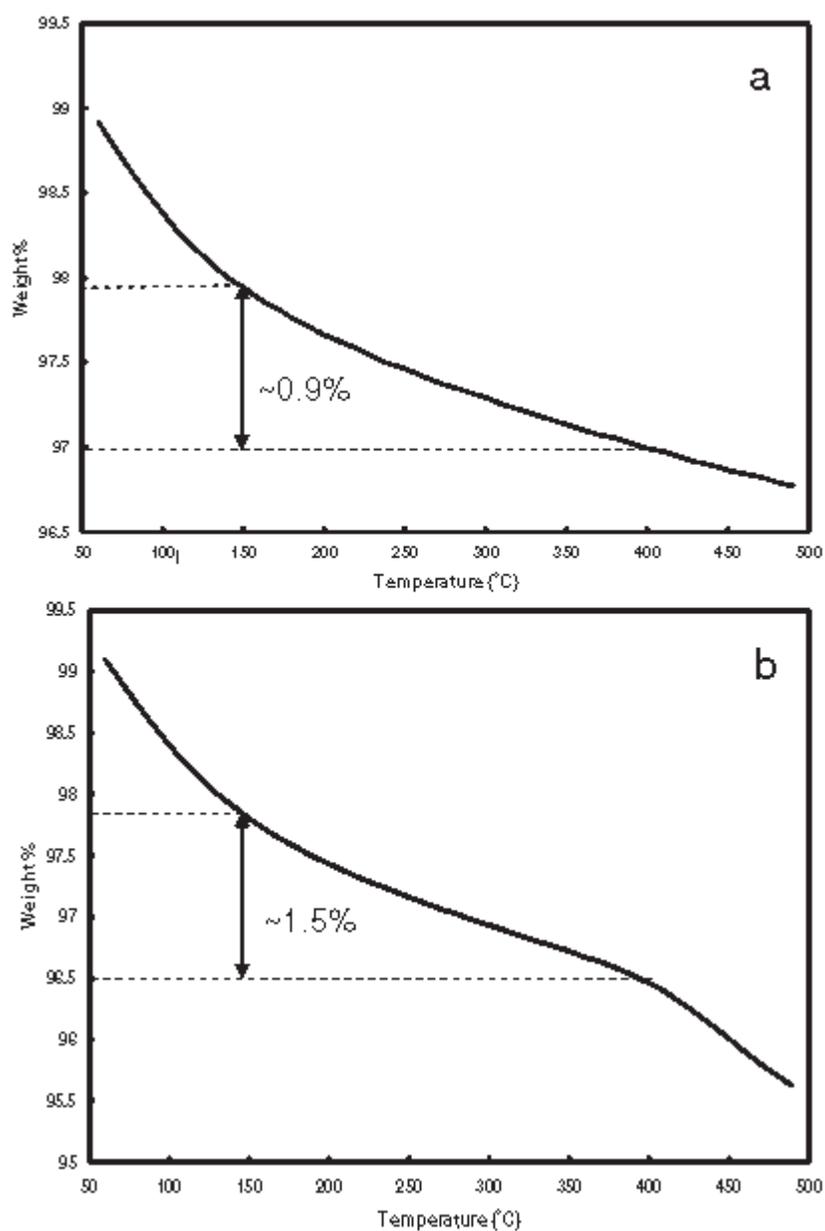


Figura A2.1 Imagen SEM de la CNCA.

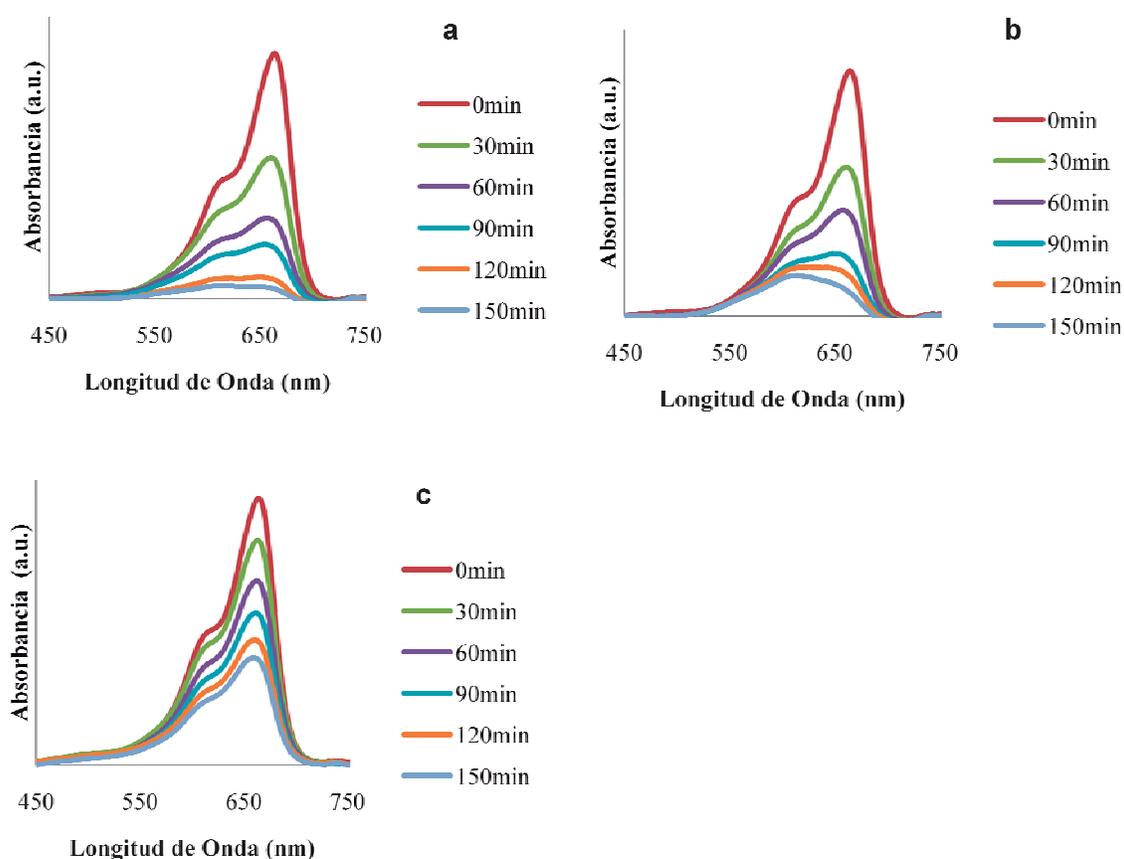


**Figura A2.2** Perfiles TGA para las muestras mesoporosas sintetizadas con a) P123 (Muestra 5P4) y b) CTAB (Muestra 3C4) como SDA.

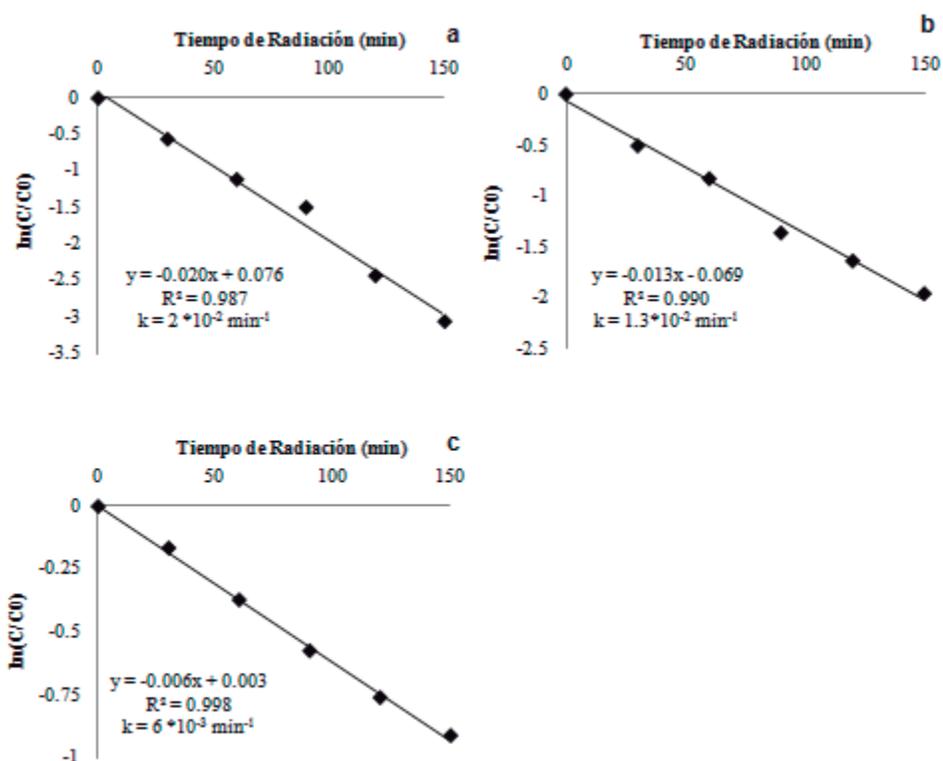
Los perfiles TGA muestran que solo aproximadamente 0.9% y aproximadamente 1.5% del templante pirolizado permanece ocluyendo los poros de las muestras mesoporosas sintetizadas con P123 (Muestra 5P4) y CTAB (Muestra 3C4) como SDA respectivamente (aproximadamente 150°C - 400°C). De temperatura

ambiente a aproximadamente 150°C la pérdida de peso corresponde a la desorción de agua.

La Figura A2.3 muestra el espectro de absorción UV-visible del MB como una función del tiempo de radiación sobre las muestras sintetizadas de titania mesoporosa y la titania convencional nanocrystalina. Las muestras de titania mesoporosa degradaron aproximadamente 85-95% del MB, mientras que la muestra de titania convencional nanocrystalina degradó solo aproximadamente 60%.

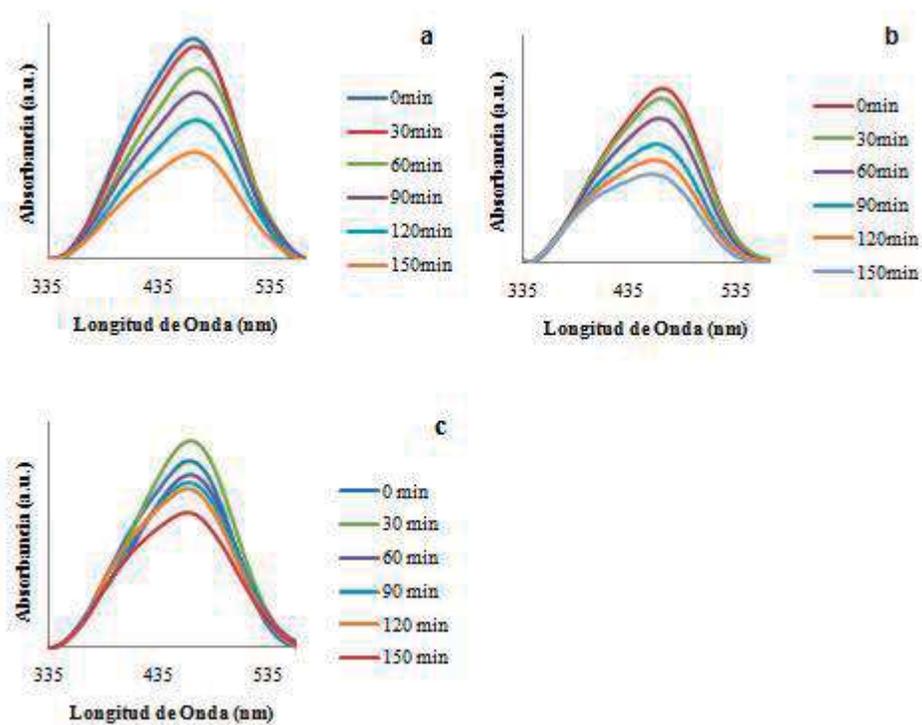


La constante de velocidad de degradación para el MB,  $k$ , para todas las muestras siguió una cinética de decaimiento de primer orden como se muestra en la figura S4, la cual se obtuvo ajustando a una línea recta [56-65]. Los valores de  $k$  para las muestras mesoporosas se encuentran en el rango de aproximadamente  $1.3 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  mientras que el valor de  $k$  para la titania convencional nanocrystalina fue de solo aproximadamente  $0.6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .



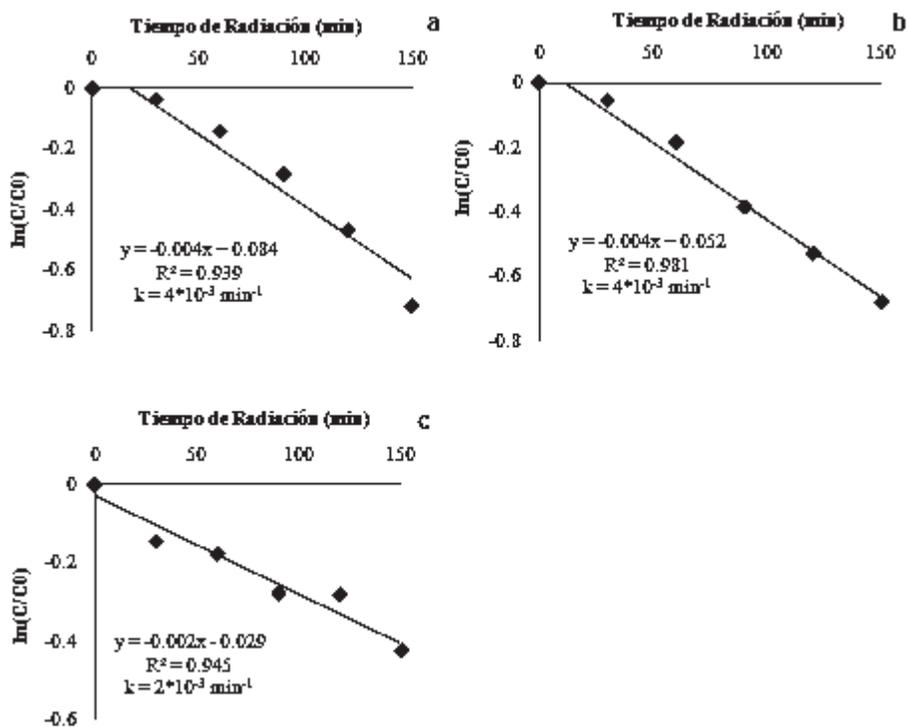
**Figura A2.4** Cinética de degradación del MB para las muestras (a) Muestra 5P4 (b) Muestra 3C4 y (c) CNCA.

La Figura A2.5 muestra el espectro de absorción UV-visible del MO como una función del tiempo de radiación sobre las muestras sintetizadas de titania mesoporosa y la titania convencional nanocristalina. Las muestras de titania mesoporosa degradaron aproximadamente 49-51% del MO, mientras que la muestra de titania convencional nanocristalina degradó solo aproximadamente 34%.



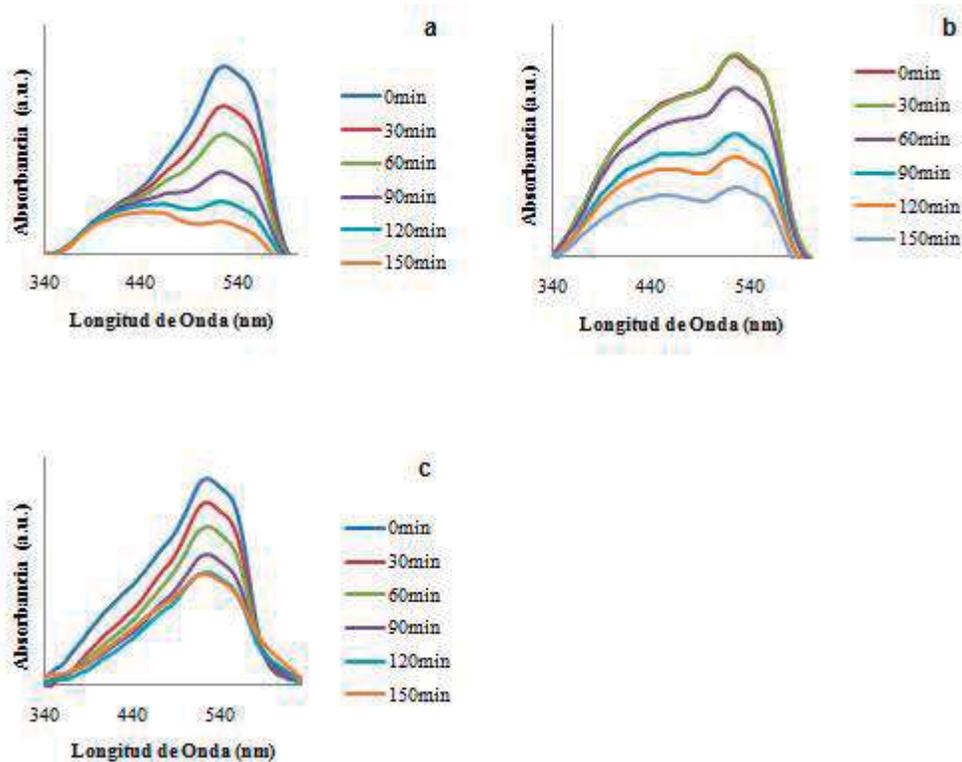
**Figura A2.5** Espectros de absorción UV-visible para el MO como función del tiempo de radiación sobre las muestras (a) Muestra 5P4, (b) Muestra 3C4 y (c) CNCA.

La constante de velocidad de degradación para el MO,  $k$ , para todas las muestras siguió una cinética de decaimiento de primer orden como se muestra en la figura S6. Los valores de  $k$  para las muestras mesoporosas fue de aproximadamente  $0.4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  mientras que el valor de  $k$  para la titania convencional nanocrystalina fue de solo aproximadamente  $0.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .



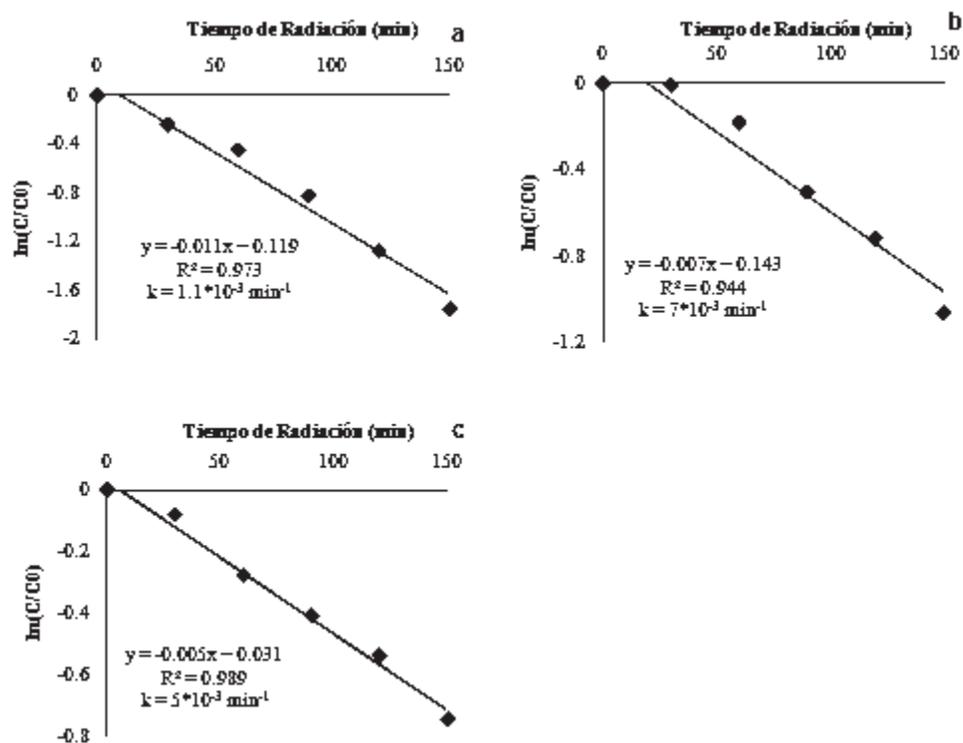
**Figura A2.6** Cinética de degradación del MO para las muestras (a) Muestra 5P4 (b) Muestra 3C4 y (c) CNCA.

La Figura A2.7 muestra el espectro de absorción UV-visible del MR como una función del tiempo de radiación sobre las muestras sintetizadas de titania mesoporosa y la titania convencional nanocrystalina. Para los estudios de degradación, el decremento en el pico a 520nm fue monitoreado para la degradación de este colorante que fue calentado a 70°C por 1 hr para poder obtener la solución del colorante. Las muestras de titania mesoporosa degradaron aproximadamente 65-82% del MR, mientras que la muestra de titania convencional nanocrystalina degradó solo aproximadamente 52%.



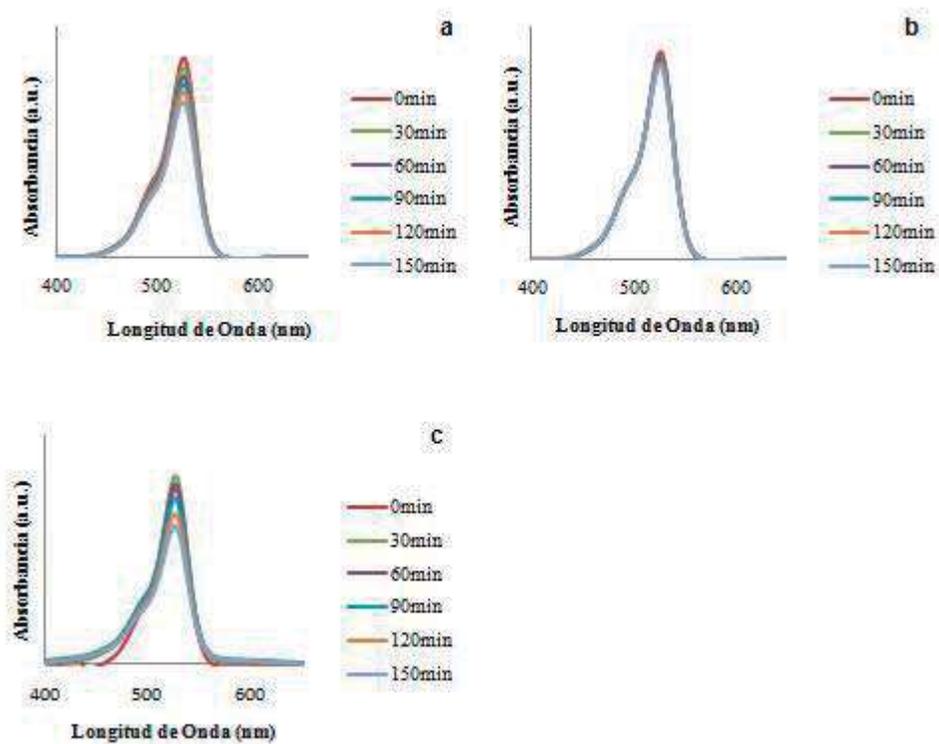
**Figura A2.7** Espectros de absorción UV-visible para el MR como función del tiempo de radiación sobre las muestras (a) Muestra 5P4, (b) Muestra 3C4 y (c) CNCA.

La constante de velocidad de degradación para el MR,  $k$ , para todas las muestras siguió una cinética de decaimiento de primer orden como se muestra en la figura S8. Los valores de  $k$  para las muestras mesoporosas fue de aproximadamente  $0.7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} - 1.1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , mientras que el valor de  $k$  para la titania convencional nanocrystalina fue de solo aproximadamente  $0.5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .



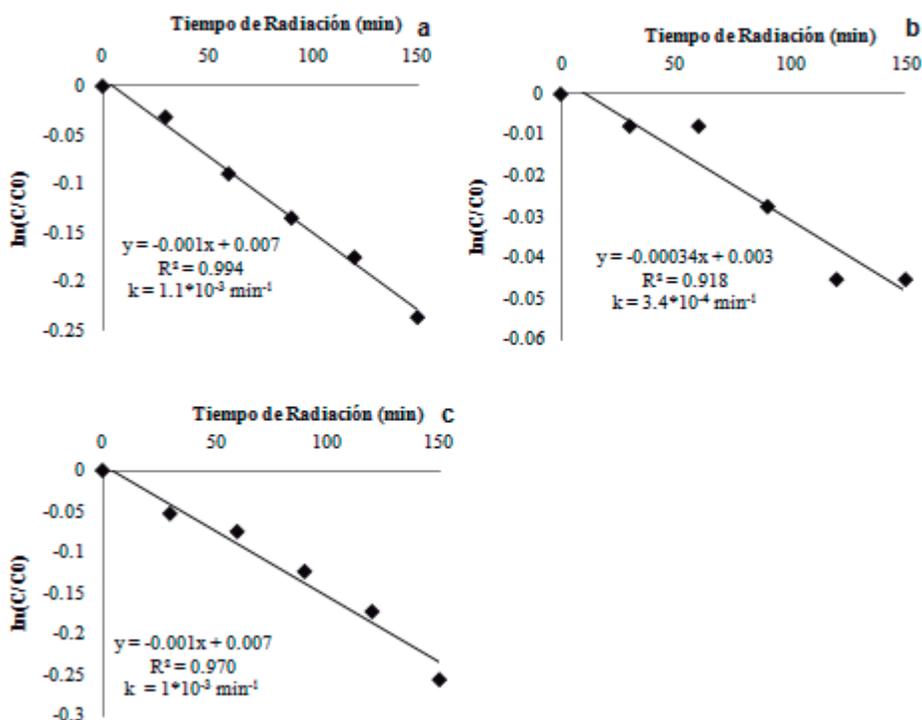
**Figura A2.8** Cinética de degradación del MR para las muestras (a) Muestra 5P4 (b) Muestra 3C4 y (c) CNCA.

La Figura A2.9 muestra el espectro de absorción UV-visible de la Rodamina 6G como una función del tiempo de radiación sobre las muestras sintetizadas de titania mesoporosa y la titania convencional nanocrystalina. Las muestras de titania mesoporosa sintetizada con P123 degradaron aproximadamente 21% de la Rodamina 6G, mientras que la muestra de titania convencional nanocrystalina degrado aproximadamente 22%.



**Figura A2.9** Espectros de absorción UV-visible para la Rodamina 6G como función del tiempo de radiación sobre las muestras (a) Muestra 5P4, (b) Muestra 3C4 y (c) CNCA.

La constante de velocidad de degradación para la Rodamina 6G,  $k$ , para todas las muestras siguió una cinética de decaimiento de primer orden como se muestra en la figura S10. Los valores de  $k$  para las muestras mesoporosas fue de aproximadamente  $0.03 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  –  $0.11 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , mientras que el valor de  $k$  para la titania convencional nanocrystalina fue de solo aproximadamente  $0.1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .



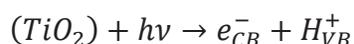
**Figura A2.10** Cinética de degradación de la Rodamina 6G para las muestras (a) Muestra 5P4 (b) Muestra 3C4 y (c) CNCA.

## ANEXO 3

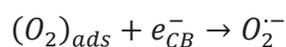
### Fotocatálisis heterogénea

Entre los nuevos métodos de oxidación o procesos de oxidación avanzados (AOP), la fotocatalisis heterogénea aparece como una tecnología destructiva emergente, dando lugar a la fotomineralización total de la mayoría de los contaminantes orgánicos, usualmente siguiendo el mecanismo propuesto:

1. Absorción de los fotones eficientes por la titania ( $h\nu \geq E_G = 3.2eV$ )



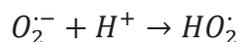
2. Ionosorción de oxígeno (primer paso en la reducción de oxígeno; el grado de oxidación del oxígeno pasa de 0 a -1/2)



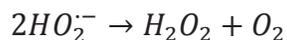
3. Neutralización de los grupos  $OH^-$  por los fotohuecos lo cual produce radicales  $OH^\cdot$

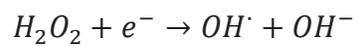
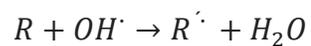
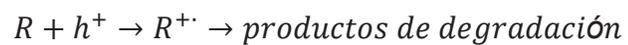


4. Neutralización de  $O_2^{\cdot-}$  por protones



5. Formación de peróxido de hidrógeno transitorio y dismutación de oxígeno



**6.** Descomposición de  $H_2O_2$  y segunda reducción del oxígeno**7.** Oxidación del reactante orgánico vía ataques sucesivos de radicales  $OH^\cdot$ **8.** Oxidación directa por reacción con los huecos

### Mecanismo de fotodegradación del Azul de Metilo

En la figura que se muestra a continuación se muestra el mecanismo de degradación del azul de metileno propuesto por A. Houas et al. [115] donde los productos de descomposición se reportan lógicamente de acuerdo a su peso molecular decreciente.

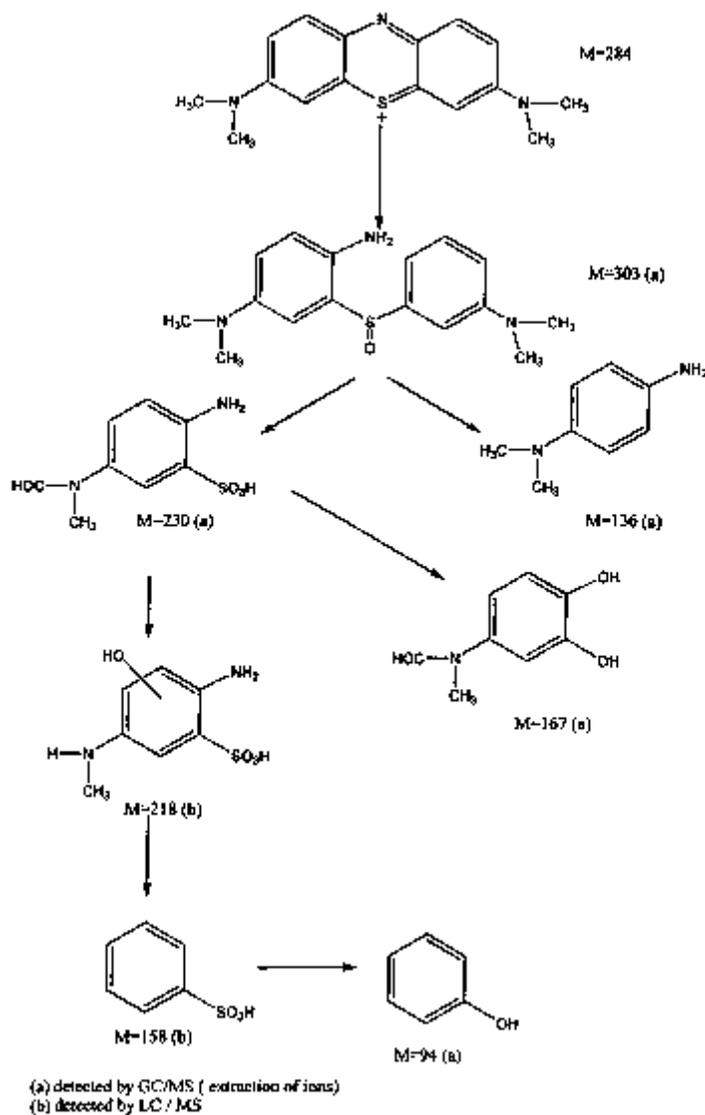
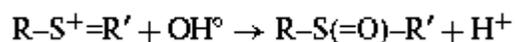
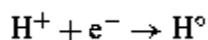


Figura A3.1 Mecanismo de degradación fotocatalítica del Azul de Metileno

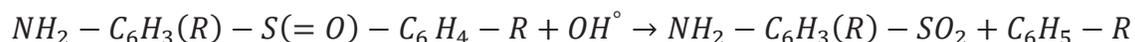
El paso inicial en la degradación de azul de metileno es atribuido a la división de los enlaces del grupo funcional C-S<sup>+</sup>=C atacado por los radicales OH<sup>•</sup>:



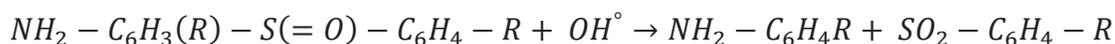
El ataque electrofilico del OH<sup>•</sup> involucra el doblete libre del heteroatomo S, haciendo que su estado de oxidación pase de -2 a 0. Sin embargo, el paso de C-S<sup>+</sup>=C a C-S(=O)-C requiere que la conjugación del doble enlace se conserve, lo cual induce a la apertura de anillo aromático central que contiene los dos heteroatomos S y N. La procedencia de los átomos de H necesarios para la formación de los enlaces C-H y N-H puede ser atribuida a la reducción de protones por los electrones fotogenerados.



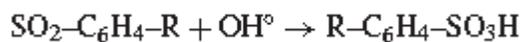
El grupo sulfóxido puede experimentar un segundo ataque por un radical OH<sup>•</sup> causando así la disociación definitiva de los dos anillos bencénicos



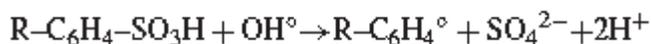
y/o



El grado de oxidación del sulfuro ha incrementado ahora de 0 a +5. Subsecuentemente, la sulfona puede ser atacada por un tercer radical OH<sup>•</sup> para dar ácido sulfónico.

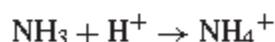
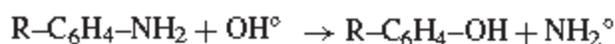


En este momento, el sulfuro ha alcanzado su estado de oxidación final, máximo y estable (+6) y la liberación final de iones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> puede ser atribuida a un cuarto ataque de OH<sup>•</sup>

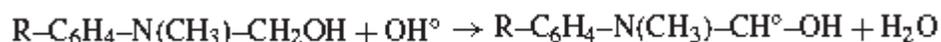
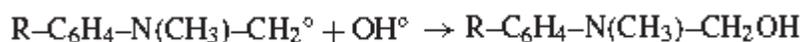


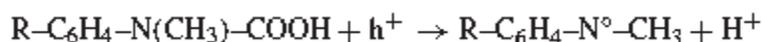
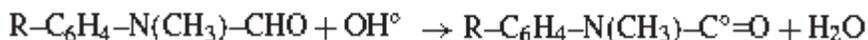
El radical  $R-C_6H_4\cdot$  puede reaccionar subsecuentemente ya sea con un radical  $OH\cdot$  dando un compuesto fenólico como se muestra en la Figura A3.1 o con un radical  $H\cdot$  generado por la reacción ya indicada con anterioridad.

En cuanto a la mineralización de los tres grupos nitrogenados presentes en la molécula de azul de metileno, se han examinado dos casos. Primero, el grupo amino central experimenta el rompimiento del doble enlace  $N=C$  inducido a su vez por el rompimiento del doble enlace del grupo  $-S^+=$  en la posición para en el anillo aromático central. La saturación de los dos enlaces amino es obtenida por los radicales  $H\cdot$  mencionados con anterioridad, dando lugar a una anilina substituida como se ve en la figura S4. El grupo amino puede ser sustituido por un radical  $OH\cdot$  formando el fenol correspondiente y liberando un radical  $NH_2\cdot$  el cual genera amoniaco y radicales amonio.



Los otros dos grupos simétricos dimetil-fenil-amino experimentan una degradación por oxidación progresiva de un grupo metil por el ataque de un radical  $OH\cdot$  produciendo un alcohol, después un aldehído (Figura S4), el cual es espontáneamente oxidado a ácido, el cual se descarboxila en  $CO_2$  por la reacción foto-Kolbe.

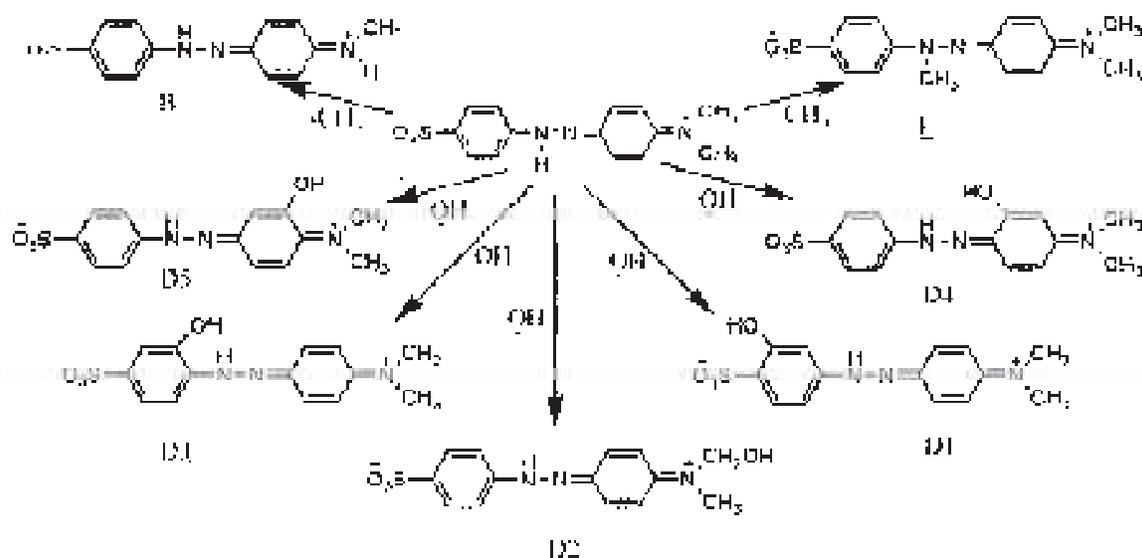




Subsecuentemente, el radical fenil-metil-amino es degradado, probablemente por ataques sucesivos de radicales  $\text{OH}^\circ$ . El anillo aromático experimentara hidroxilaciones produciendo compuestos fenolicos, la hidroxihidroquinona es el último compuesto aromático que puede detectarse antes de la apertura del anillo. El grupo amino puede formar iones amonio, los cuales son lentamente oxidados en nitrato o pueden ser directamente oxidados en hidroxilamina produciendo también nitrato.

### Mecanismo de fotodegradación del Naranja de Metilo

De acuerdo con el grupo de investigación de Ke Dai et al. [116] el mecanismo de fotodegradación del Naranja de Metilo involucra principalmente tres procesos intermedios: desmetilación, metilación e hidroxilación. Entre estos tres procesos la desmetilación es más favorable que la hidroxilación, pero la hidroxilación da lugar al mayor número de productos intermedios. El mecanismo propuesto a continuación fue propuesto considerando condiciones óptimas.



**Figura A3.2** Vías de fotodegradación propuestas para el Naranja de Metilo en una suspensión de m-TiO<sub>2</sub>.

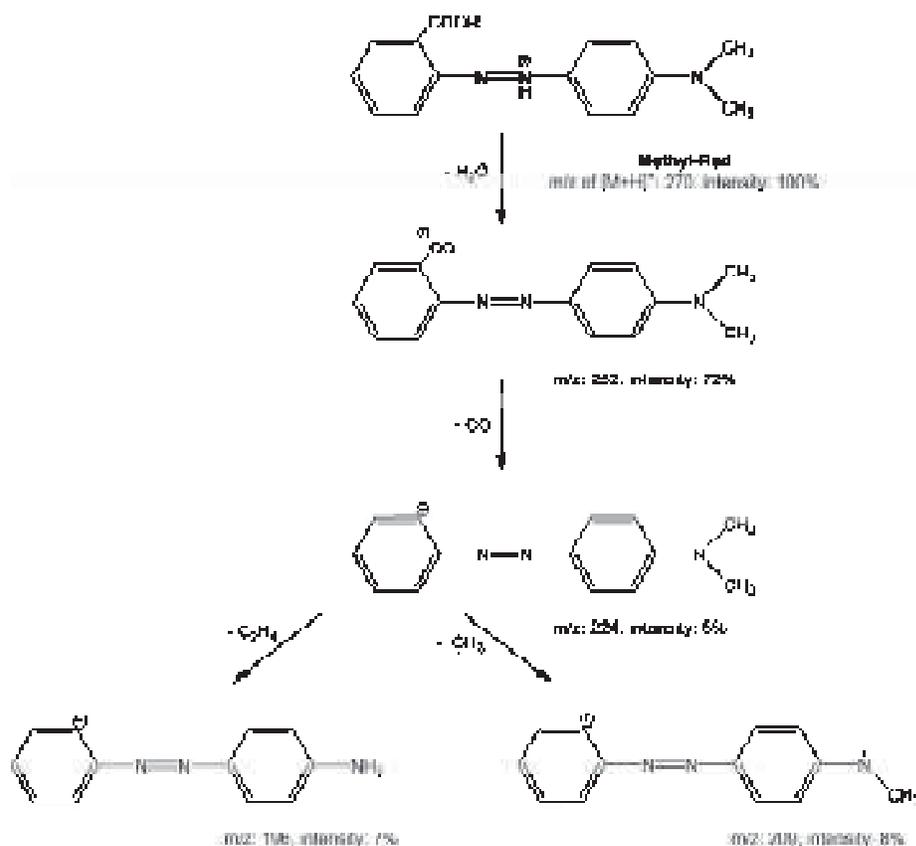
En el trabajo realizado por Ke Dai et al. se detectaron al menos nueve tipos de productos intermedios, algunos de ellos también fueron encontrados por otros investigadores (Augugliaro et al., 2002; Bianco-Prevot et al., 2004). El análisis de estos compuestos fue realizado mediante HPLC. La formación del compuesto B puede ser atribuida a la pérdida de un grupo metil del MO. Este grupo sugirió que el compuesto B es producido por una ruptura homolítica del enlace carbono-nitrógeno resultando en la sustitución del grupo metil por un átomo de hidrógeno (ver Figura A3.2). El compuesto E pudo ser originado por el MO mediante la adición de un grupo metil. Por lo tanto, se asumió que el compuesto E es originado

cuando el MO encuentra un radical metil, el cual es liberado por otra molécula de MO.

La formación de la serie de subproductos D puede ser explicada por el ataque de radicales hidroxilo a los anillos de benceno o grupos metil por reacciones de sustitución como se describe en la literatura (Augugliaro et al., 2002; Baiocchi et al., 2002; Bianco-Prevot et al., 2004). Las cinco formas isoméricas de productos de hidroxilación mostradas anteriormente tienen diferentes tiempos de retención correspondientes a cinco posiciones de sustitución del grupo OH, lo cual da lugar a la diferencia en su solubilidad, polaridad y simetría. Los cinco productos intermedios con las diferentes posiciones del grupo hidroxilo se muestran en la Figura S1. Es bien sabido que los radicales  $\cdot$ oxi, especialmente el radical hidroxilo, actúan como agentes activos para la descomposición de compuestos orgánicos (Sabljić y Peijnenburg, 2001). Existen al menos, dos mecanismos principales competitivos en el proceso de degradación del MO en presencia de una suspensión de m-TiO<sub>2</sub>: hidroxilación y desmetilación. La desmetilación del MO parece ocurrir previa al proceso de hidroxilación ya que solo se encontró un producto intermedio de la desmetilación, mientras que el mecanismo de hidroxilación resultó en la formación de un mayor número de intermedios. Considerando que los radicales hidroxilo prefieren atacar a los sitios ricos en electrones, una alta área superficial puede producir más radicales hidroxilo lo cual resulta en un mayor número de especies hidroxiladas como se propone en este mecanismo, indicando que la hidroxilación domina el proceso fotocatalítico. Por lo tanto, el mecanismo principal (hidroxilación) probablemente podría ser atribuido a las reacciones de fotodegradación que principalmente ocurren en la solución en lugar de ocurrir en la superficie del fotocatalizador (Inoue et al., 1977; Watanabe et al., 1977). Del análisis anterior, se puede asumir que los productos intermedios formados son inestables y fácilmente experimentan la apertura del anillo y la consecuente mineralización completa.

### Mecanismo de fotodegradación del Rojo de Metilo

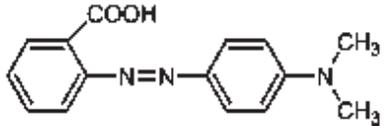
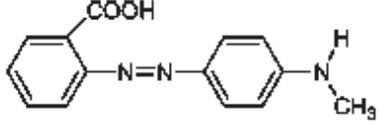
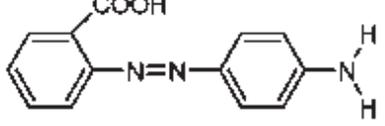
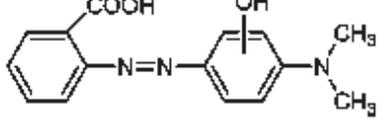
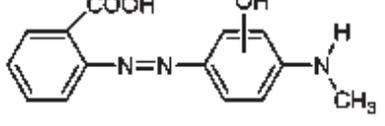
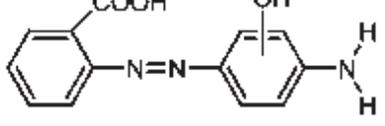
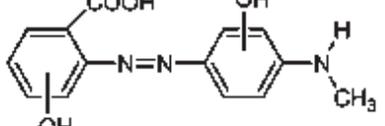
Según G. Mascolo et al. [117] el posible mecanismo de fragmentación del rojo de metileno es el que se muestra a continuación:



**Figura A3.3** Mecanismo de fragmentación propuesto para el rojo de metilo mediante análisis LC/MS.

Los datos experimentales obtenidos por este grupo de investigación son consistentes con la ocurrencia de dos diferentes mecanismos de degradación del MR. El primer mecanismo es debido a la generación de O<sub>2</sub><sup>-</sup> por reducción de O<sub>2</sub> por fotoelectrones libres en la banda de conducción del catalizador y a la formación de radicales hidroxilo originados ya sea por la oxidación de OH<sup>-</sup> o H<sub>2</sub>O por los huecos fotogenerados. Esto da lugar a la oxidación del grupo metilo y a la formación del subproducto 1. Esta ruta también puede ser seguida, consecutivamente, por la oxidación de un segundo grupo metilo dando lugar a la formación del subproducto 2. El segundo mecanismo está solo basado en la formación de radicales hidroxilo que, en cambio, pueden reaccionar con el

colorante por adición a los anillos aromáticos produciendo el subproducto hidroxilado 3. Los dos mecanismos pueden ser independientes, esto se prueba con la presencia de los subproductos 4 y 5. Además, la adición de radicales hidroxilo puede ocurrir consecutivamente conduciendo a la formación del subproducto poli-hidroxilado 6. También es importante notar que la sustitución OH probablemente ocurre en el anillo bencénico que lleva el grupo dimetil-amino, ya que es capaz de estabilizar al radical hidroxi-benceno intermedio, a diferencia del otro anillo bencénico que lleva el electrón atrayente en la mitad donde se encuentra el COOH. Además, para algunos subproductos se identificaron dos isómeros como era de esperarse tomando en cuenta el modo no selectivo de las reacciones del radical hidroxilo. Los análisis obtenidos en este trabajo son consistentes con la apertura de los anillos aromáticos del colorante y con la ruptura de los enlaces –azo, debido al ataque consecutivo del radical  $\cdot\text{OH}$ , que finalmente da lugar a la formación a compuestos de bajo peso molecular (ácidos orgánicos). Tales subproductos finales se espera que sean polares y que exhiban poca afinidad por el  $\text{TiO}_2$ , el comportamiento posterior no es un problema real ya que no son compuestos tóxicos.

By-product	Chemical structure	Molecular weight	Retention time (min)
Methyl Red		269	7.2
1		255	6.2
2		241	4.6
3,3' (2 isomers)		285	6.6, 7
4,4' (2 isomers)		271	5.4, 6.1
5		257	3.6
6		287	6.4

**Tabla A3.1** Estructuras químicas, peso molecular y tiempo de retención de los subproductos identificados durante la degradación fotocatalítica del Rojo de Metilo.

### Mecanismo de fotodegradación de la Rodamina 6G

A continuación se muestra el mecanismo de fotodegradación catalítica de la Rodamina 6G propuesto por HE Zhong et al. [118] así como los principales productos de degradación fotocatalítica detectados por este grupo de investigación.

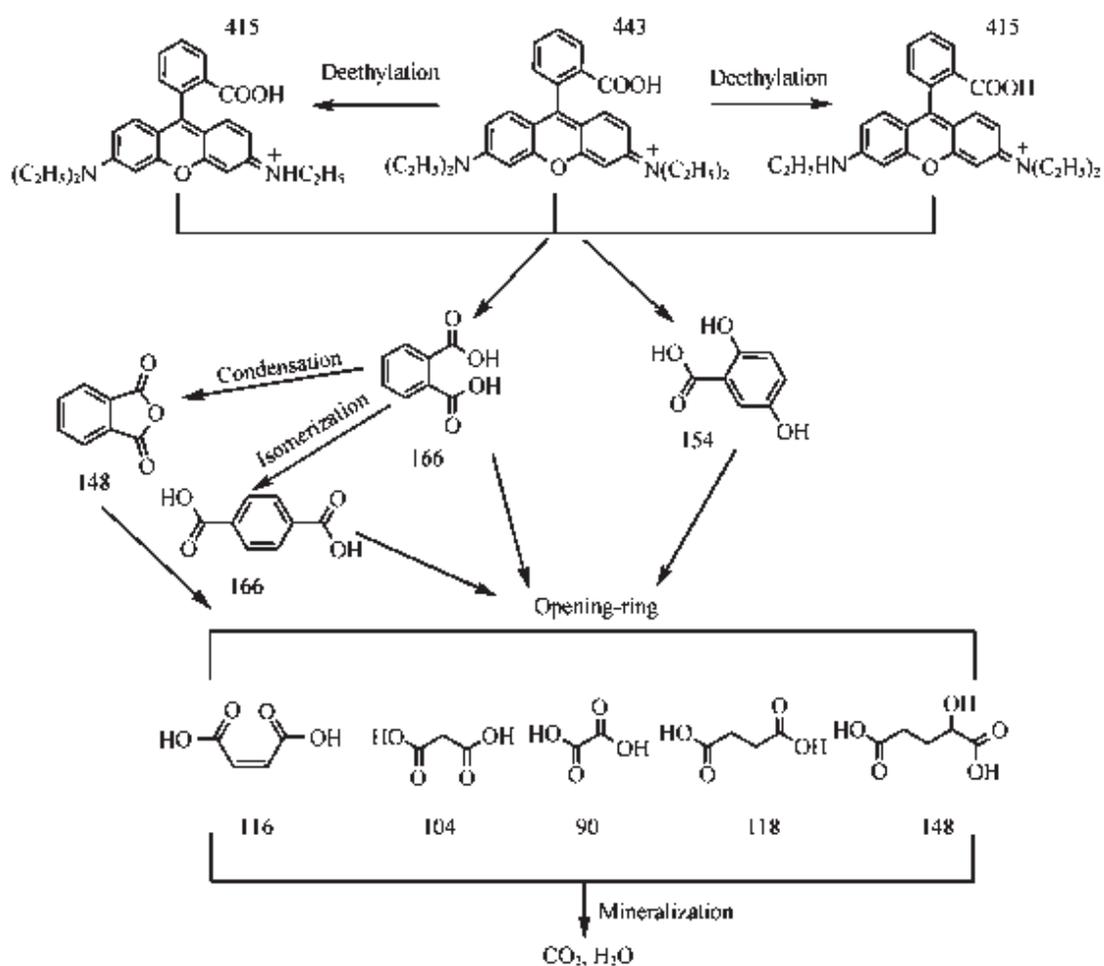


Figura A3.4 Mecanismo de degradación fotocatalítica de la rodamina 6G.

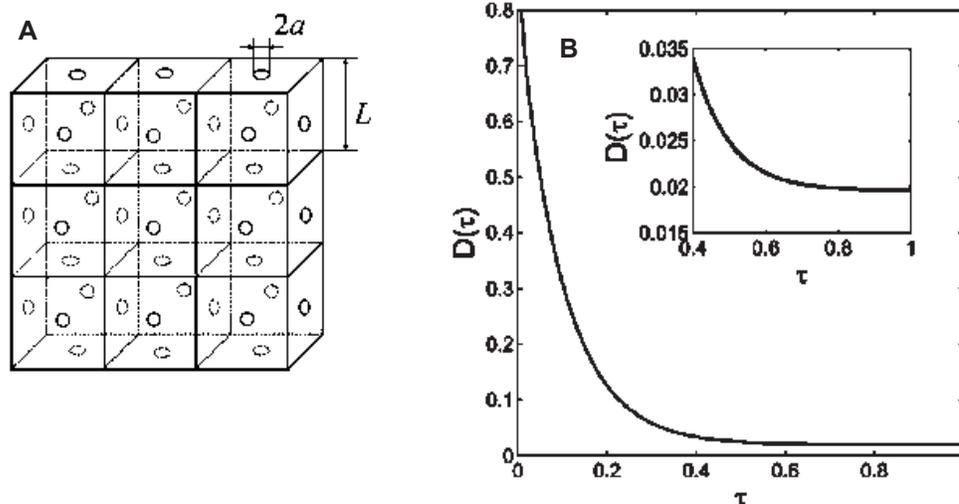
**Tabla A3.2** Principales productos de degradación fotocatalítica de la rodamina 6G detectados por GC/MS.

Retention time (min)	Identified intermediate
6.737	Oxalic acid
7.106	Malonic acid
9.720	Succinic acid
9.812	3-Nitrobenzoic acid
9.862	Phthalic anhydride
10.024	Maleic acid
10.544	2-Hydroxypentanedioic acid
11.454	Adipic acid
12.915	Phthalic acid
13.686	Terephthalic acid
14.480	2,5-Dihydroxybenzoic acid

## ANEXO 4

## Difusividades

En el trabajo realizado por Olga K. Dunko et al. [119] se derivó una solución aproximada para la transformada de Laplace dependiente del tiempo del coeficiente de difusión,  $D(t)$ , de una molécula difundiendo en un material poroso periódico. En este modelo, el material es representado por una red cúbica simple con cavidades cúbicas idénticas llenas con solvente y conectadas por pequeñas aperturas circulares es decir, reflejando las cavidades de las paredes, cuyo espesor puede despreciarse (Figura A4.1). La solución describe la disminución de  $D(t)$  de su valor inicial,  $D(0)$ , donde  $D$  es la difusión constante en el solvente libre, a su valor asintótico,  $D(\infty) = D_{\text{eff}}$ , el cual es mucho menor que  $D$ . Además se sugirió una simple fórmula heurística para el cuadrado medio del desplazamiento de la molécula que se difunde. Los resultados teóricamente predichos resultan de acuerdo con los datos obtenidos con simulaciones dinámicas Brownianas.



**Figura A4.1** A) Fragmento del modelo de un material poroso periódico formado por una red cúbica simple con cavidades cúbicas en contacto. Las paredes de la cavidad se asume que son infinitamente delgadas. El radio,  $a$ , de la cavidad que conecta las aperturas se asume que es mucho menor que las longitudes de la red,  $L$ ,  $a$ ,  $L$ . B) Comportamiento de  $D(t)$  como función del tiempo adimensional.

En la Tabla A4.1 [120] se dan los órdenes de magnitud de las difusividades de gases, líquidos [121] y sólidos, y la forma en que varían con la temperatura y la presión. Cabe señalar que las difusividades de Knudsen, líquida y sólida son independientes de la presión total.

**Tabla A4.1** Órdenes de magnitud de las difusividades de gases, líquidos y sólidos.

Fase	Orden de Magnitud		Dependencia con la Temperatura y la Presión <sup>a</sup>
	cm <sup>2</sup> /s	m <sup>2</sup> /s	
<b>Gas</b>			
<b>Bulk</b>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-5</sup>	$D_{AB}(T_2, P_2) = D_{AB}(T_1, P_1) \frac{P_1}{P_2} \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{1.75}$
<b>Knudsen</b>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-6</sup>	$D_A(T_2) = D_A(T_1) \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{1/2}$
<b>Líquido</b>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-9</sup>	$D_{AB}(T_2) = D_{AB}(T_1) \frac{\mu_1}{\mu_2} \left(\frac{T_2}{T_1}\right)$
<b>Sólido</b>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-13</sup>	$D_{AB}(T_2) = D_{AB}(T_1) \exp\left[\frac{E_D}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)\right]$

<sup>a</sup>  $\mu_1, \mu_2$ , viscosidades de los líquidos a temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ , respectivamente;  $E_D$ , energía de activación de la difusión.

Debido a que nos encontramos en un régimen de difusión configuracional es importante también tener en cuenta la Figura A4.2 [122] donde se muestra el orden de magnitud para este tipo de difusión.

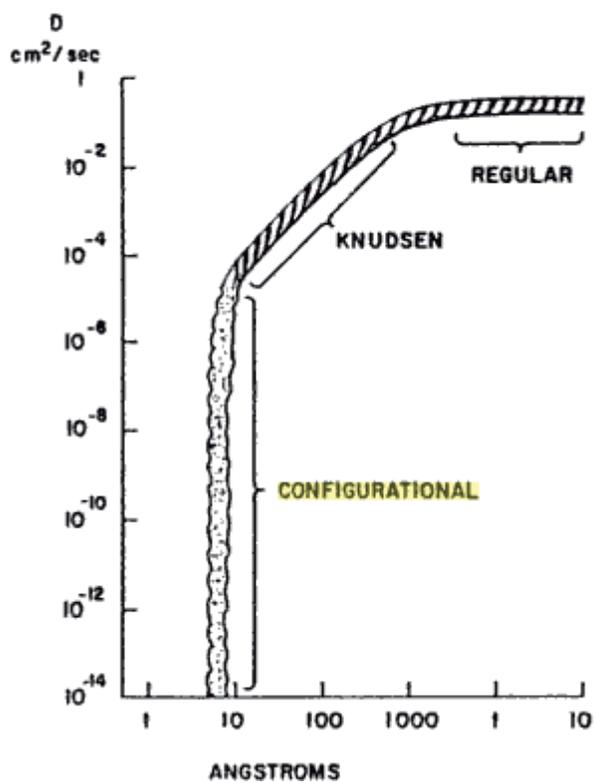


Figura A4.2 Difusión Configuracional [122].