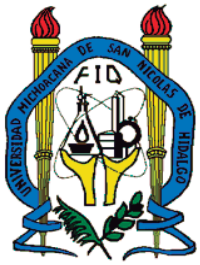


UNIVERSIDA MICHOACANA DE SAN

NICOLAS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

SINTESIS DE ÓXIDOS MIXTOS SiO_2-TiO_2 PARA APLICACIONES FOTOCATALITICAS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Ingeniero Químico

PRESENTA.

Linda Valdez Maya

ASESOR.

Dr. Jaime Espino Valencia

CO-ASESOR

M.C. Mercedes Gabriela Téllez Arias

Morelia Michoacán, Enero del 2010

DEDICATORIA

A mis queridos padres **Javier Valdez Carrillo y Leonor Maya Velázquez**, son las personas que siempre han estado conmigo en las buenas y en las malas, cuando me he caído ellos han estado para levantarme, me apoyan en todas y cada una de decisiones que he tomado durante mis diferentes etapas; estudiantiles, personales y profesionales. Cuando cometo errores o realizando algo mal, lo comentan pero no juzgándome sino me indican en donde está el problema para corregirlos. He logrado tantas cosas y las que hare son parte por ellos, ya que dicen: nunca te detengas, habrán ocasiones que tendrás que hacer una pausa pero no dejar mis sueños. Gracias por su amor y apoyo.

Mis hermanos **Javier y Oscar**, quienes también han estado a mi lado, además de darme apoyo también me dan consejos. Sé que ellos siempre estarán conmigo durante toda mi vida, en mis triunfos y fracasos como hasta ahora lo han hecho.

Agradezco a Dios por darme esta familia, la cual se que pase lo que pase siempre estarán conmigo.

Logre una etapa más en mi vida y sin ellos me hubiera sido más difícil.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis padres Javier Valdez y Leonor Maya por todo su apoyo y amor que me han dado a lo largo de todo mi camino. A mis hermanos Javier y Oscar quienes siempre han estado a mi lado compartiendo alegrías y tristeza y por todo su cariño.

Dr. Alberto Bucio y Familia, por brindar todo su apoyo y cariño durante todas y cada una de mis etapas y no solo estudiantilmente hablando sino personal. Gracias.

A todos y cada uno de los profesores que compartieron parte de sus conocimientos en las aulas durante 5 largos años, dichos conocimientos me servirán para defenderme en la vida profesional, además de que me brindaron su amistad y apoyo.

Al área administrativa que cuando requería hacer algún tramite, ellos estaban ahí con la mejor disposición.

A mis compañeros por darme su amistad durante esta etapa de mi vida, con los cuales compartimos tareas, trabajos, presiones, viajes de prácticas, congreso, paseos, en fin, toda una vida, ya que se dice fácil 5 años pero no es así.

Dr. Jaime Espino Valencia, por apoyarme en la realización de mi tesis, que es la etapa final pero una de las más importantes para ahora si decir, que soy Ingeniera Química, la cual es solo el principio de lo que deseo hacer. Gracias por todo.

M.C. Mercedes Gabriela Téllez Arias, quien también me brindo su apoyo en la realización de mi tesis, y gracias por brindarme su amistad.

Índice General

I. INTRODUCCION **1**

OBJETIVOS 2

- ❖ General
- ❖ Específicos.

II. MARCO TEORICO **3**

II.1. Catálisis 3

II.2. Características de catalizadores 4

II.3. Mecanismo de las reacciones catalítica 4

II.4. Adsorción 5

II.5. Cinética de adsorción 8

II.6. Isotermas de Adsorción 8

II.6.1 Isoterma de Tipo I 8

II.6.2. Isoterma de Tipo II 9

II.6.3. Isoterma Tipo III 10

II.6.4. Isoterma del Tipo IV 10

II.6.5. Isoterma del Tipo V 10

II.7. Tratamiento de Langmuir para Adsorción 11

II.8. Catalizadores 13

II.8.1. Pasos para la impregnación de un catalizador sobre un soporte 14

II.8.2. Desactivación de los catalizadores (envenenamiento) 14

II.9. Dióxido de Titanio 16

II.10. Dióxido de Silicio 18

II.11. Metodo Sol-Gel 20

II.11.1. Óxidos mixtos a base de TiO_2-SiO_2 21

III.DESARROLLO EXPERIMENTAL **22**

III.I. Equipo y Reactivos Utilizados 25

IV.ANÀLISIS Y DISCUSIÒN DE RESULTADOS **26**
IV.1 Difracción de Rayos X 26
IV.2. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno 27
IV.3. Área superficial específica BET y distribución de tamaño de poro 29
IV.4. Espectroscopia de Infrarrojo 31
IV.5. Degradación de Azul de Metileno 33

V. CONCLUSIONES **36**

VI. GLOSARIO **38**

VII.BIBLIOGRAFIA **40**

VIII. APENDICE **45**
VIII.1. Difracción de Rayos X (DRX) 45
VIII.2. Determinación de Área Superficial 45
VIII.3 Distribución del volumen de poros 47
VIII.3.1. Método de desorción de nitrógeno 47
VIII.4. BHJ (Método Barret-Joyner-régimen Halenda) 49
VIII.5. Espectroscopia Infrarroja (IR) 49

Índice de Figuras

Figura II.1. Pasos involucrados en una reacción de superficie 5

Figura II.2. Representación esquemática de los seis tipos de isotermas de adsorción 11

Figura III.1. Diagrama de bloques, preparación de los materiales 23

Figura III.2. Síntesis de los materiales 24

Figura. IV.1. Difracción de RX para las muestras sintetizadas 27

Figura IV.2. Isoterma de adsorción.-desorción de Nitrógeno para los materiales TiO_2-SiO_2 28

Figura IV.3. Distribución de tamaño de poro de los materiales sintetizados, a) Adsorción y b) Desorción 31

Figura IV.4. (a). Modos ópticos transversales de SiO_2 en TiO_2; (b) Espectro de absorción infrarrojo para muestra de SiO_2 en TiO_2 33

Figura IV.5. Espectros de los catalizadores, (a) Degaussa 25; (b) Sin catalizador; (c) 100Ti; (d) 100Si, (e) 80Si-20Ti (f) 60Si-40Ti; (g) 40Si-60Ti; (h) 20Si-80Ti 34

Figura IV.6. Comportamiento de degradación del azul de metileno a diferentes tiempos de reacción 35

Figura IV.7. Porcentaje de degradación de azul de metileno de los materiales sinterizados a 25 minutos de reacción 35

Índice de Tablas

Tabla II.1. Adsorción física y química 7

Tabla II.2. Venenos para diversos catalizadores 16

Tabla III.1. Reactivos empleados en la síntesis de los materiales 22

Tabla III.2. Cantidades de etóxido y TEOS para la síntesis de los materiales 22

Tabla IV.1. Resultados obtenidos del BET y diámetro de poro promedio 29

RESUMEN

SINTESIS DE ÓXIDOS MIXTOS SiO_2-TiO_2 PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS

En la actualidad la Industria Química, juega un papel importante en el desarrollo económico de cualquier País, por el efecto multiplicador que produce en el empleo y el ingreso, lo que se traduce en beneficios para cualquier economía.

En México, forma parte de esta columna vertebral, ya que contempla un buen número de trabajadores, desde la micro hasta la grande empresa. Además, en dicha Industria, encontramos que los catalizadores juegan un papel importante en las reacciones químicas, puesto que permiten minimizar los costos, aceleran las reacciones, sin sufrir alguna modificación y también proporcionan la gran ventaja de que el grado de conversión de la reacción, es mayor, en un menor tiempo de residencia.

En el presente trabajo se realizó la síntesis de compuestos mixtos SiO_2-TiO_2 para aplicación en pruebas fotocataliticas, para lo cual se prepararon seis materiales a diferentes porcentajes en peso mediante el método Sol-Gel a partir de Etóxido de Titanio IV y Tetraetilortosilicato como precursores.

Los materiales obtenidos de la síntesis fueron calcinados en un horno tubular bajo atmosfera de aire a 500 °C durante seis horas con perfil de temperatura de 5.5 °C/min, posteriormente fueron caracterizados por Difracción de rayos X, área BET, distribución de tamaño de poro e isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, Espectroscopia Infrarroja y medición de fotoactividad en la reacción de azul de metileno donde se observo que ocurría el proceso de fotolisis.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF SiO_2-TiO_2 MIXED OXIDES FOR APPLICATIONS PHOTOCATALYTIC

Currently the Chemical Industry plays an important role in the economic development of any country, through the multiplier effect it has on employment and income, which translates into benefits for any economy.

In Mexico, is part of the spine, in that it covers a number of workers from the micro to the great enterprise. Moreover, in this industry, we found that the catalysts play an important role in chemical reactions, since it helps to minimize costs, accelerate reactions, without modification and also provide the great advantage that the degree of conversion of the reaction is greater in a shorter time of residence.

In this paper, the synthesis of mixed SiO_2-TiO_2 composite for use in photocatalytic tests, for which preparation of six materials at different weight percentages using the sol-gel method from titanium ethoxide and tetraethylorthosilicate as precursors IV.

The materials obtained from the synthesis were calcined in a tube furnace under air atmosphere at 500 ° C for six hours with the temperature profile of 5.5 ° C / min, then were characterized by X-ray diffraction, BET area, pore size distribution and adsorption-desorption isotherms of nitrogen, infrared spectroscopy and measurement of photoactivity in the reaction of methylene blue where it was observed that the process of photolysis occurred.

I. INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de la sociedad en retirar contaminantes de aguas de diverso origen, así como a las regulaciones cada vez más estricta, ha impulsado en la última década el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación como los procesos o técnicas avanzadas en oxidación (TAO´s o PAO's). Los TAO's se basa en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en estructura química de los contaminantes. Un ejemplo de esta técnica, es la fotocatálisis heterogénea. La cual es un proceso que se basa en el uso de un sólido semiconductor (normalmente de banda de energía prohibida ancha) que es capaz de absorber directa o indirectamente energía radiante (visible, UV) igual o superior a su banda de energía prohibida.

La fotocatálisis heterogénea, puede permitir la reducción de contaminantes en aguas residuales hasta la total mineralización de los compuestos de CO_2 y H_2O o bien hasta valores mínimos donde otros métodos podrían fallar.

Uno de los óxidos que cumple con las características anteriores es el TiO_2 en su forma polimórfica de anatasa, dopada con distintos elementos. Debido a la alta actividad fotocatalítica aunada a bajo costo del material y a su nula toxicidad, han convertido al TiO_2 en el fotocatalizador por excelencia. No obstante, el TiO_2 presenta el inconveniente de ser activada en la región UV del espectro, misma que constituye tan solo el 4% del espectro solar, limitando así su aplicación.

Por tal motivo, en la búsqueda de nuevos materiales fotodegradadores de interés tecnológico, se pretende relacionar el elemento dopante que en nuestro caso es el SiO_2 con las propiedades de TiO_2, formando sistemas mixtos de sus óxidos, a partir de la síntesis Sol-Gel.

OBJETIVOS

General

Sintetizar óxidos mixtos de Ti-Si mediante el método sol-gel a partir de precursores orgánicos a diferentes relaciones en peso de TiO_2 y SiO_2, así como analizar su efecto en las propiedades estructurales y catalíticas de los materiales.

Específicos

- Estudiar el efecto que provoca la variación en peso de TiO_2 en SiO_2 en la síntesis de los óxidos mediante el método sol-gel a diferentes relaciones de Titanio
- Analizar las propiedades de textura y estructurales mediante métodos característicos como Difracción de rayos X (DRX), área superficial específica por Método Brunauer-Emmett-Teller (BET), distribución de tamaño de poro.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los sólidos obtenidos en la reacción de degradación de azul de metileno.

II. MARCO TEÓRICO

II.1. Catálisis

La catálisis es el proceso a través del cual se incrementa la velocidad de una reacción química.

La catálisis se clasifica en función de la naturaleza química del medio de la reacción. A partir del número de fases presentes y de la química implicada

- *Catálisis homogénea*; todas las especies cinéticamente activas, comprendiendo el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. Se considera también en esta rama el caso en que uno de los reactivos es un gas y que los otros, con el catalizador pertenecen a una misma fase líquida. Debido a la solubilidad del gas la transformación se produce en todo el líquido y no en la interface gas-líquido. En este tipo de catálisis las velocidades son generalmente elevadas, los venenos inofensivos y la posibilidad de estudio de mecanismos de reacción fácil.

- *Catálisis heterogénea;* se produce si el catalizador se encuentra en una fase diferente a la de los reactivos.

- *Catálisis enzimática*; es una disciplina de la enzimología que estudia los mecanismos de catálisis por los cuales las proteínas o ácidos nucleicos con actividad enzimática pueden favorecer la reacción de ciertos sustratos y su conversión en productos. [1]

II.2. Características de catalizadores

1. Un catalizador acelera la reacción al proporcionar otros posibles mecanismos para la formación de productos siendo la energía de activación de cada etapa catalítica, inferior a la de la reacción homogénea (no catalítica).
2. En el ciclo de la reacción, los centros de catálisis activos se combinan con al menos un reactante y quedan libres al aparecer el producto. El centro liberado se puede recombinar con otro reactante para producir otro ciclo, y así sucesivamente.
3. Se requieren cantidades de centros catalíticos comparativamente pequeños para formar grandes cantidades del producto.
4. La conversión de equilibrio no es alterada por la catálisis. Cualquier catalizador que acelere la reacción directa en un sistema en equilibrio también cataliza la reacción inversa.
5. El catalizador puede afectar radicalmente la selectividad. [2]

II.3. Mecanismo de las reacciones catalíticas

Cualquier reacción que tome lugar en una superficie comprende 5 pasos Consecutivos (Figura II.1)

a) Difusión de reactivos a la superficie
b) Adsorción de los reactivos
c) Reacción en la superficie
d) Desorción de los productos
e) Difusión de productos hacia la fase fluida

Usualmente los pasos a y e son rápidos por lo tanto cualquiera de los pasos b, c o d puede ser el paso limitante (el más lento) en cualquier reacción heterogénea. Langmuir [7] asumió que el paso 3, la reacción en superficie es el paso lento del proceso, por lo que no es de extrañar que se utilice la isoterma de Langmuir para estimar la concentración de especies adsorbidas. [3].

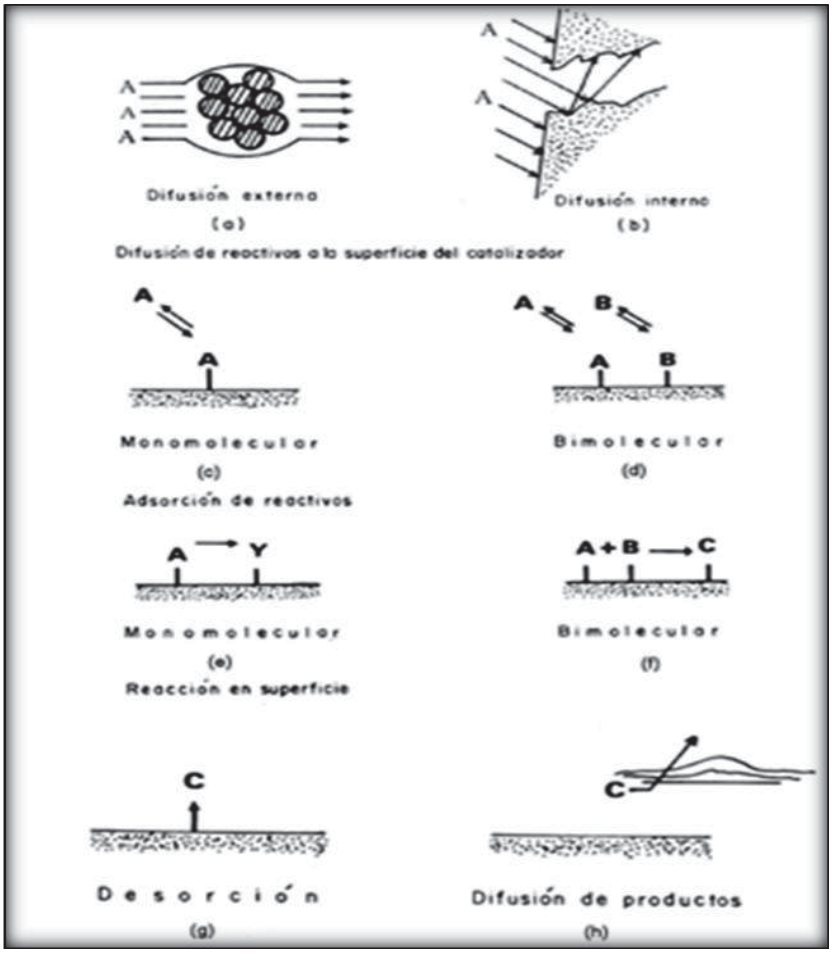


Figura II.1. Pasos involucrados en una reacción de superficie

II.4. Adsorción

Se llama adsorción al fenómeno de acumulación de partículas sobre una superficie. La sustancia que se adsorbe es el adsorbato y el material sobre el cual lo hace es el adsorbente. El proceso inverso de la adsorción es la desorción.

La adsorción es el proceso mediante el cual un sólido poroso (a nivel microscópico) es capaz de retener partículas de gas en su superficie tras entrar en contacto con éste.

El adsorbente dispone de nanoporos, lo que se conoce como centros activos, en los que las fuerzas de enlace entre los átomos no están saturadas. Estos centros activos admiten que se instalen moléculas de naturaleza distinta a la suya, procedentes de

un gas en contacto con su superficie. La adsorción es un proceso exotérmico y se produce por tanto de manera espontánea si el adsorbente no se encuentra saturado.

La adsorción se da en dos procesos:

a) Adsorción Física o fisisorción
b) Adsorción química o Quimisorción

a) ***Adsorción Física***; similar a la condensación. Este proceso es exotérmico y el calor de adsorción es relativamente pequeño del orden 1 a 15 Kcal/g mol. Las fuerzas de atracción entre las moléculas del gas y la superficie sólida son débiles. Estas fuerzas son de Van de Waals, las cuales consisten en interacciones entre un dipolo permanente y un dipolo inducido, y/o entre átomos y moléculas neutras. La cantidad de gas que se adsorbe físicamente disminuye rápidamente al aumentar la temperatura, y por arriba de la temperatura crítica solo se adsorbe físicamente cantidades muy pequeñas de sustancias.
Los estudios de adsorción física son útiles para la determinación de las propiedades de los catalizadores sólidos. Las propiedades de *área superficial y distribución de tamaño de poros de los catalizadores porosos*, pueden evaluarse en base a mediciones de adsorción física.

b) Quimisorción; este tipo de adsorción afecta la velocidad de reacción química. Aquí los átomos o moléculas adsorbidas se sujetan a la superficie por fuerzas de valencia del mismo tipo que las que ocurren entre átomos unidos en las moléculas. El resultado es que la estructura electrónica de la molécula quimisorbida se perturba de forma importante, y se vuelve en extremo reactiva.
La quimisorción explica el efecto catalítico de las superficies sólidas, en dos formas:

I) La activada
II) La no Activada

I) Quimisorción Activada; significa que la velocidad varía con la temperatura de acuerdo con una energía de activación finita en la ecuación de Arrhenius.
II) Quimisorción no Activada; en algunos sistemas, la quimisorción se verifica con gran rapidez lo que sugiere una energía de activación cercana a cero. [4].

En la tabla II.1 se resumen la diferencia de adsorción física y quimisorcion. [2].

Tabla II.1. Adsorción física y química

Parámetro	**Fisisorción**	**Adsorción Química**
Adsorbente	Todos son sólidos	Algunos son sólidos
Adsorbato	Todos son gases por debajo de la temperatura crítica	Algunos son gases químicamente reactivos
Intervalo de temperatura	Temperaturas bajas	Generalmente temperaturas altas
Calor de adsorción	Bajo ($\approx \Delta H_{cond}$)	Alto, del orden de los calores de reacción
Velocidad (energía de activación)	Muy rápida, baja Energía (E)	No activada, baja E, activada, alta energía (E)
Rango de acción	Es posible con capas múltiples	Capas monomoleculares
Reversibilidad	Altamente reversible	Generalmente irreversible
Importancia	Para la determinación del área superficial y el tamaño de poro	Para la determinación de área de centros activos y la evaluación de la cinética de las reacciones superficiales

II.5. Cinética de adsorción

La velocidad de adsorción de una molécula sobre una superficie tiene la misma forma que cualquier proceso químico o cinética de una reacción elemental:

$$V_{ads} = k\, C^{x}$$

Donde x es el orden cinético, k la constante de velocidad y C la concentración de gas. La misma ecuación puede escribirse en función de la presión del gas, de tal manera que puede escribirse como:

$$\mathbf{V_{ads} = k'P^{x}}$$

Si la constante k se expresa por la ecuación de Arrhenius, queda:

$$\mathbf{V_{ads} = AC^{x} \exp(-E_a/RT)}$$

Donde E_a es la energía de activación para la adsorción, y A, el factor pre-exponencial.

No obstante, hay que tener en cuenta que si la adsorción es la etapa lenta del proceso no se obtendrán buenos resultados en la catálisis.

La reacción química suele ser la etapa determinante de la velocidad. También hay que considerar la desorción, ya que si es un paso lento se acumulará producto en la superficie del catalizador y la reacción no progresará. [5]

II.6. Isotermas de Adsorción

Existen diferentes tipos de isotermas de adsorción para evaluar el comportamiento de los sólidos, los cuales se describen a continuación, así como las isotermas se muestra en la figura II.2. [6]

II.6.1 Isoterma de Tipo I

El adsorbato cubre al adsorbente, el cual tiene una superficie uniforme, hasta que se forma una monocapa y entonces el proceso se detiene. La gran mayoría de los procesos de quimisorción muestran este tipo de isoterma.

Este tipo de isoterma se ajusta al isoterma descrito por Langmuir [7] enunciada en la siguiente ecuación:

$$\theta = \frac{kPA}{(1-kPA)} \qquad (1)$$

Esta ecuación se basa en las siguientes suposiciones:

- Todos los sitios de adsorción son equivalentes.
- La adsorción no depende del recubrimiento.
- Se alcanza el equilibrio descrito por la siguiente ecuación:

$$A_{(g)} + M_{(surf)} <===> AM \qquad (2)$$

Donde la adsorción procede con una constante de velocidad k_a y la desorción procede con una constante de velocidad k_d.

La isoterma de Langmuir se usa mucho en casos de quimisorción o de adsorción de gases en sólidos no porosos. Esto no significa que haga un buen trabajo en los casos de quimisorción. En un gran número de casos es necesario utilizar isotermas "de Langmuir" modificadas, tales como las propuestas por Freundlich o por Temkin.

II.6.2. Isoterma de Tipo II

El adsorbato cubre al adsorbente hasta que se forma una monocapa y el proceso continúa con adsorción en multicapas. Es un perfil frecuente en procesos de adsorción física en los cuales las interacciones son poco específicas. Para que se produzca este tipo de comportamiento es necesario que la afinidad del adsorbato por el adsorbente sea algo mayor que la afinidad del adsorbato por sí mismo.

Este tipo de isoterma se puede ajustar a la ecuación llamada *BET*, desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller. La forma de la ecuación es como sigue:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_o} \qquad (I)$$

Donde:

P_o= es la presión de vapor de saturación

V_m= es la capacidad de monocapa

C= aproximadamente igual a exp $[-(\Delta H_{ads} - \Delta H_{líq})/RT]$ (II)

La isoterma BET es una extensión del argumento de Langmuir:

- La primera capa obedece a un calor de adsorción ΔH_{ads}
- Las capas posteriores a la primera tienen un calor de adsorción igual al calor de licuefacción, ΔH_{liq}

La ecuación BET reproduce bastante bien capas adsorbidas físicamente.

II.6.3. Isoterma Tipo III

El adsorbato tiene aproximadamente la misma afinidad por el adsorbente y por sí mismo, o es ligeramente más afín a sí mismo que al adsorbente, por lo cual es una vez que se ha adsorbido una molécula ésta actúa también como sitio libre para que otra molécula se adsorba. Esto conduce a un recubrimiento desigual, con partes limpias, partes cubiertas con monocapa y partes cubiertas con multicapa.

II.6.4. Isoterma del Tipo IV

En este caso el comportamiento inicial consiste en formar una monocapa, para luego mostrar comportamiento de formación de multicapas hasta alcanzar un espesor de multicapa máximo a una presión máxima P_o. Este comportamiento se justifica postulando un adsorbente rugoso en el cual la monocapa inicial deja muchos huecos, que terminan por saturarse de adsorbato al alcanzar la presión P_o (condensación capilar).

II.6.5. Isoterma del Tipo V

En este caso el comportamiento inicial consiste en formar una multicapa hasta alcanzar un "espesor de multicapa" máximo. Este comportamiento se justifica postulando un adsorbente rugoso, como en el caso IV, y un adsorbate que interactúa débilmente con el adsorbente.

II.6.6. Isoterma del tipo VI

Es poco frecuente. Este tipo de adsorción ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Ejemplo; adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

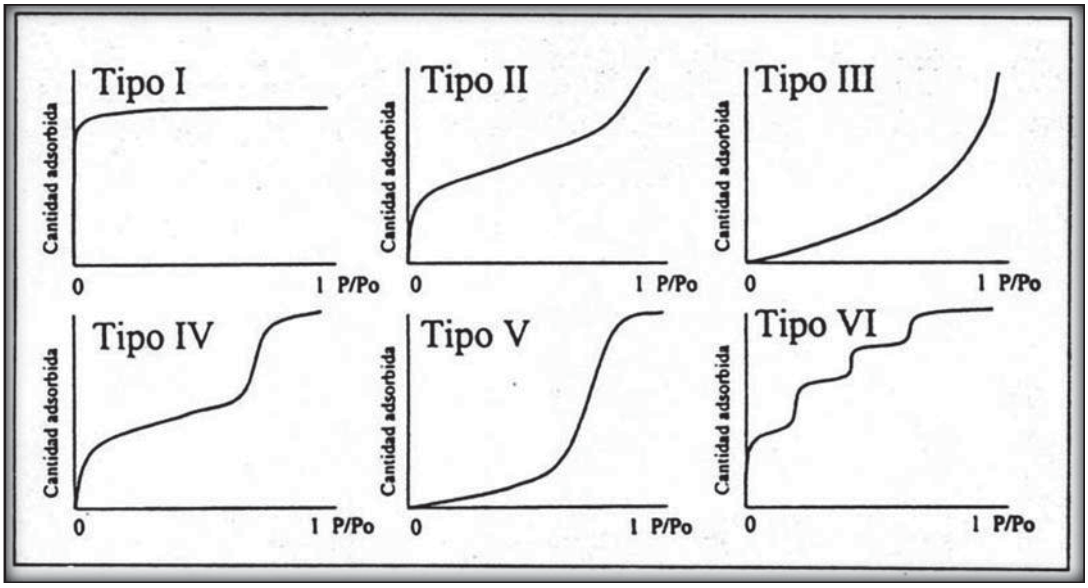


Figura II.2. Representación esquemática de los seis tipos de isotermas de adsorción.

II.7. Tratamiento de Langmuir para adsorción

Langmuir postuló que los gases al ser absorbidos por la superficie del sólido forman únicamente una capa de espesor *monomolecular.* Además, visualizó que el proceso de adsorción consta de dos acciones opuestas, una de condensación de las moléculas de la fase de gas sobre la superficie, y la otra de evaporación de las situadas en la superficie hacia el gas.

Cuando principia la adsorción, cada molécula que colisiona con la superficie puede condensarse en ella, pero al proseguir esta acción, cabe esperar que resulten adsorbidas aquellas moléculas que inciden en alguna parte de la superficie no cubierta todavía.

El resultado es que la *velocidad* inicial de condensación de las moléculas sobre la superficie es más elevada y decae conforme disminuye la superficie libre disponible. Pero, además, una molécula adsorbida en la superficie, es capaz de liberarse por la agitación térmica, escapándose hacia el gas. La velocidad de liberación dependerá a su vez de la superficie cubierta aumentando hasta la saturación. Estas dos

velocidades, condensación y desorción, alcanzan un momento en que se hacen iguales y entonces se establece el equilibrio.

Matemáticamente, designaremos a θ, como fracción de superficie total cubierta por las moléculas adsorbidas en cualquier instante, entonces la fracción de superficie desnuda y disponible para la adsorción es $(1-\theta)$.

Según la teoría cinética, la velocidad con que las moléculas chocan con la unidad de superficie es proporcional a la presión del gas, la velocidad de condensación de las moléculas debe quedar determinada por la presión y fracción de superficie sin cubrir, es decir,

$$\text{Velocidad de condensación} = k_1 (1-\theta) P \qquad (1)$$

Donde:

k_1 = constante de proporcionalidad.

k_2= velocidad con que se evaporan las moléculas desde la superficie cuando ésta se encuentra totalmente cubierta, entonces para una fracción θ dicha velocidad será

$$\text{Velocidad de evaporación} = k_2\theta \qquad (2)$$

En el equilibrio de adsorción estas velocidades deben igualarse. Por tanto:

$$k_1 (1-\theta) P = K_2\theta \qquad (3)$$

$$\theta = \frac{k1P}{k2+k1P)} \qquad (4)$$

$$\theta = \frac{bP}{(1+bP)} \qquad (5)$$

Siendo, $\boldsymbol{b = \frac{k1}{k2}}$. Ahora, la cantidad de gas adsorbido por unidad de área o por unidad de masa de adsorbente, *y*, debe ser proporcional a la fracción de superficie cubierta, por tanto:

$$y = k\theta = \frac{kbP}{1+bP} \quad (6)$$

$$y = \frac{aP}{1+bP} \quad (7)$$

Donde, a=kb

La ecuación 7 es la *isoterma de adsorción de Langmuir*. Las constantes a y b son características del sistema en consideración y se evalúa a partir de datos experimentales. Su magnitud depende también de la temperatura. [7].

II.8. Catalizadores

Un *catalizador* es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción, reaccionando, regenerándose y que puede ser recuperado al final de la reacción (el catalizador se fragmenta en pequeñas partículas para acelerar el proceso). Si retarda la reacción, se llama inhibidor.

Promotor: es una sustancia que se añade durante la preparación de un catalizador, con el objeto de mejorar la actividad o selectividad o estabilizar al agente catalítico para prolongar su vida

*Inhibido*r: Es lo opuesto de un promotor, es decir, cuando se añade en pequeñas cantidades durante la preparación del catalizador, la preparación del catalizador, produce una disminución de la actividad, la estabilidad o la selectividad.

Especie activa: fase directamente responsable de la actividad catalítica. Puede ser de una o un conjunto de fases químicas, caracterizada ella sola porque puede llevar la reacción en condiciones establecidas.

Soporte o Portador: matriz sobre la cual se deposita la fase activada y permite optimizar sus propiedades catalíticas. [2]

II.8.1. Pasos para la impregnación de un catalizador sobre un soporte

Los portadores o soportes catalíticos proporcionan un medio para obtener una gran área superficial con una pequeña cantidad de material activo.

Los pasos en la preparación de un catalizador impregnado en un portador pueden incluir lo siguiente.

I. Eliminar el aire del portador por medio de vacio
II. Poner en contacto el portador con la solución impregnante
III. Eliminar el exceso de solución
IV. Secado
V. Calcinación y activación. [2]

II.8.2.Desactivacion de los catalizadores (envenenamiento)

Los catalizadores pueden ser desactivados mediante los siguientes mecanismos.

Venenos depositados: bajo esta categoría se clasifica al carbón depositado en los catalizadores empleados en la industria petrolera. El carbón cubre los sitios activados del catalizador y pueden tapar parcialmente las entradas de los poros. Este tipo de envenenamiento es, en parte, reversible y la regeneración puede efectuarse quemando carbón a CO y CO_2 con aire y/o vapor. El proceso de regeneración es una reacción heterogénea gas-sólido de tipo no catalítico.

Veneno quimisorbido: los compuestos de azufre y otros materiales son frecuentemente quimisorbidos en catalizadores de níquel, cobre y platino. La declinación en las actividades de este tipo de veneno se detiene cuando se alcanza el equilibrio entre el veneno en los reactantes y el presente en la superficie del catalizador. Si la fuerza de adsorción del compuesto es baja, la actividad se restaurara cuando el veneno se elimine de los reactantes. Si el material adsorbido esta adherido firmemente, el envenenamiento es más permanente. El mecanismo

parece consistir en un recubrimiento de los centros activos, que de otra manera podrían adsorber moléculas reaccionantes.

Venenos de selectividad: todavía no se comprende con claridad el mecanismo de selectividad de una superficie sólida para catalizar una reacción con respecto a otra. Sin embargo, se sabe que algunos materiales presentes en las corrientes de reactante se adsorberán en la superficie, catalizando después otras reacciones no deseables, con lo cual se disminuye la selectividad. Las pequeñas cantidades de níquel, vanadio, hierro, etc., presentes en el petróleo, pueden actuar como venenos por medio de este mecanismo. Cuando estas fracciones de petróleo se someten a un cracking, los metales se depositan en el catalizador actuando como catalizadores de deshidrogenación. Esto resulta en un aumento de los rendimientos de hidrógeno y coque y en una disminución de los de gasolina.

Veneno de Estabilidad: Cuando la mezcla de dióxido de azufre y aire que se suministra a un catalizador de platino-alúmina, contiene vapor de agua, se presenta una disminución de la actividad de oxidación. Este tipo de envenenamiento se debe al efecto del agua sobre la estructura del portador de alúmina. La temperatura tiene un efecto pronunciado sobre el envenenamiento de estabilidad. A medida que aumenta la temperatura, se pueden presentar sectorizaciones y fusiones localizadas, y esto, por supuesto, cambia la estructura del catalizador.

Venenos de difusión: este tipo de envenenamiento se mencionó ya con la relación a la deposición de carbón en los catalizadores de cracking. El bloqueo de las entradas de los poros impide que los reactantes se difundan a la superficie interna. Los sólidos arrastrados por los reactantes o los fluidos que puedan reaccionar con el catalizador formando un sólido, son la causa más común de este tipo de envenenamiento. [2]

En tabla II.2. Se resumen los venenos para algunos catalizadores

Tabla II.2. Venenos para diversos catalizadores

Catalizador	Reacción	Tipo de envenenamiento	Venenos
Sílice-alúmina	Cracking	Quimisorción Deposición Estabilidad Selectividad	Bases orgánicas Carbón, hidrocarburos Agua. Metales pesados.
Níquel, platino, cobre	Hidrogenación Deshidrogenación	Quimisorción	Compuestos de S, Se, Te, P, As, Zn, haluros, Hg, Pb, NH_3, C_2H_2, H_2S, Fe_2O_3
Cobalto	Hidrocracking	Quimisorción	NH_3, S, Se, Te, P
Plata	$C_2H_4+O \rightarrow C_2H_4O$	Selectividad	CH_4, C_2H_6
Oxido de vanadio	Oxidación	Quimisorción	As, Zn, haluros, Hg, Pb
Hierro	Hidrogenación Oxidación	Quimisorción Quimisorción	Bi, Se, Te, P, H_2O VSO_4, Bi.

Referencia: Tomado, en parte, de W.B. Innes en P. H. Emmett (ED:); "Catalysis", vol. I, Cap. 7, Pag. 306, Reinhold Publlishing Corporation, New York. [2]

II.9. **Dióxido de Titanio**

El óxido de titanio (IV) o dióxido de titanio es un compuesto cuya fórmula es TiO_2. Es utilizado en los procesos de oxidación avanzada fotocatalizada.

El óxido de titanio (IV) TiO_2 se presenta en la naturaleza en varias formas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura tetragonal) y brookita (estructura ortorrómbica). El óxido de titanio (IV) rutilo y el óxido de titanio (IV) anatasa se

producen industrialmente en grandes cantidades y se utilizan como pigmentos, catalizadores y en la producción de materiales cerámicos.

a) Rutilo, cristaliza de forma tetragonal, puede ser desde incoloro hasta pardo según la concentración de hierro (III). En sus aplicaciones lo encontramos como la base de titanio metálico y como pigmento del dióxido en estado amorfo además de ser el más importante del mundo. Se utiliza en tecnología de láser titanio-zafiro. También se puede obtener el tetrayoduro de titanio, uno de los mejores catalizadores de polímero de enlaces anfotéricos. El rutilo presenta gran resistencia al ataque químico. Sólo lo atacan ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico concentrado en caliente.

b) Anatasa, llamada también Octaedrita o Wiserina, tiene dureza 5.5-6.0. Textura, cristales bipiramidales y a veces tabulares, raramente octaédricos o prismáticos. Densidad 3.8-4.1 (pura 4.04). Insoluble en ácidos. Se disgrega con SO_4HK.

c) *Brookita,* cristaliza en sistemas rómbicos, tiene una dureza de 5.5-6 en la escala de Mohs, fractura subconoidea, exfoliación débil, brillo adamantino y raya blanca, gris o amarillenta. El caso fundamental de la brookita es la temperatura a la que cristaliza; si se calienta un cristal de bookita hasta temperatura cercana a 750ºC, se transforma directamente a Rutilo. Pertenece al grupo de los minerales hidrotermales, esto es, que se forman por procesos de disolución y precipitación relacionados con la solidificación del magma en las fisuras de rocas preexistentes. El proceso de producción de la brookita se basa en la reacción entre el cloruro de titanio IV ($TiCl_4$) y el ácido clorhídrico (HCl) que permite la cristalización de la brookita en su característico sistema rómbico.

El óxido de titanio (IV) tiene gran importancia como pigmento blanco por sus propiedades de dispersión, su estabilidad química y su no toxicidad. Es el pigmento inorgánico más importante en términos de producción mundial.

El óxido de titanio (IV) tiene propiedades fundamentales que lo hacen muy útil como por ejemplo:

- Es una de las substancias químicas más blancas que existen: refleja prácticamente toda la radiación visible que le llega. Y mantiene el color de forma permanente. Además de tener un índice de refracción más alto (2.4, como el diamante) incluso pulverizado o mezclado con otras cosas.
- Es un fotocatalizador muy eficaz. Esto quiere decir que acelera mucho las reacciones químicas provocadas por la luz UV. Hay varios proyectos en marcha para conseguir alternativas a los paneles solares fotovoltaicos, y todos ellos utilizan tintes mezclados con óxido de titanio (IV) para producir una especie de fotosíntesis artificial.
- El óxido de titanio (IV) es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV. El óxido de titanio (IV) es anfotérico, muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y en ácido hidrofluórico. [8].

II.10. Dióxido de Silicio

El dióxido de silicio es una sustancia amorfa, que se produce sintéticamente mediante un proceso de hidrólisis en fase de vapor. La sílice pirogenada se produce esencialmente en estado anhidro, mientras que los productos del proceso húmedo se obtienen como hidratos o contienen agua absorbida en su superficie.

El óxido de silicio (IV**)** o dióxido de silicio (SiO_2) es un compuesto de silicio y oxígeno, llamado comúnmente sílice. Es uno de los componentes de la arena. Una de las formas en que aparece naturalmente con red tridimensional (cristalizado) es el cuarzo. Si se encuentra en estado amorfo constituye el ópalo y suele incluir un porcentaje elevado de agua.

El armazón de SiO_2 presenta al menos 9 formas de distribución geométrica correspondientes a 9 polimorfos cada uno de los cuales tiene su propio grupo espacial, sus dimensiones de celda, su morfología característica y su energía reticular son condiciones de estabilidad propias para cada una de ellas.
Generalmente las formas de temperatura de formación más elevada y con mayor energía reticular poseen estructuras más dilatadas, luego un menor peso específico y menor índice de refracción.

El cuarzo, la tridimita y la cristobalita poseen estructuras de alta y baja temperaturas con transformaciones de una a otra rápidas y reversibles, con temperaturas de inversión muy definidas, siendo posible los cambios de una a otra sin desintegración física del cristal.

I) Cuarzo, presenta dos formas *cuarzo a* estable hasta 573ºC y *cuarzo b* por encima de la misma. Solamente es atacable por el bórax fundido y ácido clorhídrico. La forma en presentarse es cristales a veces de tamaños considerables, hexagonales, coronados por una pirámide trigonal. Se emplea en industria de la óptica, aparatos de precisión y científicos, etc.

II) Ópalo, es un gel producto de deposición de aguas termales, encontrándose en nódulos concreciónales en algunas rocas sedimentarias. En gema de ópalo se talla generalmente en formas redondas en cabujón.
El óxido de silicio (IV) se usa, entre otras cosas, para hacer vidrio, cerámica y cemento.

También es un desecante, es decir que quita la humedad del lugar en que se encuentra. Se encuentra muy generalmente en paquetes nuevos de aparatos ópticos, electrónicos, etc. [9]

II.11. Método Sol-Gel

La técnica Sol-Gel es una herramienta experimental utilizada para el desarrollo de nuevos materiales con aplicaciones tecnológicas importantes. Este procedimiento químico consiste en transformar una solución que contiene un Ion metálico en una gelatina o un precipitado, mediante reacciones químicas en condiciones sencillas (presión y temperatura ambiente). La particularidad de este proceso consiste en producir materiales muy puros sin un gasto elevado de energía.

El proceso sol-gel permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. Su utilidad radica en que necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales de fabricación de vidrios por fusión.

El sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol), en donde la hidrólisis y la condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada.

La ruta sol-gel representa una opción promisoria para la elaboración de nuevos materiales, debido a las ventajas en costos que presenta en relación con los métodos tradicionales de fabricación, en los que por lo general se emplea la fusión de los constituyentes del material. La ruta sol-gel, por el contrario, se basa en una mezcla de reactivos líquidos a nivel molecular, la cual permite obtener materiales incluso a temperatura ambiente contaminados con iones de tierras raras ó colorantes orgánicas, nano partículas, etc. [10]

La química sol-gel puede ser descrita en términos de dos clases de reacciones utilizando un alcóxido como un precursor ($M(OR)_n$)

1.-Hidrólisis $-MOR + H_2O \rightarrow -MOH + ROH$

2.-Condensación $-MOR + HOM- \rightarrow -MOM- + ROH$

$-MOH+HOM- \rightarrow -MOM + H_2O$

La hidrolisis cuando reacciona un alcóxido metálico (MR-O) con el agua (H_2O), ocurriendo que un ión hidroxilo (-OH) ataca al átomo metálico (-M) formando un hidroximetal (M-OH). Dependiendo de las cantidades de catalizador y agua para que se lleva a cabo la reacción la hidrólisis puede ser completa si todos los grupos –OR son remplazados para los –OH. La reacción de condensación se lleva a efecto cuando interactúa un alcoxido (M-OR) con un hidróxido metálico o bien 2 hidróxidos metálicos (M-OH), para dar como producto un oxidometálico (M-O-M), liberando de la reacción una molécula de agua a alcohol. [11]

II.11.1. Óxidos mixtos a base deTiO_2-SiO_2

En las matrices sol-gel basadas en TiO_2-SiO_2, se ha reportado la obtención de fases cristalinas del TiO_2 a concentraciones altas del precursor de titanio y con temperaturas altas de secado – densificado. Esto favorece la separación de fases del TiO_2-SiO_2 y la cristalización del TiO_2. La *anatasa* y el *rutilo* son las fases cristalinas del TiO_2 obtenidas con tratamientos térmicos de los materiales con bajas y altas temperaturas, respectivamente. La anatasa se puede obtener para el caso de materiales sol-gel de titanio puro, con temperaturas del orden de los 350-400°C; mientras que el rutilo comienza a generarse a partir de los 600°C. [10].

III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se prepararon óxidos mixtos mediante el método Sol-Gel a diferentes relaciones de peso de TiO_2 en SiO_2, utilizando como precursores al etóxido de titanio IV ($Ti[OC_2H_5]_4$) y tetraetilortosilicato TEOS, ($C_8H_{20}O_4Si$), haciendo uso del método Sol-Gel.

Tabla III.1. Reactivos empleados en la síntesis de los materiales

Nombre	Formula	PM	T_{fu} (ºC)	T_{eb}(ºC)	Densidad (Kg/m^3)
Etoxido de Titanio IV, contiene,20% Tetraisopropilortotitanio	$Ti(OC_2H_5)_4$	228.15	28	110-115	1.1
Tetraetilortosilicato 98%	$C_8H_{20}O_4Si$	208.33	48	163-167	.933
Dióxido de Titanio	TiO_2	79.9	1830	2500	4.2exp 3
Dióxido de Silicio	SiO_2	60.1	1713	2230	2.6 exp 3

Tabla III.2. Cantidades de etóxido y TEOS para la síntesis de los materiales

Soporte	Etoxido de Titanio IV (mL)	Tetraortosilicato (mL)
Si (100) Ti (0)	----------	9.5
Si (80) Ti (20)	1.6	7.6
Si (60) Ti (40)	3.3	5.7
Si (40) Ti (60)	4.9	3.8
Si (20) Ti (80)	6.5	1.9
Si (0) Ti (100)	8.1	----------

El procedimiento para preparar los materiales fue el siguiente:

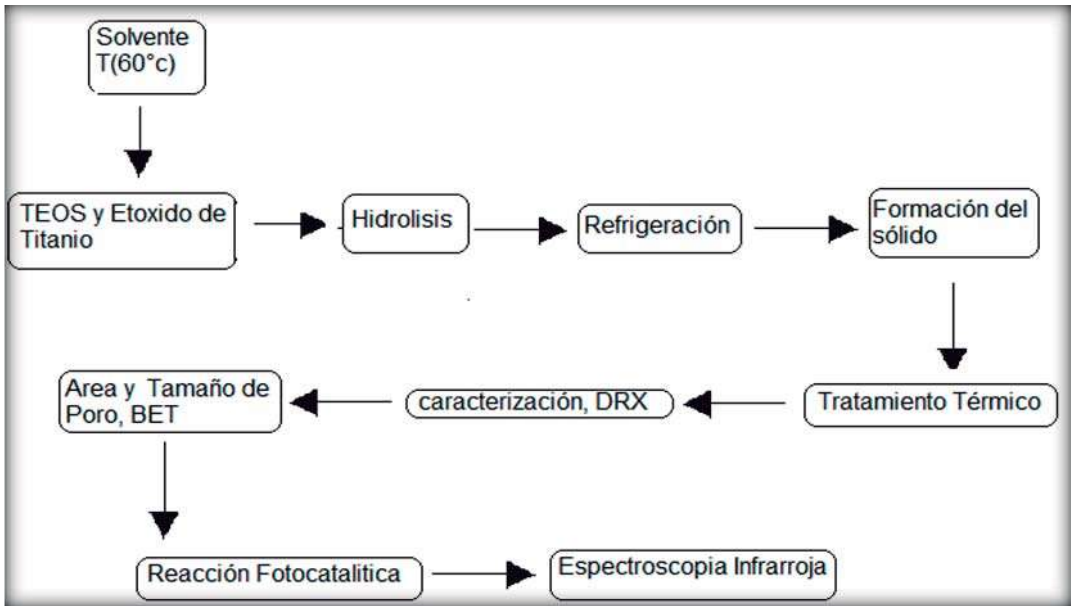


Figura III.1. Diagrama de bloques, preparación de los materiales

Para obtener los polvos fue usado el siguiente procedimiento: en un vaso de precipitado se adiciono 20 mL de etanol como solvente, este fue calentado a 60 °C, alcanzada la temperatura se adiciona el Etóxido de titanio y TEOS, en las cantidades calculadas de acuerdo a la tabla III.1, la mezcla se mantuvo a 60°C por una hora y con agitación mecánica constante, posteriormente el sistema fue enfriado a cerca de 3 °C y se fue adicionando gota a gota una solución de hidrólisis que contenía agua y ácido nítrico. Una vez adicionada la solución se suspendió la agitación y se dio paso al envejecimiento por 24 horas en un congelador, posteriormente fueron colocadas sobre un vidrio de reloj para permitir la evaporación del solvente y humedad. El sólido obtenido fue calcinado en un horno tubular con atmósfera de aire, con una velocidad de calentamiento de 5.5°C/min desde la Temperatura ambiente hasta 500°C durante 6 horas.Enseguida son llevados a la caracterización, por DRX donde es usado el equipo difractómetro Siemens modelo D500, medición de área superficial BET, que nos permitirá identificar el área lograda y distribución de tamaño de los poros así como las isotermas de adsorción desorción en un equipo QANTACHROME AUTOSRB. Las muestras se llevaron a Espectrofotometría Infrarrojo donde se utilizo

el Espectro 400. Por último las muestras son llevadas a reacción fotocatalitica donde es usado para su degradación azul de metileno durante 25 minutos, además de utilizar de referencia el catalizador de Degaussa 25 analizado en el rango de UV-Visible para cada uno de los materiales.

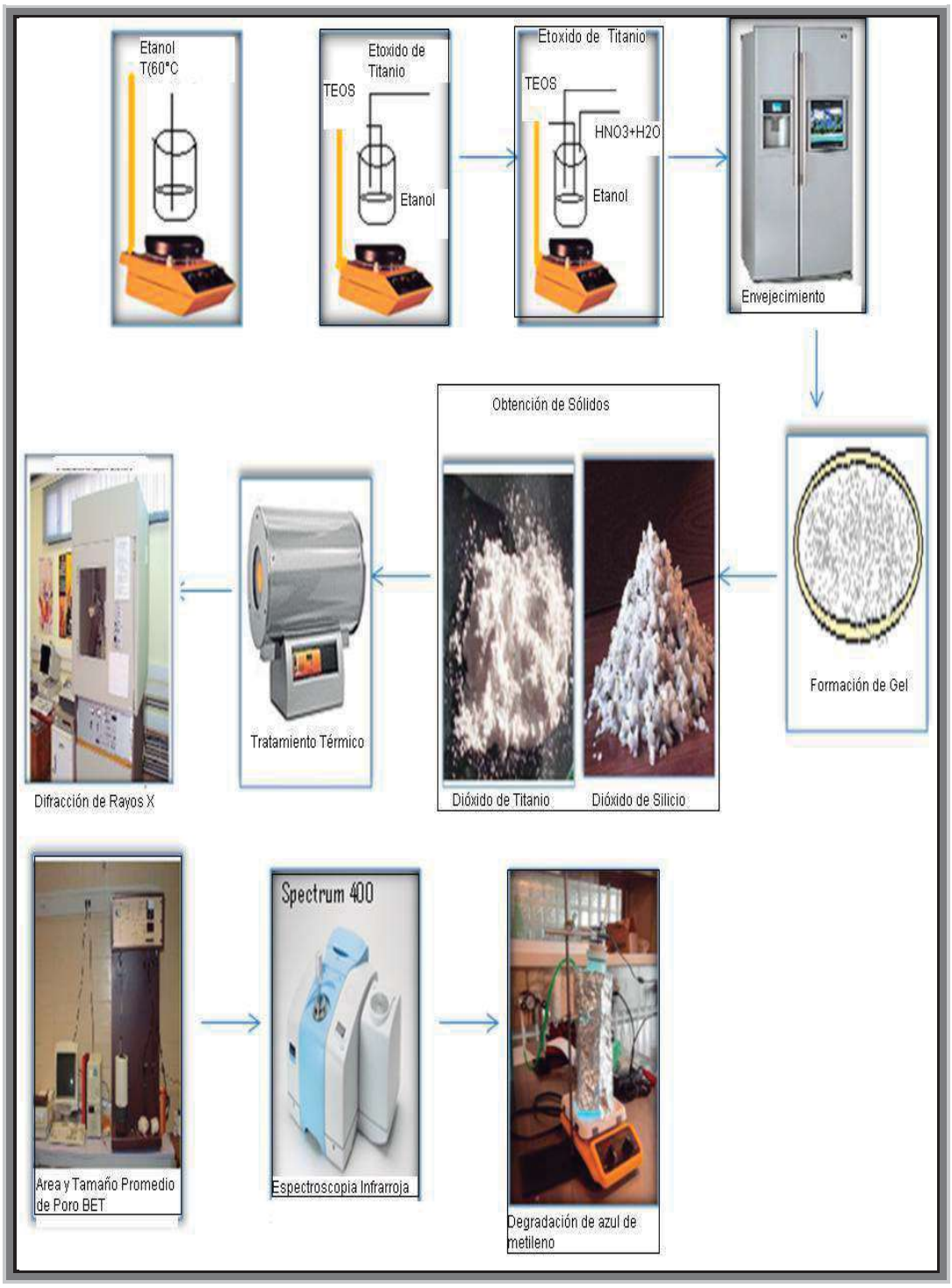


Figura III.2. Síntesis de los materiales

III.I. Equipo y Reactivos Utilizados

- Etóxido de Titanio IV, Ti $(OC_2H_5)_4$
- Tetraetilortosilicato TEOS, $C_8H_{20}O_4Si$
- Alcohol Etílico, C_2H_5OH
- Acetona, $(CH_3)_2CO$
- Termómetro de mercurio
- Balanza
- Bureta de 2 mL, 5mL, 10 mL
- Pipeta
- Vaso de precipitado 50 mL, 100mL, 200 Ml
- Espátula
- Agitador
- Vidrio de reloj
- Pinzas de 3 dedos
- Mortero
- Soportes
- Refrigerador
- Ácido Nítrico HNO_3

Propongo

Las técnicas utilizadas para evaluar cada uno de los materiales se describen de manera detallada en el apéndice.

IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Durante la síntesis de los materiales mediante el método Sol-Gel se observo que a medida que se incrementa el contenido de titanio en el silicio, este tiende a formar un gel más consistente, esto se podría también percatar en la agitación debido a que era más lenta, también fue posible observar que a cantidades bajas de titanio en silicio (80Si-20Ti) se obtenían precipitados, causa que quizá deriva de la diferencia de reactividades de los precursores empleados para la síntesis (Etóxido de titanio y tretaetilortosilicato) para formación de un gel, formándose éste en dos días, el pH de la mezcla antes de adicionarle la solución de hidrólisis (HNO_3+H_20) fue de 7, después de adicionarle la solución y permitirle la reacción de hidrólisis y condensación esta cambio a un valor de pH de 1.

Al incrementar la concentración de titanio en silicio, se observó la formación de un precipitado gelatinoso, lo que no permitía que hubiera dispersión de los precursores de titanio y silicio; y por tanto obtener una mezcla no homogénea que será lo que permita determinar si existe una buena interacción entre el silicio y el titanio, que serán determinantes en las propiedades textuales y estructurales de los sólidos obtenidos. Es preciso comentar que la formación del gel para las mezclas, pudo tardar hasta cuatro días, por ejemplo para el 40Si-60Ti, esto puede ser referencia de la lenta reactividad durante la reacción de condensación.

IV.1 Difracción de Rayos X

En la figura IV.1 se encuentran reportados los difractogramas obtenidos para los materiales sintetizados, en los que se puede observar que el material 100Ti presenta mezcla de fases de titanio pertenecientes a Anatasa y Rutilo, predominando la fase rutilo. También es posible observar, que a medida que se incorpora silicio en la estructura de titanio, la fase anatasa tiende a eliminarse y la fase rutilo tiende a disminuir, esto puede ser debido a la buena incorporación del titanio en la estructura de la sílice, no permitiendo de esta manera segregación de fases. La muestra que contiene solo silicio (100Si) presenta una estructura desorganizada, amorfa, lo cual

está de acuerdo con los diagramas térmicos de transformación reportados para el silicio, en el que se especifica que la transformación de fases se realiza a altas temperaturas, y las condiciones de calcinación de los materiales para este trabajo fue de 500 °C.

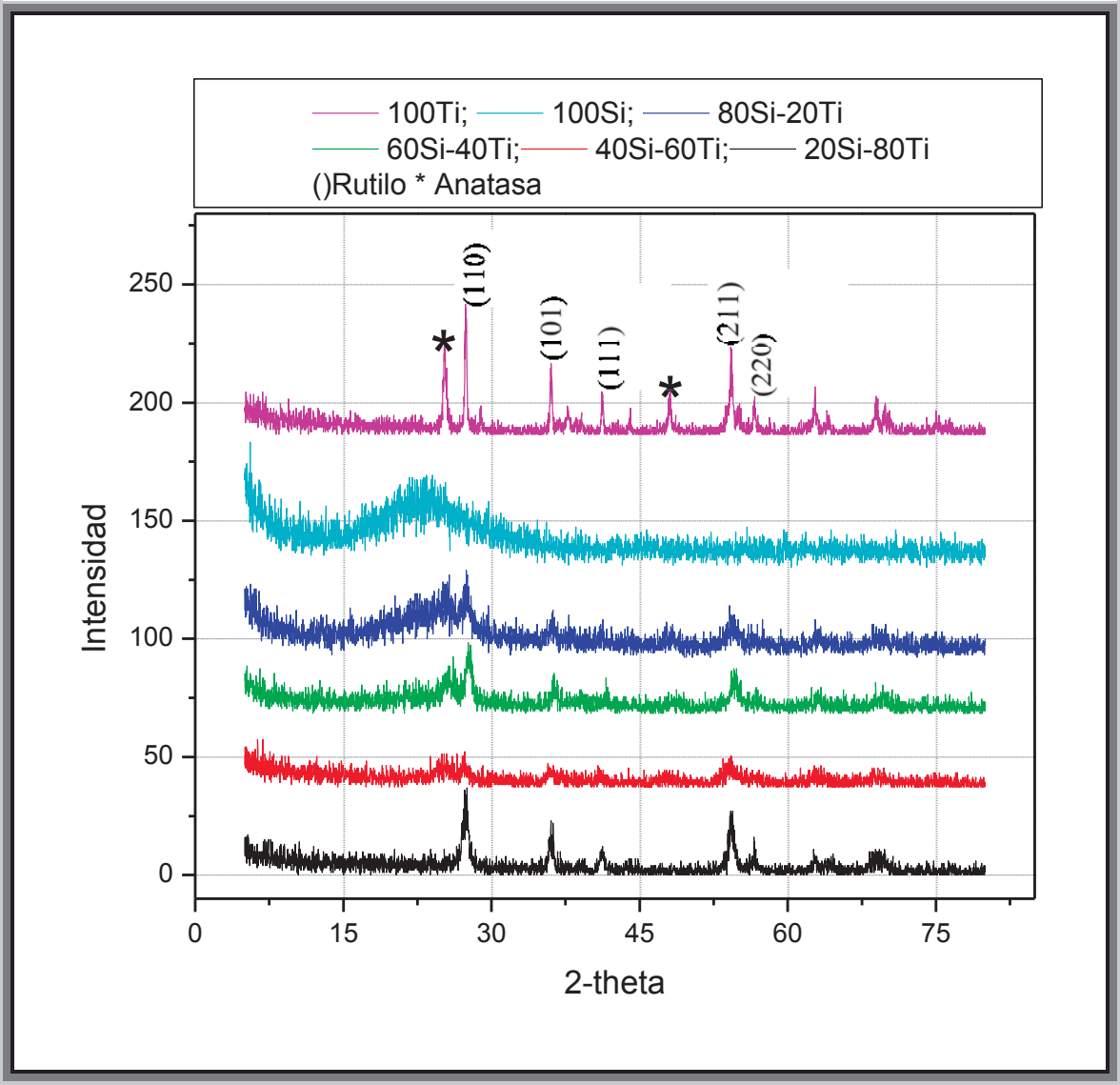


Figura. IV.1. Difracción de RX para las muestras sintetizadas

IV.2. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

Las isotermas de adsorción-desorción obtenidas para los materiales sintetizados se muestran en la figura IV.2, dichas isotermas siguen el modelo propuesto por Langmuir [7] para la cobertura de una partícula, es posible observar que en general para todos los materiales se forma la primera monocapa en aproximadamente el

rango de 0.075 a 0.3 P/Po, por tanto, en este rango fue determinada el área superficial mediante el método BET. Por otro lado, las isotermas nos indican el comportamiento de adsorción y desorción de cada material, refiriéndose a la adsorción como la posible forma física que se tiene dentro de los poros y el comportamiento de la desorción a la boca del poro, de este comportamiento surge la histéresis, lo cual indica que en general la boca del poro es menor a la porosidad interna. En general, las isotermas obtenidas pertenecen al tipo IV de acuerdo a lo planteado por la IUPAC[3], que refieren a materiales mesoporosos, con excepción de la muestra 80Si-20Ti, la cual pertenece a una isoterma del tipo I, para materiales microporosos.

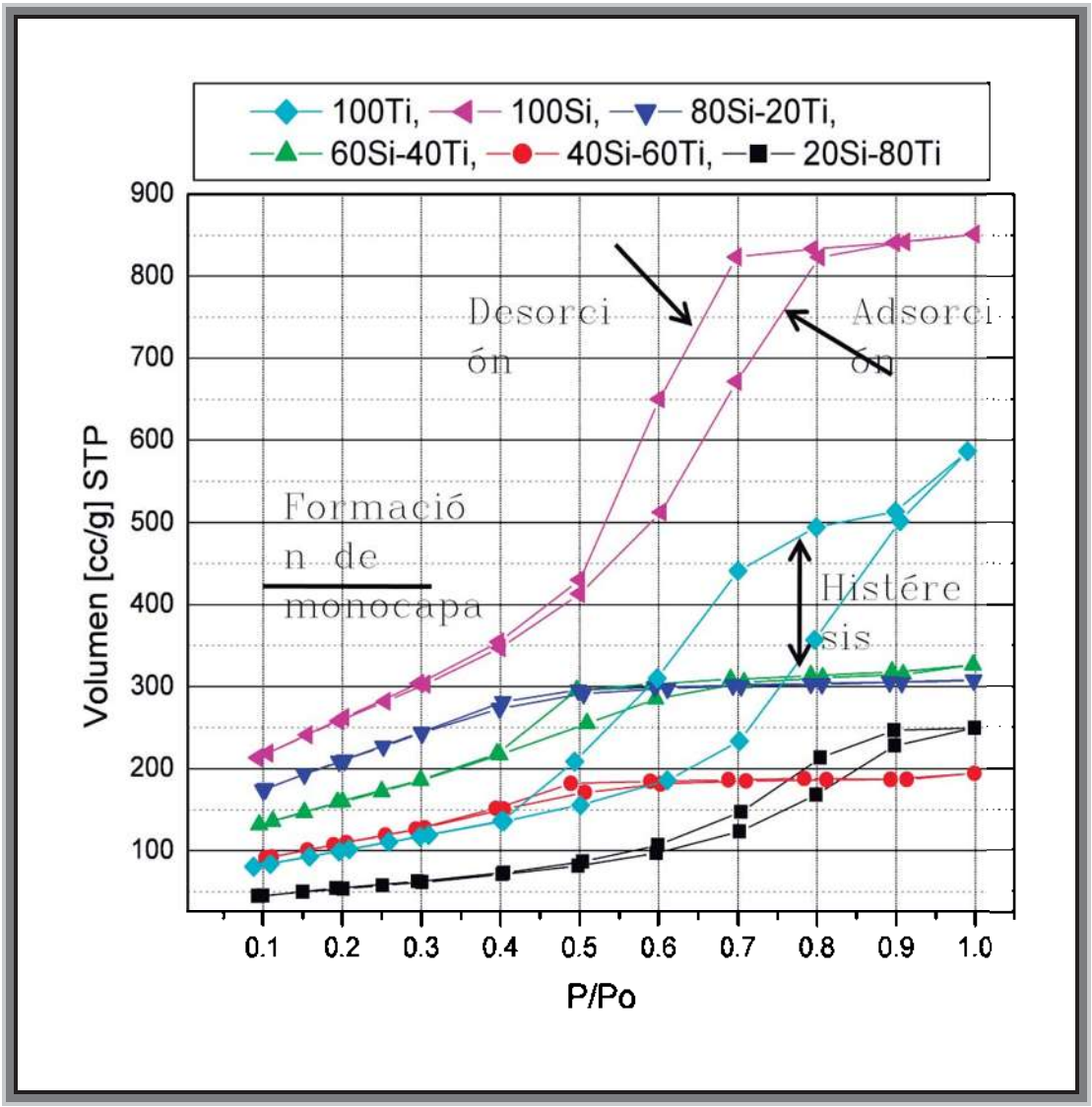


Figura IV.2. Isoterma de adsorción.-desorción de Nitrógeno para los materiales TiO_2-SiO_2

IV.3. Área superficial específica BET y distribución de tamaño de poro

En la tabla IV.1, se encuentran reportadas las áreas superficiales y diámetro de poro promedio de los materiales sintetizados, en la que se puede observar que el área más grande fue obtenida para el material 100Si, y que cuando la presencia de silicio es menor, el área superficial tiende a disminuir, esto sugiere que existe una interacción de los átomos de titanio y átomos de silicio durante la síntesis, debido a que las áreas superficiales son mayores que la del material 100Ti, con excepción de la muestra 20Si80Ti, y de acuerdo a los resultados de DRX para esta muestra existe mayor presencia de la fase rutilo, lo cual indicaría una posible separación de especies de Titania y Sílice.

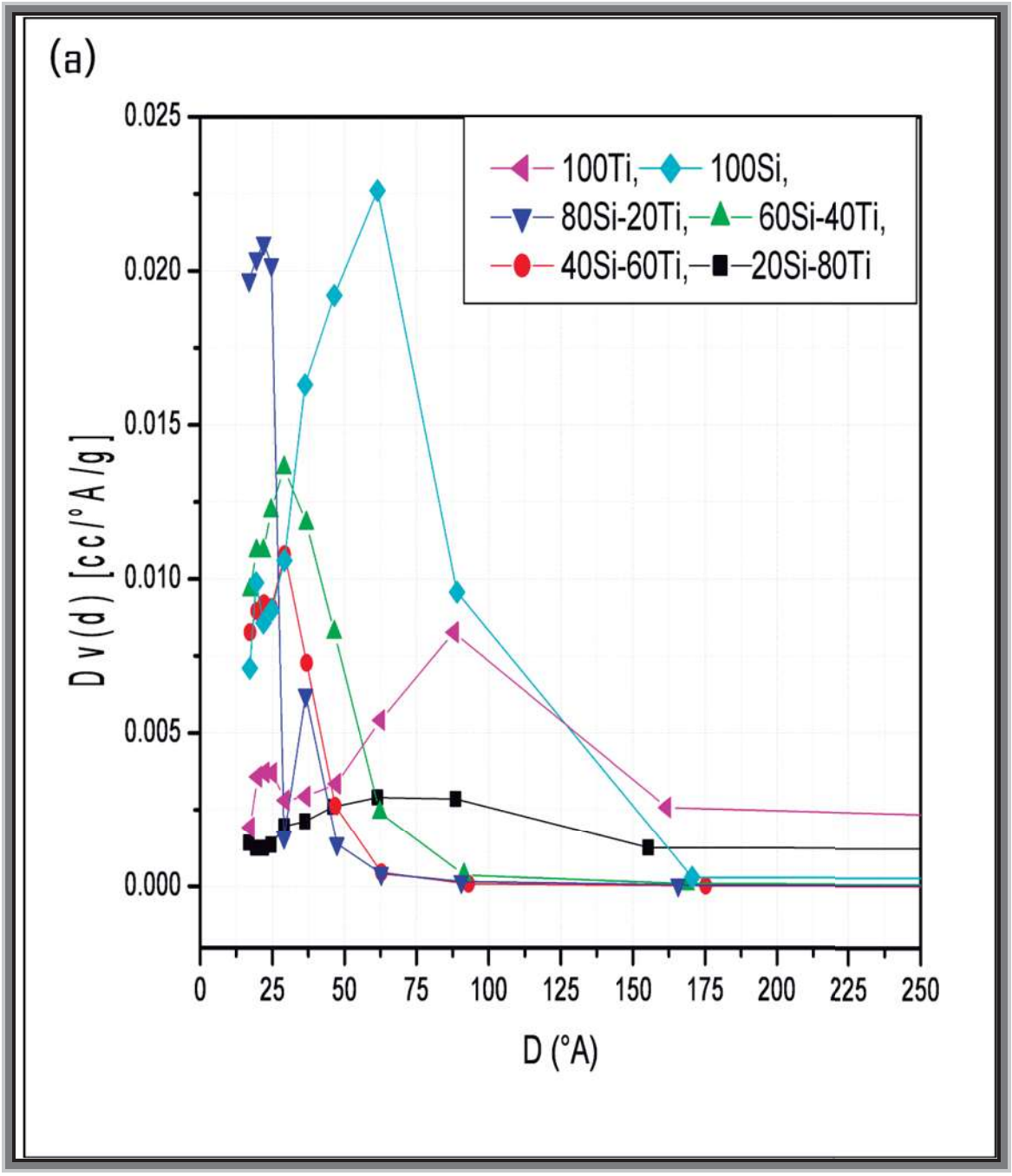
En cuanto al diámetro de poro promedio, es posible observar que el diámetro de poro de la adsorción y de la desorción son muy próximos, lo cual indicaría que la configuración del poro es uniforme, sin embargo para los materiales con 100Si y 100Ti, el diámetro de poro en la desorción es menor que la adsorción, lo que indica que los poros tendrán una posible forma de cuello de botella, lo cual coincide con las isotermas obtenidas para dichos materiales.

Tabla IV.1. Resultados obtenidos del BET y diámetro de poro promedio

Material	Área m^2/g)	Diámetro promedio de poro, Adsorción (Å)	Diámetro promedio de poro, Desorción (Å)
20Si-80Ti	180.9	57.6	65.6
40Si-60Ti	402.4	29.2	37.9
60Si-40Ti	578.8	28.3	35.5
80Si-20Ti	731.9	22.6	24.1
100Si	923.8	59.6	50.7
100Ti	362.9	84.9	37.9

En la Figura IV.3 se muestran los resultados de la distribución de tamaño de poro obtenida por el método BJH para la adsorción y la desorción de los materiales, se

puede observar que generalmente presentan un comportamiento unimodal en la porosidad, además de pertenecer al intervalo de materiales mesoporosos indicados por la IUPAC, los cuales van de 20 a 500 Å, con excepción del material 20Si80Ti en el que el punto promedio se encuentra en la zona de los materiales microporosos y esto coincide con la isoterma obtenida.



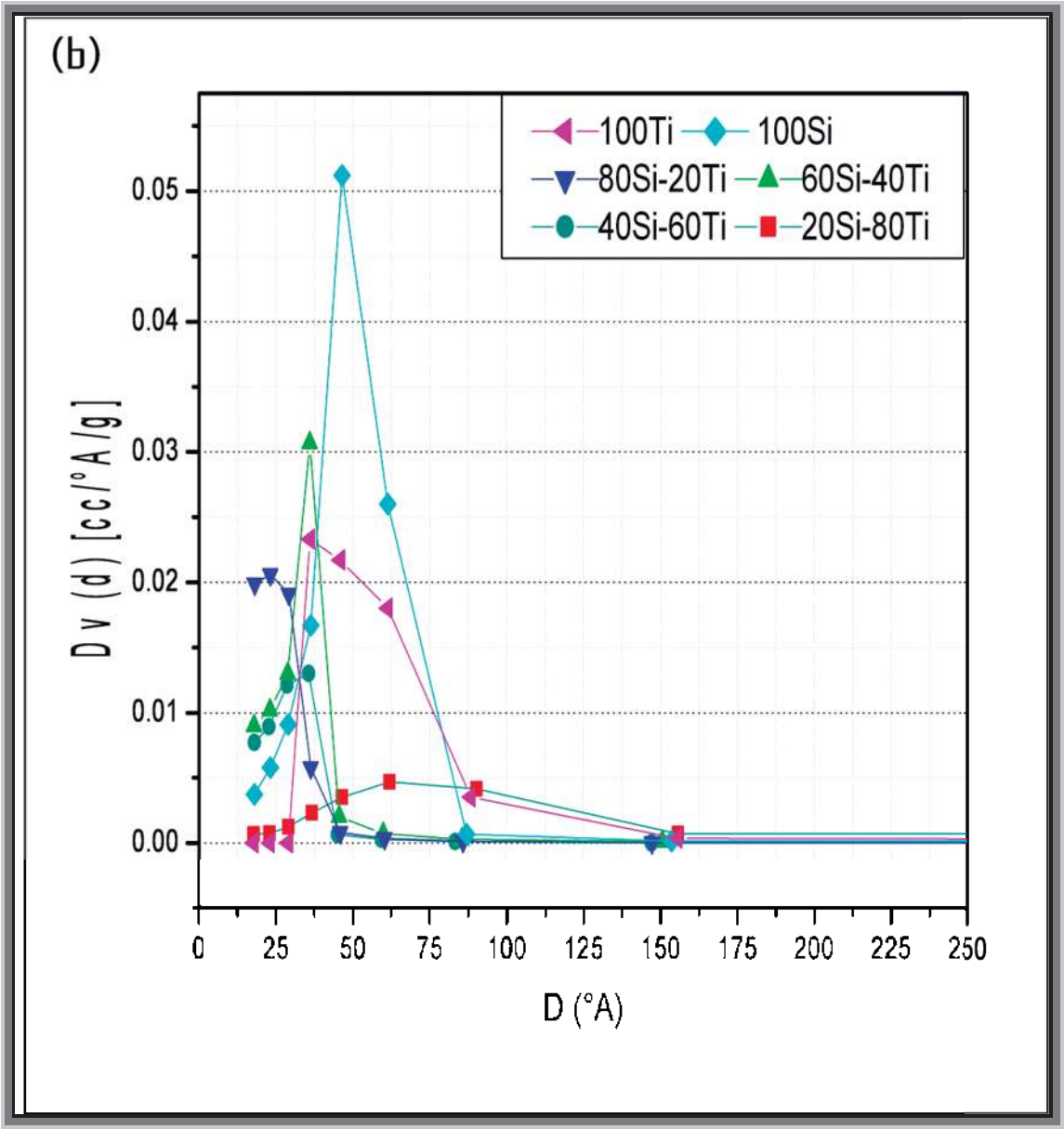
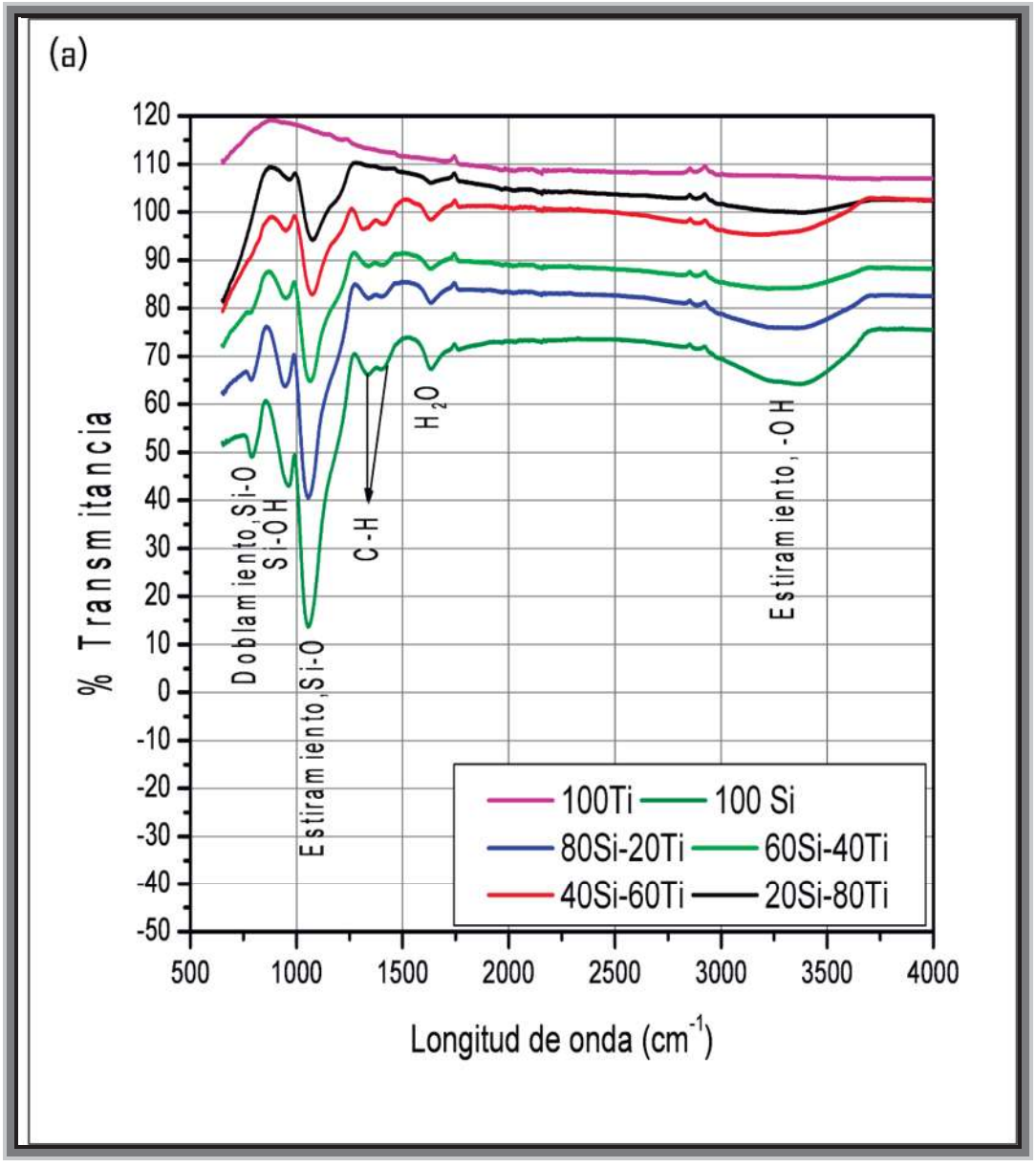


Figura IV.3. Distribución de tamaño de poro de los materiales sintetizados, a) Adsorción y b) Desorción

IV.4. Espectroscopia de Infrarrojo

La espectroscopia infrarroja permite interpretar la estructura del material y composición de acuerdo a la posición y ancho de las bandas localizadas en el espectro. En las figuras IV.4 (a) y (b) se encuentran reportados los espectros de infrarrojo analizados en el rango de 500 a 4000 cm^{-1}. Se pueden observar las siguientes bandas de interacción: a 785.01 cm^{-1} se tiene modo de vibración de

doblamiento del enlace Si-O, a 960.21 cm^{-1} pertenece a una vibración de enlace Si-OH, el pico más intenso localizado a 1062.75 corresponde al modo vibracional de estiramiento del enlace Si-O, los enlaces C-H se pueden localizar entre 1325.14 y 1398.41 lo cual puede ser un indicativo de la presencia de residuos de etanol y TEOS involucrados durante la síntesis. A 1639.22 cm^{-1} se da la deformación de agua molecular y por último a 3326.64 se tiene el modo de estiramiento de los grupos Hidroxilos. Por otro lado, se puede apreciar que conforme incrementa la concentración de silicio en titanio, el ancho de la banda disminuye, lo que puede indicar que las propiedades de los materiales pertenecen a estructuras de SiO_2. [14].



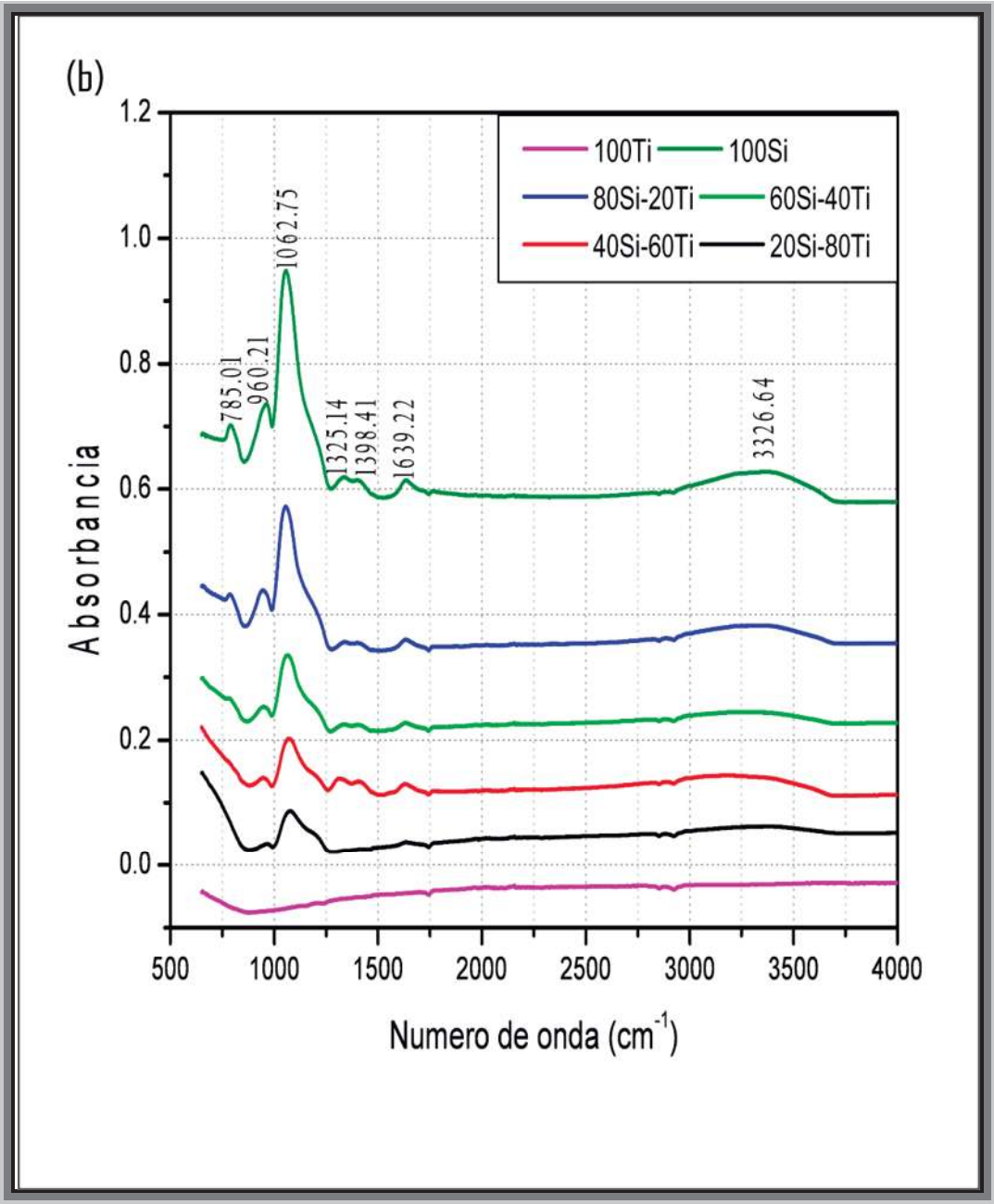


Figura IV.4. (a). Modos ópticos transversales de SiO_2 en TiO_2; (b) Espectro de absorción infrarrojo para muestra de SiO_2 en TiO_2

IV.5. Degradación de Azul de Metileno

En la figura IV.5 se encuentra reportados los espectros de la degradación de azul de metileno con respecto al tiempo de reacción, se puede apreciar que las curvas de absorbencia del catalizador degussa-25, son menos intensas que aquellas de los catalizadores obtenidos lo cual es un indicativo de la poca actividad que presentaron

los materiales sintetizados, esto puede ser atribuido a que existe una fuerte interacción entre el Ti y el Si durante el proceso de síntesis, además de que se obtuvo en mayor grado la fase cristalina de Rutilo, que de acuerdo a referencias es menos reactiva que la fase anatasa. Esto concuerda con la difracción de rayos X.

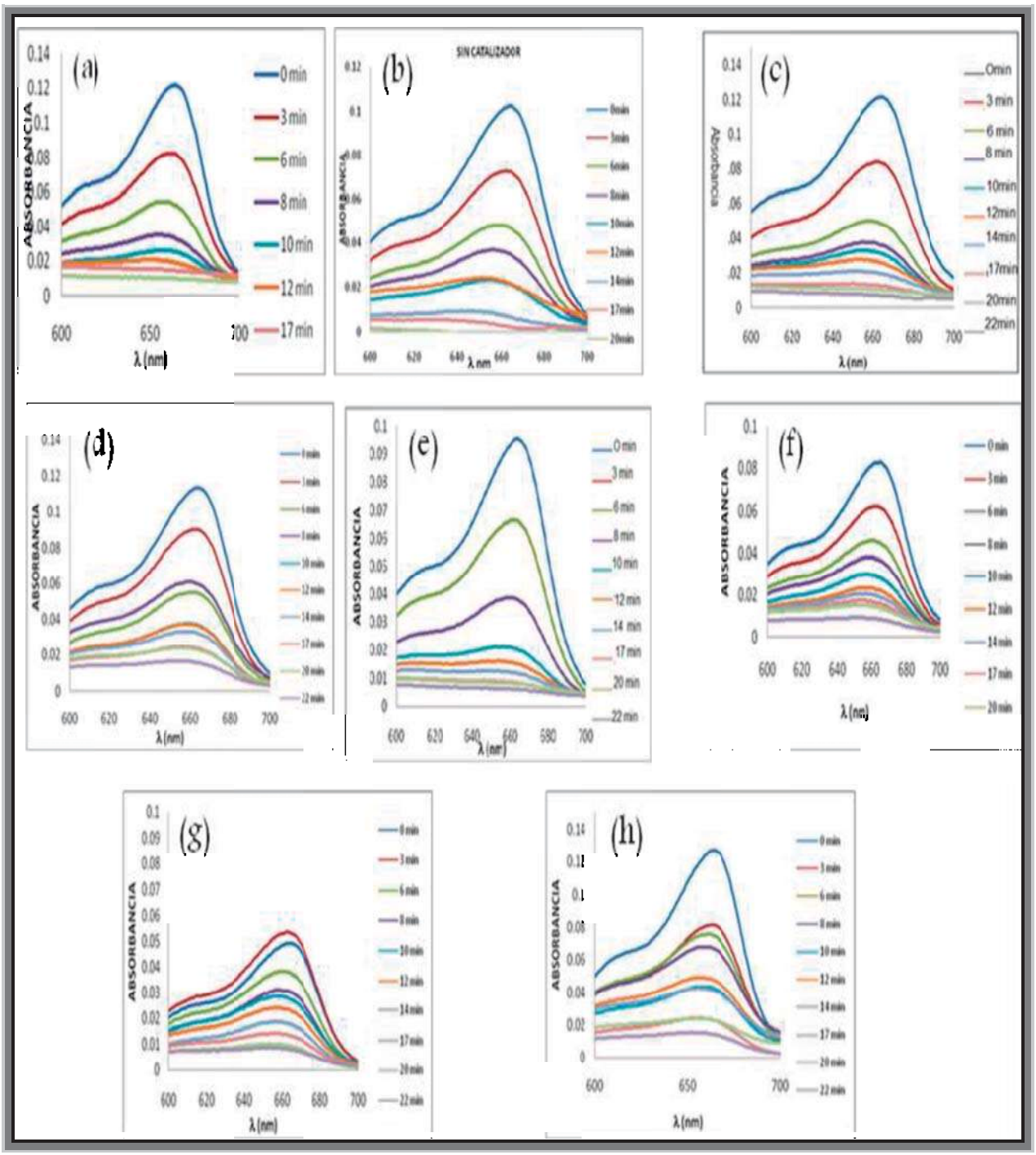


Figura IV.5. Espectros de los catalizadores, (a) Degaussa 25; (b) Sin catalizador; (c) 100Ti; (d) 100Si, (e) 80Si-20Ti (f) 60Si-40Ti; (g) 40Si-60Ti; (h) 20Si-80Ti

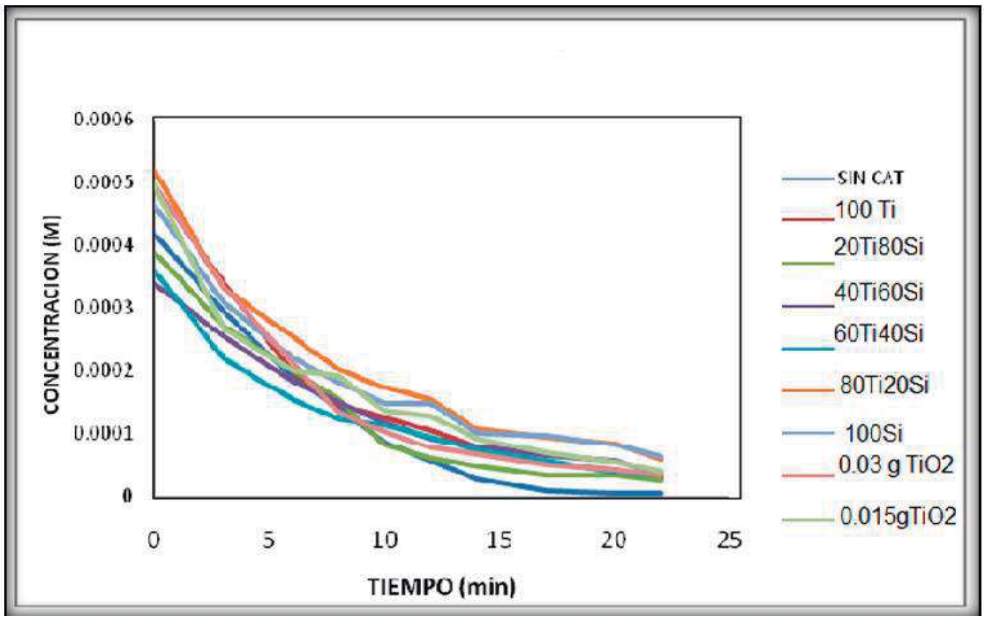


Figura IV.6. Comportamiento de degradación del azul de metileno a diferentes tiempos de reacción.

En la Figura IV.7 muestran los porcentajes de degradación de azul de metileno a 25 minutos de irradiación, en la que se puede observar que la prueba de reacción sin catalizador (fotólisis) conduce a un mayor porcentaje de degradación comparados con los catalizadores sintetizados, este efecto negativo puede ser debido a que la fase más activa para fotocatálisis en la Anatasa se encuentra en menor proporción comparada con la fase Rutilo, como lo mostraron los resultados de difracción de rayos X, la muestra 40Ti60Si iguala a la reactividad con fotólisis.

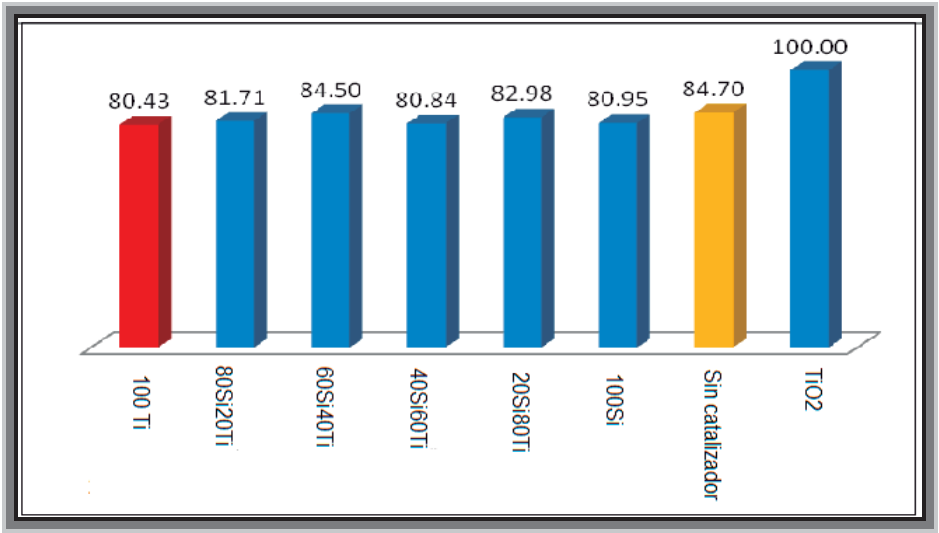


Figura IV.7. Porcentaje de degradación de azul de metileno de los materiales sinterizados a 25 minutos de reacción

V.CONCLUSIONES

Con los difractogramas de rayos X, se pudo observar que el material sintetizado con 100TiO_2 presento composición de sus fases tanto de anatasa como de rutilo y esta proporción tiende a disminuir al incrementar la cantidad de SiO_2, también es posible observar que el sólido de 100SiO_2 muestra una estructura amorfa.

Los resultados arrojados del equipo BET, muestra las áreas superficiales, diámetro de poro de la adsorción y desorción de los materiales obtenidos a las diferentes relaciones, en lo cual fue posible observar que se obtuvieron áreas superficiales grandes, mostrando el mayor valor el sólido 100Si con valor de 923 m^2/g, este valor tiende a disminuir a medida que se incrementa la cantidad de TiO_2 al sistema, sin embargo es necesario mencionar que el sólido con 80% de TiO_2 muestra un área superficial considerable (180.9 m^2/g), adecuada para ser utilizada como soporte de metales.

En lo que corresponde a la porosidad presentan características de materiales mesoporosos de acuerdo a la clasificación que hace la IUPAC (20-500 A, mesoporos). Respecto a la porosidad, se puede observar que algunos sólidos muestran menor diámetro de poro en la desorción, lo que indica que posiblemente estos poros tienen configuración de cuello de botella.

En las isotermas de adsorción-desorción de los materiales, se pudo apreciar que el comportamiento de acuerdo a la IUPAC corresponde a isotermas del tipo IV, con una histéresis muy marcada para el sólido 100 Si, lo cual está relacionado con el diámetro de poro promedio de la adsorción y de la desorción.

En infrarrojo nos permitió confirmar la presencia de SiO_2 estequiométrico tal como indico el resultado de Difracción de Rayos X, de acuerdo a las longitudes de ondas encontramos los modos ópticos del Si los cuales fueron estiramiento y doblamiento

del enlace Si-O, también se encontraron residuos de agua y etanol los cuales también participaron en la síntesis.

El análisis fotocatalítico con la degradación de azul de metileno refleja que los materiales no son buenos para aplicación fotocatalitica solo ocurre el proceso de fotólisis.

VI. GLOSARIO

Adsorbato; Sustancia que ocupa sitios libres sobre una superficie.

Adsorbente; Superficie con sitios disponibles para que los ocupe una sustancia capaz de interactuar con ellos.

Adsorción; (Estricto) existencia de una concentración más elevada de cualquier componente en la superficie de una fase líquida o sólida que la que hay en el interior de la misma.

*Área superficial***:** Extensión de la superficie total determinada por un determinado método en unas condiciones establecidas.

Banda Prohibida: El intervalo de niveles de energía del electrón localizado entre la orilla superior de la banda de valencia y la orilla inferior de la banda de conducción es un semiconductor o en un aislante

Cobertura; Fracción de sitios activos en una superficie ocupados por adsorbato. También se le llama **recubrimiento**.

*Distribución del tamaño de poros***:** Representado por las derivadas (dA_p/dr_p) o (dV_p/dr_p), como una función de r_p, donde A_p, V_p y r_p son el área de las paredes de los poros, el volumen y el radio de los poros.

Energía libre de superficie; Trabajo en ergios necesario para aumentar la superficie de un líquido en 1 cm².

Exceso superficial; Cantidad de sustancia en el plano superficial por unidad de área.

Fase dispersante; Sustancia dentro de la cual se encuentra dispersa en otra. También conocida como **fase continua**.

Fotólisis; ruptura de enlaces químicos por causa de energía radiante

Histéresis; Aparece en el rango de multicapa de los isotermas de fisisorción se asocia normalmente con la condensación capilar en la estructura de mesoporos.

*Hueco***;** nivel de energía electrónica vacío, dentro de una banda de niveles electrónicos casi llena.

*Inhibidor***;** Un aditivo del electrólito que impide el paso de carga (favorece la pasivación)

Líquido newtoniano; Líquido en el que la viscosidad es proporcional a la velocidad de flujo o de agitación.

Monocapa; Capa adsorbida cuyo espesor es de una sola molécula.

Pasivación; la condición en la cual la corrosión normal es evitada para una película superficial adsorbida en el electrodo.

Promotor estructural; En un catalizador heterogéneo, es una sustancia que promueve la formación de una estructura muy porosa, por tanto, favorece una gran área superficial.

Promotor electrónico; En un catalizador heterogéneo, es una sustancia que ayuda a cambiar la electronegatividad del catalizador.

Razón de transferencia; Cociente entre el área ocupada por una monocapa, antes de transferirse a un sustrato y después de la transferencia.

SegregaR; es separar, apartar a alguien de algo o una cosa de otra.

Sinéresis; Expulsión de parte del medio dispersante a medida que la estructura de un gel se reorganiza a otra estructura más estable.

Sólido poroso; Es un sólido con poros, esto es, cavidades, canales e intersticios, que son más profundos que anchos.

Superficie; Frontera entre una fase condensada y un gas.

*Tamaño de poro***;** distancia entre dos paredes opuestas del poro

Técnica sol-gel; técnica para fabricar cerámicas en la que se hacen reaccionar alcóxidos metálicos con agua, para formar un gel que se puede trefilar cuando la mezcla de reacción alcanza cierta viscosidad. El óxido puro se obtiene eliminando después los materiales orgánicos que queda, por calentamiento.

Tensión superficial; Fuerza en dinas que actúa perpendicular a cualquier línea de 1 cm de longitud en la superficie del líquido (dina /cm).

Volumen de poros (V_p); volumen de los poros medido por un determinado método. [6]

VII. BIBLIOGRAFIA

1.-http://es.wikipedia.org/wiki/Cat%C3%A1lisis"

2.-J.M. Smith. Ingeniería de la Cinética Química. 13ª edición. Cecsa. Pag.351-415

3.-bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/…/sec.8.htm

4. - Alan L. Myers, Thermodynamics of Adsorption. Perteneciente a la publication Chemical Thermodynamics for Industry - Ed. T.M. Letcher, 2004 (Wikipedia)

5.-Blaise Pascal, Clermont-Ferrand France, Ciencia de las superficies y interfaces. Imperial, IRC in Semiconductor Materials, UK, IRC en materiales semiconductores. Queen Mary & Westfield, London, UK, and Química de superficies y electroquímica. Centros de investigación en estado sólido, catálisis, superficies. Reading (Depto. of Chemistry), UK, Catalysis. EPFL (Lausanne), France, Metalurgia. Arizona State (Center for Solid State Sci.) , EEUU, estado sólido. Virginia Tech. (Dept. of Chem. Engineering) , EEUU, Catalysis

6.-Dr. Víctor Manuel Rosas García. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Nuevo León. San Nicolás de los Garza, NL, México

7.-Maron & Protton. Fundamentos de Fisicoquímica. Págs. 826-828

8.- Pedro Gómez Esteban. Propiedades del óxido de titanio (IV) El tamiz Datos de Huntsman empresa líder mundial productora de óxido de titanio (IV)

9.-Wikipedia, Categorías: Óxidos/ Compuestos de silicio

10. –C. J. Brinker, G. W. Scherer, “Sol-Gel Science”. Academic Press, Boston USA. (1990). E. Desurvire. “Erbium-Doped Fiber Amplifiers”. (1996), M. Pollnau “Population Mechanisms in Erbium-Doped Solid-State Lasers” Ph.D. Dissertation. Bern, Switzerland (1996).

11.-Vianey Ruiz López. Influencia de la composición de soporte en catalizadores trimetalicos Ni-W-Mo para hidrosulfuraciòn. U.MS.N.H. Facultad de Ingeniería Química. Nov. 2006

12.-B. D. Cullity (1967). *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Thomas Heimburg (2007). *Thermal Biophysics of membranes*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.

13.-Infrarrojo, The Science of Spectroscopy - página de la NASA. Wiki de educación espectroscópica y filmes - introducción a la luz, sus usos en la NASA, ciencias del

espacio, astronomía, medicina y salud, investigación ambiental, y productos de consumo. Obtenido de "http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_infrarroja"
Categoría: Espectroscopia
14. J.R.Martínez, F.Ruiz. Mapeo estructural de Sílica Xerogel utilizando Espectroscopia Infrarroja. Facultad de Ciencia, Instituto Potosino de Investigación en Ciencia y Tecnología, Universidad Autónoma de San Luis Potosí
15.-Ing. Alexander Enrique Viloria Estrada, Ing. Alexander Saavedra Mambuscay. Ingeniería Metalurgia y Materiales
16.-O. Prieto y V. Rives. Preparación y caracterización de óxidos de manganeso no estequiomètricos. Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, Salamanca, España
17.-Daniel Sánchez Martínez, Azael Martínez de la Cruz, Enrique López Cuedllar, Ubaldo Ortiz Méndez Actividad fotocatalitica de L-Bi_2MoO_6 y H-Bi_2MoO_6 en la degradación de rodamina B por la acción de luz visible. División de Estudios de Posgrados, FIME-UANL.
18.-Bunjerd Jongsomjit, Sutti Ngamposri, and Piyasan Praserthdam. Role of Titania in TiO_2-SiO_2 mixed oxides-supported metallocene catalyst during ethylene/1-octene copolymerization. Department or Chemical Engineering, Center or Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand.
19.-Yi Zhang, Masahiko Koike, and Noritatsu Tsubaki .Preparation of alumina-silica bimodal pore catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. Department of Applied, School of Engineering, Toyoma University, Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan.
20.-Nabil Al-Yassir, Raymond Le Van Mao, and Francine Heng. Cerium promoted and silica-alumina supported molybdenum oxide in the zeolite-containing hybrid catalyst for selective deep catalytic cracking of petroleum naphtha. Industrial Catalysis Research Laboratory and Laboratories for Inorganic Materials, Department of Chemistry and Biochemistry, Concordia University, 7141 Sherbrook west, SP 275-09, Montreal Quebec, H4B 1R6 Canada.

21.-Tracy L. Thompson and John T. Yates, Jr. TiO2-Based photocatalysis: surface defects, oxygen and charge transfer. Surface Science Center, Department of Chemistry of Pittsburgh, Pittsburgh, PA 152600.

22.-Maria Cecília Furtes.Films Delgados Macro y Mesoporos: Arquitecturas Supramoleculares para el Diseño de Materiales Avanzados.Instituto Jorge Sabato, CNEA-UNSAM

23.-C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-Gel Science". Academic Press, Boston USA. (1990)

24.-E. Desurvire. "Erbium-Doped Fiber Amplifiers". (1996).

25.-M. Pollnau "Population Mechanisms in Erbium-Doped Solid-State Lasers" Ph.D. Dissertation. Bern, Switzerland (1996)

26.- J. Castañeda-Contreras, M. A. Meneses Nava, O. Barbosa G., E de la Rosa, J. Francisco M. Journal of Luminescence. 102-103. pp. 504-509. (2003).

27.- J. Castañeda-Contreras, M. A. Meneses Nava, O. Barbosa J. L. Maldonado, J. Francisco M. Journal of Optical materials Vol. 27. pp. 301-305. (2004)

28.-C. Coutier, M. Audier, J. Fick, R. Rimet, M. Langlet, "Aerosol-gel preparation of optically active layers in the system Er/SiO_2-TiO_2" *Thin Solid Films* 372, 177 (2000).

29.- J. D. Mackenzie, D. Ulrich, "Sol-gel optics, present status and future trends." *SPIE* Vol. 1328. (1990).

30.-L. C. Klein. "Sol-gel technology for thin films, fibres, preforms, electronics and special shapes". Noyes publications. USA (1998).

31.- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo de España: Ficha internacional de seguridad química del óxido de titanio (IV).

32.-C.J.Brinker, G. W. Scherer, "Sol-Gel Science". Academic Press, Boston USA (1990)

33.-E. Desurvire "Erbium-Dopped Fiber Amplifiers". (1996)

34.- M. Pollnau "Population Mechanisms in Erbium-Doped Solid-State Lasers" Ph.D. Dissertation. Bern, Switzerland (1996)

35.- J. Castañeda-Contreras, M. A. Meneses Nava, O. Barbosa G., E de la Rosa, J. Francisco M. *Journal of Luminescence*. 102-103. pp. 504-509. (2003).

36.-A. Morales Acevedo y G. Fco. Pérez Sánchez. Caracterización por Espectroscopia en el Infrarroja de Óxidos de Silicio depositados en el ambiente de N_2O. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Departamento de Ingeniería Eléctrica. Av. IPN 2508, 07360 México, D.F

37. - J. D. Mackenzie, D. Ulrich, "Sol-gel optics, present status and future trends." *SPIE* Vol. 1328. (1990)

38.–L. C. Klein. "Sol-gel technology for thin films, fibres, preforms, electronics and special shapes". *Noyes publications*. USA (1998).

39.- Donald R. Askeland. Ciencia e Ingeniería de los Materiales. 3ra edición. Edit. International Thomson. Pag. 37-68

40.-. Douglas A. Skoog F. James Holler, Timothy A Nieman. Principios de análisis instrumental. 5ta. Edición. Mc Graw. Págs. 291-317

41.-Schaffer, Saxena, Antolovich Sander, Warner. Ciencia y Diseño de Materiales para Ingeniería. (2ª. Edición en inglés) 1ª Edición en Español. Editorial Continental. Págs. 60-101

42.-Kanneth A. Rubinson, Judith F. Rubinson. Análisis Instrumental. Ed. Prentice Hall. Edición en Español. Págs. 399-404

43. J. Álvarez-Benedi, S. Bolado Rodríguez, I. Cancillo Carro, C. Calvo Revuelta. Dinámica de Adsorción-Desorción de Arsénico (V) en suelos de cultivo en castilla y León. Instituto Tecnológico Agrario y León, Ctra. De Burgos Km. 119, Valladolid. alvbenja@jcyl.es. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Valladolid. Prado de Magdalena s/n, 47005 Valladolid

44. Red de revistas cientificad de America Latina y el Caribe, España y Portugal.J. Martín, J. Monoya, E. Monsalve, C. Granada, L. Rios, G. Restrepo. Degradación de naranja de metileno en un nuevo motorreactor solar de placa plana con superficie corrugada.

45**.** Red de revistas cientificad de America Latina y el Caribe, España y Portugal. B. Llano, J.Marín, G. Restrepo, L.Ríos. Sintesis, caracterización y evaluación fotocatalitica de oxidos mixtos titanio-silicio.

46. Revista mexicana de ciencias Geologicas, v. 25, núm 1,2008, p. 135-144. y.Vargas, V. Gomez, E. Vazquez. Caracterización espectroscopica, quimica y morfologica y propiedades superficiales de una montmotillonita mexicana
47. http://adsorption.org/awm/ads/meso/BJH.htm

VIII. APÉNDICE

VIII.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La cinta metálica amorfa fue analizada con el Difractómetro de rayos-x (MODELO SIMENS D5000), empleando en su operación una lámpara de cobre (λ = 1.5406 A) a una aceleración de voltaje de 40 keV y una emisión de corriente de 20 mA para un rango de barrido de 10 a 90º con un tamaño de paso de 0.02º y tiempo de medida entre pasos de 0.6 segundos.

VIII.2. Determinación de Área Superficial

Los catalizadores dependen para su actividad, cuando menos en parte, de la extensión de su área superficial. Es difícil obtener áreas superficiales externas de más de 1 m^2/g por medio de una subdivisión de sólidos no porosos en partículas pequeñas. Para que resulten efectivos la mayoría de los catalizadores sólidos deben tener áreas superficiales del orden de 5 a 1000 m^2/g. Por consiguiente, los catalizadores sólidos casi siempre son porosos. En este tipo de materiales, las propiedades geométricas de los poros pueden afectar a la velocidad total de la reacción.

El método más común para la medición de áreas superficiales se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8° C) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie.
Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular.

Cuando el catalizador esta dispersado en un portador de área considerable, es posible que solo una parte del área del portador este recubierta con átomos catalíticamente activos y esta área puede ser de varios átomos de profundidad. Por

tanto, los átomos activos pueden estar juntos en grupo de modo que la superficie catalítica sea menor que si los átomos estuvieran más completamente dispersos o separados.

En el método clásico para determinar áreas superficiales se usa un aparato en su totalidad construido de vidrio para medir el volumen del gas adsorbido en una muestra del material sólido. El aparato opera a presiones bajas que pueden variarse desde casi cero hasta 1 atmosfera. La temperatura de operación es del orden de magnitud del punto de ebullición normal (0°C y 1 atm). Los datos obtenidos son volúmenes de gas a una serie de presiones en la cámara de adsorción. Los volúmenes observados se corrigen a cm^3 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.

Después de un análisis cuidadoso de muchos datos, se concluyó que la parte inferior de la región lineal corresponde a una adsorción monomolecular completa. Si este punto pudiera localizarse con precisión, el volumen de una capa de gas, ν_m. El volumen de gas correspondiente a la capa monomolecular, se tiene:

$$\nu_m = \frac{1}{I + S} \qquad \text{(I)}$$

Donde:

$S = \frac{(C-1)}{VmC}$ (IA)

$I = \frac{1}{VmC}$ (IB) a $\frac{P}{Po} = 0$ (IC)

El volumen ν_m puede convertirse fácilmente al número de moléculas adsorbidas. Sin embargo, para determinar el área absoluta es necesario seleccionar un valor para el área cubierta por una molécula adsorbida. Si esta área por moléculas es α el área de superficie total está dada por la relación.

$$S_g = [VmNo/V]\alpha \qquad \text{(II)}$$

N_o: numero Avogadro, $6.02*10^{23}$ moléculas/ mol, y ν es el volumen por mol de gas a las condiciones de ν_m. Puesto que ν_m se registra a temperatura y presión normales, ν=22400 cm^3/mol g.

Emmett y Brunauer propusieron que α fuera el área proyectada por una molécula en la superficie cuando las moléculas están distribuidas en paquetes bidimensionales. El resultado obtenido por ello es un poco mayor que el que se obtiene, suponiendo que las moléculas adsorbidas son esféricas y que su área proyectada en la superficie es circular. La ecuación propuesta:

$$\alpha = 1.09[\frac{M}{No\rho}]^{2/3} \qquad \text{(III)}$$

M= peso molecular

ρ= densidad de las moléculas adsorbidas. [2]

VIII.3 Distribución del volumen de poros

Existen 2 métodos para medir la distribución del volumen de poros.

1) Método de penetración de mercurio

2) Método, el experimento de adsorción de nitrógeno para medir el área superficial.

En este caso de análisis el método utilizado fue el de desorción de nitrógeno.

VIII.3.1. Método de desorción de nitrógeno

A medida que se continúa el experimento de adsorción de nitrógeno a temperaturas bajas hasta llegar a las capas adsorbidas son presiones más altas, se presenta una adsorción en capas múltiples y en última instancia suficientemente gruesas para llenar completamente el poro. Entonces, la subsecuente acumulación de nitrógeno resultara en una condensación capilar. Puesto que la presión de vapor disminuye a medida que el tamaño del capilar se hace más pequeño, dicha condensación se presentara primero en los poros más pequeños. La condensación será completa, esto es, P/Po$\rightarrow$1.0, cuando la totalidad de espacios vacios esté llena de nitrógeno condensado.

La ecuación Kelvin proporciona una relación entre la presión de vapor y el radio de la superficie cóncava del menisco de líquido. Puesto que parte del nitrógeno se adsorbe en la superficie, por consiguiente no está presente como condensación capilar, la relación de Kelvin debe corregirse con respecto al espesor δ de las capas adsorbidas con esta correlación, el radio del poro queda expresada en función de la relación de presión de saturación (presión de vapor en el poro, P, dividido entre la presión de vapor normal, Po

$$\alpha - \delta = \frac{-2\sigma V1 cos\theta}{RgTIn(\frac{P}{Po})} \qquad \text{(a)}$$

Donde:

V_1= volumen molar del liquido condensado

σ= tensión superficial

θ= ángulo de contacto entre la superficie y el condensado.

Puesto que el nitrógeno moja completamente la superficie cubierta con la capa adsorbida, θ=0° y cos θ = 1. El espesor δ depende P/Po

$$\delta(Å) = 9.52 \left(\log[\frac{Po}{P}]\right)^{-\frac{1}{n}} \qquad \text{(b)}$$

Para el nitrógeno a -195.8 °C (P_{eb} normal), la ecuación anterior P/α -δ en angstroms es:

$$\alpha - \delta = 9.52 \left(\log[\frac{Po}{P}]\right)^{-1} \qquad \text{(c)}$$

Para un determinado valor de P/Po, las ecuaciones (b) y (c) dan el radio de poro por encima del cual todos los poros estarán vacíos de condensado capilar. Por tanto, si se mide la cantidad de desorción para varios valores de P/Po, se puede evaluar el volumen de los poros a diversos radios. La diferencia de la curva para un volumen de poros acumulativo en función del radio, proporciona la distribución del volumen.

La IUPAC reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño; [2]

Macroporos >50 nm

Mesoporos 2-50 nm

Microporos 2 nm

VIII.4. BHJ (Metodo Barret-Joyner-régimen Halenda)

Barret-Joyner-régimen Halenda (1955) para el cálculo de la distribución de mesoporo partir de los datos de adsorción de nitrógeno se puede resumir en la fórmula:

$$v_{ads}(x_k) = \sum_{i=1}^{k} \Delta V_i(r_i \le r_c(x_k)) + \sum_{i=k+1}^{n} \Delta S_i t_i(r_i > r_c(x_k))$$

En esta fórmula, los anuncios de V ($x_{k)}$ es el volumen de (el líquido) adsorbato [cm^3 / g] a la presión relativa x_k (calculado a partir del valor de adsorción se expresa en [cm^3 / g STP] de anuncios v (x) = 0.0015468 A (x)), volumen V de los poros se da en [cm^3 /g], S es la superficie [m^2 / g] y t es el espesor de la capa adsorbida (en unidades apropiadas).

Esta fórmula dice, que la cantidad adsorbida en el punto k-o de la adsorción isoterma puede ser dividido en 2 partes distintas:

1 ° es un volumen de condensado en todos los poros de tamaño más pequeño que algunas características en función de la presión relativa actual, $_c$ r ($x_{k),}$

2 K es un volumen de la película adsorbida en todos los poros más grandes, calcula una suma de términos: Σ (superficie de los poros) (espesor de la película en los poros). [47]

VIII.5. Espectroscopia Infrarroja (IR)

La radiación infrarroja, radiación térmica o radiación IR es un tipo de radiación electromagnética de mayor longitud de onda que la luz visible, pero menor que la de las microondas. Consecuentemente, tiene menor frecuencia que la luz visible y mayor que las microondas. Su rango de longitudes de onda va desde unos 700 nanómetros hasta 1 milímetro. La radiación infrarroja es emitida por cualquier cuerpo

cuya temperatura sea mayor que 0 Kelvin, es decir, −273,15 grados Celsius (cero absoluto).

El nombre de infrarrojo significa por debajo del rojo pues su comienzo se encuentra adyacente al color rojo del espectro visible

Los infrarrojos se pueden categorizar en:

- *Infrarrojo cercano* (0,78-1,1 μm [14000-4000 cm^{-1}]); las bandas de absorción en esta zona son sobretonos o combinaciones de las bandas vibracionales de tensión que se producen en la región de 3000 a 1700 cm^{-1}. Los enlaces implicados por lo general son: º C-H º N-H º O-H
- *Infrarrojo medio* (1,1-15 μm; [4000-400 cm^{-1}]); la absorción es característica de vibraciones de estiramiento del H con elementos de masa 19 o menos. Cuando están acopladas con masa más pesadas, las frecuencias se superponen en la región de enlace triple. (4.0-5.0μm). Las frecuencias de enlaces dobles quedan en la región entre (5.0-6.5μm)
- *Infrarrojo lejano* (15-100 μm; [400-10 cm^{-1}]) contiene las vibraciones de flexión de Carbono, Nitrógeno, Oxígeno, y Flúor con masa superior a 19 y vibraciones moleculares adicionales de sistemas cíclicos o insaturados.

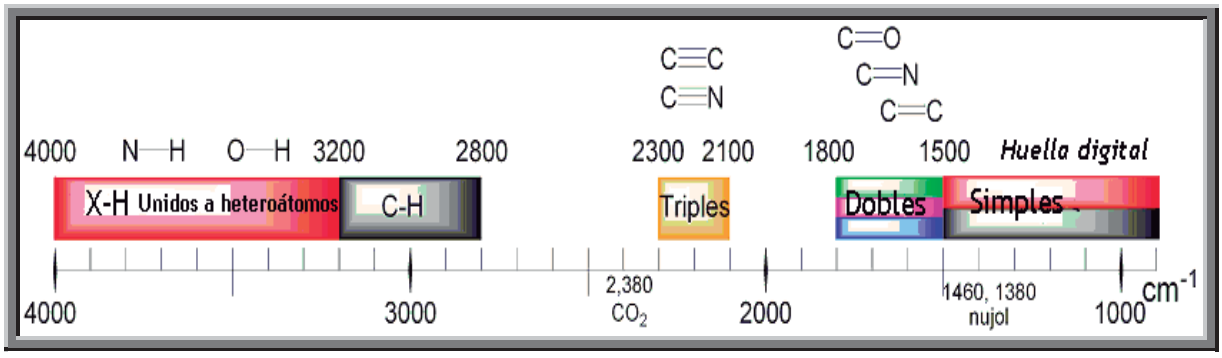
La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran, es decir, los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales vibracionales).

Las frecuencias resonantes o frecuencias vibracionales son determinados por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y, eventualmente por el acoplamiento vibrónico asociado. Para que un modo vibracional en una molécula sea activo al IR, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente.

En particular, en las aproximaciones de Born-Oppenheimer y armónicas, i.e. cuando el Hamiltoniano molecular correspondiente al estado electrónico puede ser aproximado por un oscilador armónico en la vecindad de la geometría molecular de equilibrio, las frecuencias resonantes son determinadas por los modos normales correspondientes a la superficie de energía potencial del estado electrónico de la molécula.

Sin embargo, las frecuencias resonantes pueden estar en una primera aproximación relacionadas con la fuerza del enlace, y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones puede ser asociada con un tipo particular de enlace.

Generalmente, cuando se habla de equipos emisores de infrarrojo, se distinguen cuatro tipos en función de la longitud de onda que utilicen:

1. Emisores de infrarrojo de onda corta
2. Emisores de infrarrojo de onda media rápida
3. Emisores de infrarrojo de onda media
4. Emisores de infrarrojo de onda larga

Los infrarrojos se utilizan en los equipos de visión nocturna cuando la cantidad de luz visible es insuficiente para ver los objetos. La radiación se recibe y después se refleja en una pantalla. Los objetos más calientes se convierten en los más luminosos. [13-14]