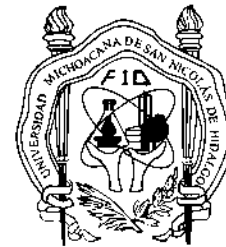




Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Facultad de Ingeniería Química



**“POLVOS DE TITANIA DOPADA CON CERIA PREPARADOS POR LA
RUTA SOL-GEL”**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta:

Jesús Grajeda Rosas

Asesor:

Dra. María Ilya Espitia Cabrera

Coasesor:

Dra. María Eugenia Contreras García

Morelia Mich. Agosto de 2011

RESUMEN

En la actualidad, todos los países generan grandes cantidades de aguas residuales provenientes de los procesos industriales que son difíciles de tratar. Con el fin de eliminar los contaminantes de origen orgánico se propone la degradación de éstos mediante la fotoquímica. En esta tesis se propone la oxidación avanzada para eliminar compuestos orgánicos. El dióxido de titanio TiO_2 (titania) en su fase anatasa es uno de los compuestos más utilizados para los procesos de oxidación avanzada razón por la cual se ha realizado en este trabajo una síntesis del dióxido de titanio dopado con ceria mediante la ruta sol-gel. Una de las limitaciones de dióxido de titanio es que solo se activa con luz UV y por esta razón se busca la introducción de otros compuestos como la ceria variando su concentración con el objeto de disminuir el valor del band-gap. Las sales precursoras utilizadas fueron el butóxido de titanio y acetato de cerio. Una vez obtenidos los polvos de $\text{Ti}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_2$ y $\text{Ti}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_2$ se caracterizaron mediante las siguientes técnicas: difracción de rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y determinación de área superficial (BET). Para probar la actividad fotocatalítica de los mismos, se llevó a cabo la degradación del azul de metileno en presencia de luz UV y visible. Encontrando que el compuesto sintetizado que mejor degradó fue el $\text{Ti}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_2$, degradando un 95% en una hora en la región visible.

El esqueleto de la ciencia son los hechos, pero los músculos y los nervios son el significado que se les confiere, y el alma de la ciencia son las ideas. **Ruy Pérez Tamayo**. Científico mexicano.

Dedicado a mi mami Lupita por darme la vida y por ser el más grande de mis ejemplos a seguir. A mis abuelitos Aureliano y Pachita porque estoy seguro que desde el cielo ellos me han dado sus bendiciones, y a mi sobrinita Ximena, porque a pesar de ser tan chiquita ha llenado mi corazón de alegría.

AGRADECIMIENTOS

La presente Tesis es un esfuerzo en el cual, directa o indirectamente, participaron varias personas leyendo, opinando, corrigiendo, teniéndome paciencia, dándome ánimo y acompañándome en los momentos buenos y malos.

Primero que nada, quiero dar gracias a Dios, por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante este el periodo de estudio.

Agradezco a la Dra. María Ilya Espita Cabrera, mi asesora, por ser más que mi guía en la realización de la presente, por haber confiado en mi persona, por la paciencia y por la dirección de este trabajo. Al Dr. Ricardo Rangel Segura por dedicarme su tiempo y brindarme parte de sus grandes conocimientos; y a la Dra. María Eugenia Contreras García por sus grandes aportes en los aspectos técnicos del presente.

A mi familia que siempre estuvo al pendiente de mis avances en la carrera: a mi padre Marcial Grajeda, a mis hermanos Alejandro y Héctor, a mi abuelita Marina, a mis tíos Ricardo, Rebeca, Chava, Bertha y en especial a mi tía Sofía por el apoyo económico y moral que siempre me ha brindado.

Gracias también a mis compañeros, que me apoyaron y me permitieron entrar en su vida durante más de cinco años de convivir dentro y fuera del aula de clase. Manuel, Nacho, Charlen, Zurita, Diego, Carmen y Cheque.

A ti Liliana, que desde un principio hasta el día de hoy sigues dándome ánimo para terminar este proceso.

Al I. Q. Josué Daniel García por su gran ayuda en cada fase de la experimentación y por su siempre buena disposición.

A los técnicos que me ayudaron en la caracterización de los polvos: a la Sra. Victoria Luque Valdivia, al Ing. Francisco Solorio Gonzales y al M. C. Héctor D. Orozco Hernández.

En general quisiera agradecer a todas y cada una de las personas que han vivido conmigo la realización de esta tesis, con sus altos y bajos y que no necesito nombrar porque tanto ellas como yo sabemos que desde los más profundo de mi corazón les agradezco el haberme brindado todo el apoyo, colaboración, ánimo y sobre todo cariño y amistad.

Gracias a todos.

P.I.Q. Jesús Grajeda Rosas.

INDICE

	Página
RESUMEN	i
DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 JUSTIFICACIÓN	3
1.2 OBJETIVO GENERAL.....	4
1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
1.3 HIPÓTESIS	4
2. MARCO TEÓRICO	5
2.1 OXIDO DE TITANIO	5
2.2 APLICACIONES DE LA TITANIA	6
2.3 LA CERIA	7
2.4 CATÁLISIS Y CATALIZADORES	8
2.5 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	9
2.6 DESCONTAMINACIÓN DEL AGUA POR FOTOCATÁLISIS.....	11
2.7 PROCESO DE DEGRADACIÓN OXIDATIVA	13
2.8 PROCESO SOL-GEL.....	13

2.9 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS.....	15
2.9.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	15
2.9.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	15
2.9.3 DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL (MÉTODO BET).....	16
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	18
3.1 MATERIAS PRIMAS.....	18
3.2 SÍNTESIS DE LOS POLVOS, MÉTODO SOL-GEL.	18
3.3 CARACTERIZACIÓN.....	21
<i>Difracción de rayos x (DRX)</i>	21
<i>Microscopía electrónica de barrido (MEB)</i>	22
<i>Área superficial específica</i>	23
<i>Prueba de actividad fotocatalítica</i>	25
<i>Degradación del azul de metileno</i>	25
4. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	28
4.1 RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS POSTERIORES.....	39
5. CONCLUSIONES	40
BIBLIOGRAFÍA	41

1. INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de la sociedad para la descontaminación de aguas de diversos orígenes, materializada en regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado, en la última década, al desarrollo de nuevas tecnologías de purificación.

En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar [1]. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza exigido por ley o para el uso ulterior del efluente tratado. Por otra parte la mayoría de las industrias como alimenticia, textilera y papelera arrojan a las aguas residuales grandes cantidades de contaminantes de origen orgánico como: la lanolina, aldehídos (formaldehído, acetaldehído), ácido acético, amoníaco y sus derivados, metilnaftaleno, hexano, estireno, clorobenceno, clorometilbenceno, p-diclorobenceno, o-diclorobenceno, triclorobenceno, acetato de etilo, percloroetileno, éster metílico, acrilatos, diisocianatos, benzoato de butilo, bifenilo, clorofluorocarbonos, entre otros [2], haciendo que el agua requiera de un tratamiento para su reúso.

Los últimos avances en la purificación de aguas son principalmente la oxidación de compuestos orgánicos tóxicos, persistentes y acumulables, utilizándose tecnologías ó Procesos Avanzados de Oxidación (PAO'S), los cuales son métodos catalíticos químicos o fotoquímicos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, como el radical hidroxilo ($\bullet\text{HO}$), el cual posee alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica [3]. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados

también a contaminantes de aire y suelos. Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus.

En la actualidad se realizan investigaciones aplicando procesos de oxidación avanzada, entre los cuales se encuentra la fotocatalisis homogénea y heterogénea. La fotocatalisis es un método del cual existen muchas investigaciones que han mostrado que la degradación de contaminantes orgánicos se pueden llevar a cabo a bajas y medianas concentraciones, con una generación baja en contaminantes secundarios. Existen varios fotocatalizadores: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Sb_2O_4 , CdS , ZnS , etc. En investigaciones anteriores se ha observado que el mejor desempeño fotocatalítico, con máximos rendimientos se obtienen con dióxido de titanio en fase anatasa [4]. El óxido de titanio TiO_2 (titania) es un semiconductor de energía de band-gap (banda prohibida) de 3.2 y 3 eV para sus fases cristalinas, anatasa y rutilo, respectivamente, con propiedades fotocatalíticas bien conocidas, las cuales tienen enorme potencial en procesos de control de contaminación de la fase líquida y gaseosa bajo la irradiación de luz ultravioleta que exceda esta energía. Dicha potencialidad aumentaría si el proceso fotocatalítico se pudiera dar con la presencia de luz visible. Actualmente hay diversas evidencias de la eficiencia de la titania para degradar moléculas contaminantes así como obtener hidrógeno a partir de la molécula de agua (hidrógeno que puede ser usado como combustible limpio) [5-7]. El objetivo de muchas investigaciones actualmente, es lograr estos procesos usando luz visible, para esto ha sido investigado este mismo semiconductor dopado con metales de transición, sin embargo en este caso se presenta un problema relacionado con la introducción de vacancias de oxígeno localizadas entre 0.75 y 1.18 eV debajo del mínimo de la banda de conducción, las cuales reducen la movilidad de los electrones en el volumen del material. En trabajos anteriores se ha encontrado cuando se dopa a la titania con concentraciones pequeñas del metal de transición se obtienen mejores resultados [8-9]. La titania es utilizada en diversas formas, como polvo, como película ó soportado en películas de polietileno [10].

Algunas de las principales investigaciones recientes se han hecho con materiales fotocatalíticos como: ZnO, CaBiVWO₈, CaBiVMoO₈, BiVO₄, y ZnS, aunque estos son menos usados que la titania [11-14].

1.1. JUSTIFICACIÓN

Muchas industrias, entre otras: las textileras, alimenticias y las papeleras arrojan en las aguas residuales diversos contaminantes de origen orgánico e inorgánico. De ahí la importancia de investigar materiales como la titania dopada para fotodegradar por medio de luz visible compuestos orgánicos contaminantes.

1.2. OBJETIVO GENERAL

Obtener polvos de titania dopada con ceria.

1.2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener polvos de titania dopada con ceria con diferentes concentraciones de ceria ($\text{Ti}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_2$ y $\text{Ti}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_2$).
- Determinar la temperatura y el tiempo de calcinación para la cual se encuentra la titania en fase anatasa.
- Caracterizar los polvos obtenidos con el microscopio electrónico de barrido (MEB) para conocer su morfología.
- Determinar por el método BET el área superficial de los poros.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los polvos obtenidos en la degradación del azul de metileno en presencia de luz UV y visible.

1.3. HIPÓTESIS

Con la propuesta de usar la ceria como dopante de la titania se espera que la luz visible excite a la titania dopada y se degraden compuestos orgánicos en un tiempo corto.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. EL OXIDO DE TITANIO

El óxido de titanio (IV), dióxido de titanio o titania es un compuesto cuya fórmula es TiO_2 . Es utilizado en los procesos de oxidación avanzada fotocatalizada. Se presenta en la naturaleza en varias formas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octahédrica) y broquita (estructura ortorómbica). La titania en su fase rutilo y anatasa se producen industrialmente en grandes cantidades y se utilizan como pigmentos y catalizadores y en la producción de materiales cerámicos.

Tiene gran importancia como pigmento blanco por sus propiedades de dispersión, su estabilidad química y su no toxicidad. Es un fotocatalizador muy eficaz, esto quiere decir que acelera mucho las reacciones químicas provocadas por la luz. La titania con predominio de la fase anatasa, es el material más comúnmente usado en fotocatalisis. También es el precursor usual en la preparación de catalizadores soportados [15]. Hay varios proyectos en marcha para conseguir alternativas a los paneles solares fotovoltaicos, y todos ellos utilizan tintes mezclados con titania para producir una especie de fotosíntesis artificial.

La titania es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV, es un compuesto anfotérico (puede reaccionar ya sea como un ácido o como una base), 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 fluorhídrico [16, 30].

La titania puede ser activado con radiación menor de 387.5 nm, es económico, insoluble, fotoestable, altamente estable en medios no muy ácidos o básicos y aunque únicamente utiliza del 3 al 4% de la energía del espectro UV de la luz solar, ha sido usado para sensibilizar la fotodegradación de muchos compuestos orgánicos. Su actividad sensibilizadora se realiza en suspensión, por lo tanto se dice que es en fase heterogénea. Aunque hay diferentes fuentes de la titania, la marca comercial Degussa P-25 es la que más se ha usado debido a que su naturaleza está bien

definida, se trata de una mezcla de anatasa y rutilo (70:30), no poroso, un área superficial de 55 ± 15 m²/g y un tamaño de partícula promedio de 30 nm y además posee una alta actividad fotocatalítica [17].

2.2. APLICACIONES DE LA TITANIA

Los pigmentos de titania se utilizan principalmente en la producción de pinturas y plásticos, así como en papel, tintas de impresión, cosméticos, productos textiles y alimentarios. La titania es el pigmento más habitualmente utilizado en el mundo, que proporciona a los productos finales una brillante blancura, opacidad y protección.

En el sector de las artes gráficas (impresión) donde se opera con espesores de recubrimientos de menos de 100 micras, se utilizan pigmentos de titania muy finos. También tiene aplicaciones en las fibras sintéticas, eliminando la apariencia grasosa causada por las propiedades translúcidas de la resina. Los pigmentos de anatasa son preferidos en esta aplicación. Otras áreas de aplicación de la titania incluyen la industria cerámica, la manufactura de cemento blanco y el coloreado de hule o linóleo. Los pigmentos de titania también se utilizan como absorbentes de los rayos UV en productos para el bronceado, jabones, polvos cosméticos, cremas, pasta de dientes, papel de cigarro y la industria cosmética. La titania también se ha empleado como agente blanqueador y opacificador en esmaltes de porcelana, dando un acabado final de gran brillo, dureza y resistencia al ácido. Es un pigmento blanco permanente que se emplea en pinturas, papel y plásticos, asimismo tiene una amplia gama de aplicaciones en la industria química en general [16].

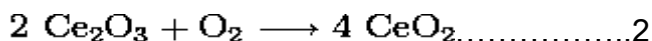
2.3. LA CERIA

El óxido cerio (IV), CeO_2 o ceria, se le conoce como el óptico rojo es un compuesto químico formado por el calcinado del oxalato de cerio o el hidróxido de cerio $[\text{Ce}(\text{OH})_4]$. El óxido de cerio (IV) pulverizado se emplea en cerámicas para sensibilizar un cristal fotosensible. Puede tomar un color transparente a luz visible a causa de la absorción de la radiación ultravioleta que efectúa.

Los óxidos de cerio (III y IV) son usados como catalizadores para reducir las emisiones de gas de los automóviles. El óxido de cerio (IV), se reduce mediante el monóxido de carbono (CO) del vehículo a óxido de cerio (III) esto se presenta en la reacción 1 y 2:



Cuando hay un exceso de oxígeno, el proceso es invertido y el óxido de cerio (III) se convierte en óxido de cerio (IV):



También es empleado en las paredes de hornos autolimpiadores como catalizador de hidrocarburos a altas temperaturas.

El ciclo del óxido de cerio (III)-óxido de cerio (IV) es un ciclo termoquímico de dos pasos que permite la descomposición del agua para la obtención de hidrógeno.

A causa de la absorción de la radiación ultravioleta, así como por su baja acción catalizadora, podría convertirse en un suplente del óxido de zinc (ZnO) y del a titania en las cremas solares [18].

2.4. CATÁLISIS Y CATALIZADORES

La catálisis consiste en la alteración de la velocidad de reacción química, producida por la presencia de una sustancia adicional, llamada catalizador, que no resulta químicamente alterada en el transcurso de la reacción [19]'. El campo de aplicación de la catálisis abarca tanto la prevención de la contaminación, mediante la elaboración de nuevas rutas catalíticas más limpias, como su eliminación, mediante diversos métodos de oxidación que pueden utilizar el catalizador en estado sólido con este fin. La fotocatálisis heterogénea, y otros procesos avanzados de oxidación, son buenos ejemplos de la aplicación de la catálisis como tratamiento para la destrucción de contaminantes. La fotocatálisis heterogénea permite la degradación, e incluso mineralización, de contaminantes orgánicos recalcitrantes presentes en el agua o en el aire, básicamente mediante el uso de un semiconductor, una fuente de irradiación y la presencia de oxígeno en el medio de reacción [19].

Un catalizador es una sustancia que dentro de un sistema de reacción se limita a modificar la velocidad de transformación. Los principales requisitos que deben cumplir los catalizadores [20,21] son:

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

2.5. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta por un sólido, que normalmente es un semiconductor, de fotones de luz, visible o UV, con energía suficiente, igual o superior a la energía del band-gap del semiconductor, E_{gap} (diferencia de energías entre el mínimo de la banda de conducción E_c y el máximo de la banda de valencia E_v en un semiconductor). Las reacciones de oxidación o reducción se presentan en la superficie del sólido excitado o en la región interfacial entre el sólido excitado y la solución, sin que el catalizador (el sólido) sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas [3]:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador (fotosensibilizadores) las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

Un sistema fotocatalítico consiste en partículas de semiconductor suspendidas en un disolvente, normalmente agua, que cuando son iluminadas por la radiación solar o luz artificial se fotoactivan provocando una serie de reacciones primarias de reducción y oxidación. Un semiconductor contiene una banda de valencia, completa de electrones y una banda de conducción con estados energéticos que se encuentran vacíos. El salto energético entre ambas bandas es lo que se denomina energía de banda prohibida (E_{gap}) y con la radiación ultravioleta, que posee la suficiente energía, provocan pares electrón / hueco. El hueco es formado por el paso de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, facilitando reacciones de oxidación-reducción como lo muestra la figura 2.1.

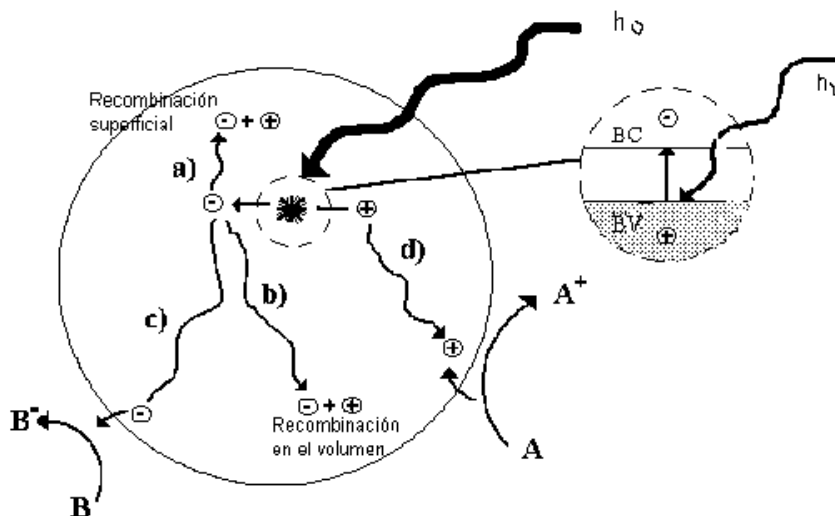
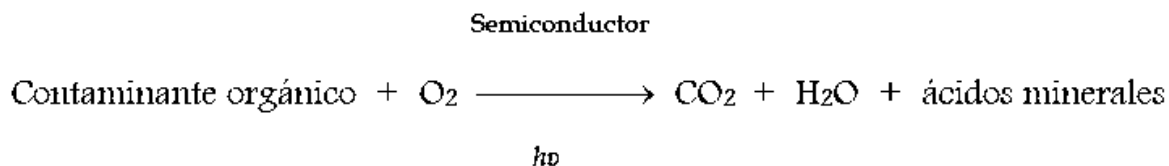


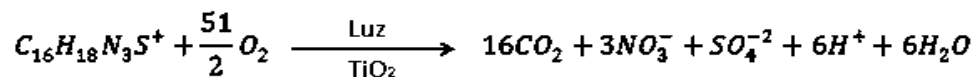
Figura 2.1. Procesos que ocurren en la superficie de un semiconductor bajo radiación [20]

La actividad sensibilizadora de la titania se realiza en suspensión, por lo tanto se dice que es en fase heterogénea. La titania no sufre transformaciones químicas comportándose como un catalizador y por tal razón la fotodegradación sensibilizada con titania se denomina fotocatalisis en fase heterogénea [3].

La reacción global para la degradación de compuestos orgánicos es la siguiente [22]:



Y para el caso particular de degradación del azul de metileno se da la siguiente reacción:



2.6. DESCONTAMINACIÓN DEL AGUA POR FOTOCATÁLISIS

Además del campo principal de la remoción de contaminantes orgánicos, la descontaminación fotocatalítica del agua también puede emplearse para la recuperación o la detoxificación de contaminantes inorgánicos. Es posible convertir diferentes aniones tóxicos en compuestos inofensivos o menos dañinos mediante un proceso de oxidación utilizando titania como fotocatalizador. Por ejemplo, el nitrito se oxida a nitrato, el sulfuro, el sulfito y el tiosulfato se convierten en sulfato, mientras que el cianuro se convierte en isocianato, en nitrógeno o en nitrato. En general, el elemento central (S, N, P, C, etc.) pasa a su estado de oxidación máximo. Estas reacciones se presentan en el figura 2.2:

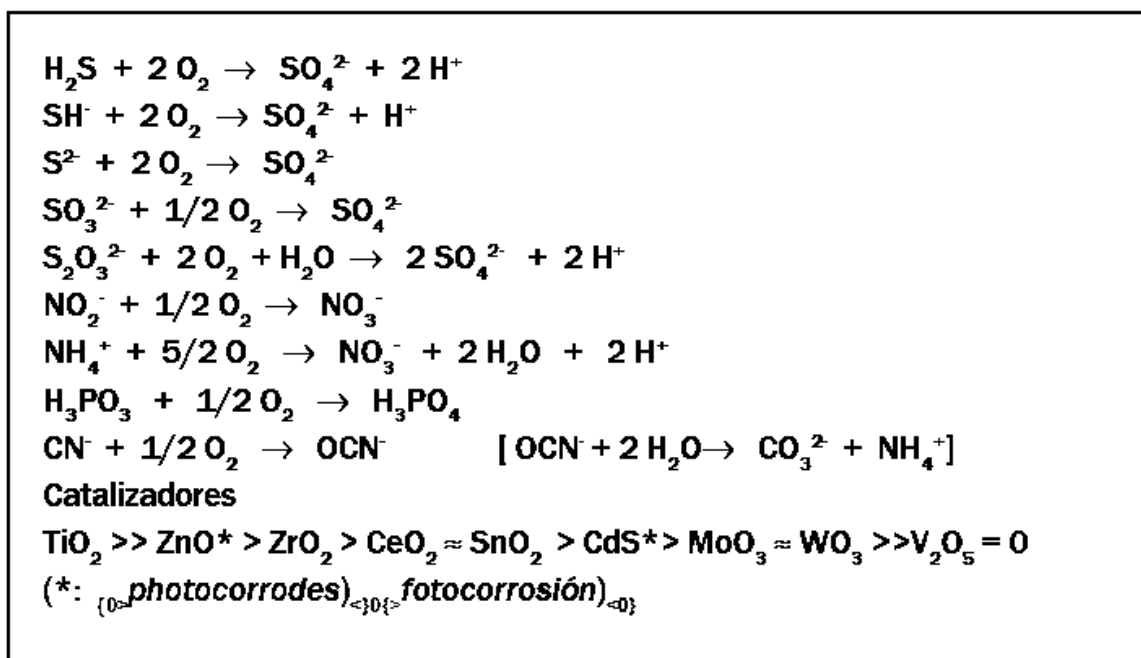


Figura 2.2. Descontaminación fotocatalítica de soluciones acuosas que contienen aniones comunes.

Existe una gran gama de compuestos orgánicos que se pueden degradar por fotocatalisis heterogénea [4, 29]. En la tabla 2.1 se muestra una tabla de algunos de ellos.

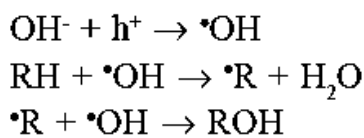
Clase de compuestos orgánicos	Ejemplos
Alcanos	Isobutano, pentano, heptano, ciclohexano, parafinas
Haloalcanos	Mono-, di-, tri- y tetraclorometano, tribromoetano, 1,1,1-trifloro-2,2,2 tricloroetano
Alcoholes alifáticos	Metanol, etanol, propanol, glucosa
Ácidos carboxílicos alifáticos	Ácidos fórmico, etanoico, propanoico, oxálico, butírico, málico
Alquenos	Propeno, ciclohexeno
Haloalquenos	1,2-dicloroetileno, 1,1,2-tricloroetileno
Aromáticos	Benceno, naftaleno
Haloaromáticos	Clorobenceno, 1,2-diclorobenceno
Nitrohaloaromáticos	Dicloronitrobenceno
Compuestos fenólicos	Fenol, hidroquinona, catecol, metilcatecol, resorcinol, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -cresol, nitrofenol
Halofenoles	2-, 3-, 4-Clorofenol, pentaclorofenol, 4-fluorofenol
Amidas	Benzamida
Ácidos carboxílicos aromáticos	Ácidos benzoico, 4-aminobenzoico, ftálico, salicílico, <i>m</i> - y <i>p</i> -hidroxibenzoico, clorohidroxibenzoico, clorobenzoico
Agentes tensoactivos	Dodecilsulfato de sodio, polietilenglicol, dodecibencensulfonato sódico, trimetilfosfato, fosfato de tetrabutilamonio
Herbicidas, plaguicidas	Atrazina, prometron, propetrina, bentazona 2-4 D, monuron, etc.
Órganofosforados	DDT, paration, lindano, tetraclorovinfos, fenitrotion, etc.
Colorantes	Azul de metileno, rodamina B, naranja metilo, fluoresceína, rojo Congo

Tabla 2.1. Lista ilustrativa de contaminantes acuosos mineralizados por fotocátalisis

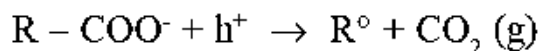
2.7. PROCESO DE DEGRADACIÓN OXIDATIVA

La especie oxidante fundamental es el hueco h^+ creado por la absorción de la luz, que puede actuar de dos maneras:

- generación de radicales $\cdot O$, los que a continuación extraen un átomo de hidrógeno de una molécula RH para formar agua y un radical $\cdot R$. Este radical a su vez puede transformarse en alcohol por acción del $\cdot OH$, alcohol que a continuación genera un aldehído o una acetona y eventualmente un ácido.



- reacción directa del h^+ con un anión, especialmente con carboxilatos. Esta es la reacción *foto-Kolbe*, que es fundamental en el proceso de degradación de compuestos orgánicos porque permite degradar un compuesto C_n en uno C_{n-1} mediante la pérdida de una molécula final de CO_2 [4].



2.8. PROCESO SOL-GEL

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) y la hidrólisis y 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 [23].

El proceso Sol-Gel permite sintetizar materiales cerámicos de alta pureza y homogeneidad a través de diferentes técnicas de preparación del proceso tradicional de la fusión de óxidos. Este proceso ocurre en una solución líquida de precursores

organometálicos (TMOS, TEOS, Zr (IV)-propóxido, Ti (IV)-butóxido, etc), que, por medio de reacciones de hidrólisis y condensación, llevar a la formación de una nueva fase (SOL). El Sol está hecho de partículas sólidas de un diámetro de unos pocos cientos de nanómetros suspendidas en una fase líquida. A continuación, las partículas se condensan en una nueva fase (GEL) en el que la macromolécula es un sólido sumergido en una fase líquida (disolvente). Secado del gel por medio de tratamientos de baja temperatura (25 a 100 °C), es posible obtener matrices sólidas porosas (xerogeles). La característica fundamental del proceso de sol-gel es que es posible generar material cerámico a una temperatura cercana a la temperatura ambiente. Por lo tanto este procedimiento abierto la posibilidad de incorporar en estos vasos dopantes blandos, tales como moléculas de colorante fluorescente y cromoforos orgánicos [23, 30]. En el siguiente cuadro se muestra un esquema del proceso sol-gel.

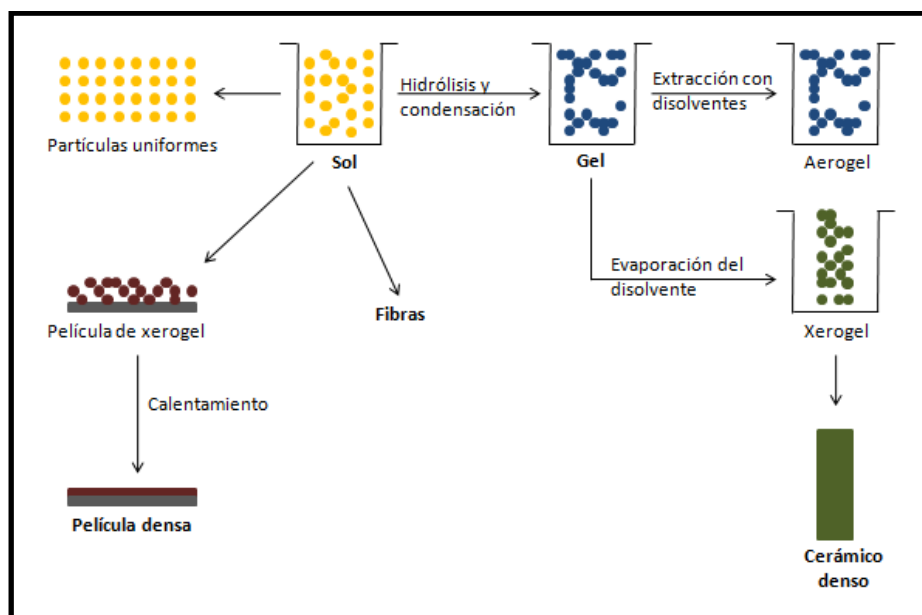


Figura 2.3. Esquema representativo del proceso sol-gel

2.9. TÉCNICAS UTILIZADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS

2.9.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El fenómeno de la difracción de Rayos X consiste básicamente en un proceso de interferencias constructivas de ondas de rayos X que se produce en determinadas direcciones de espacio. Significa que las ondas tienen que estar en fase, lo que ocurre cuando su diferencia de trayectoria es cero o un múltiplo entero de longitudes de onda. El fenómeno de la difracción se ha convertido en una técnica experimental de extendido uso, debido básicamente al amplio campo de aplicación que se pueden encontrar para el estudio de sustancias cristalinas. Hoy día esta técnica constituye una habitual herramienta de trabajo con una extraordinaria utilidad en muy distintas disciplinas científicas y tecnológicas, por el carácter polifacético en lo que se refiere a la gran variedad de información que proporciona [24].

2.9.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. El microscopio dispone de un cañón de electrones que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones. El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico. Los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, de forma que tiene que hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características. Cuentan con un sistema que registra o muestra la imagen que producen los electrones. Un microscopio electrónico de barrido crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. El MEB explora la superficie de la imagen punto por punto. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra

o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200 000 veces o más [25].

2.9.3 DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL (MÉTODO BET)

La teoría de BET tiene como objetivo explicar la física de adsorción de gases de moléculas en una superficie sólida y sirve como base para una técnica de análisis importante para la medición de la superficie específica de un material. En 1938, Stephen Brunauer, Pablo Hugo Emmett y Edward Teller publicaron un artículo sobre la teoría de BET en un blog por primera vez. El concepto de la teoría es una extensión de la teoría de Langmuir, que es una teoría de la monocapa de adsorción molecular, a la adsorción de múltiples capas con las siguientes hipótesis:

- (a) las moléculas de gas físicamente adsorben sobre una superficie sólida en capas infinitamente;
- (b) no hay interacción entre cada capa de adsorción, y
- (c) la teoría de Langmuir se puede aplicar a cada capa. La ecuación BET resultante se expresa por la ecuación:

$$\frac{1}{v \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{c - 1}{v_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m c}$$

P y P_0 es el equilibrio y la presión de saturación de adsorbatos a la temperatura de adsorción, v es la cantidad de gas adsorbido (por ejemplo, en unidades de volumen), y v_m es la monocapa adsorbida cantidad de gas. c es una constante. El método BET

se utiliza ampliamente en la superficie de la ciencia para el cálculo de las superficies de los sólidos mediante la adsorción física de las moléculas de gas [26].

El equipo para la determinación del área por este método utiliza una técnica que consiste en adsorber un componente de una mezcla de adsorbato y un gas transportador inerte. El proceso de adsorción y desorción se monitorea mediante la medición del cambio de conductividad térmica de la mezcla de gases [27].

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental del presente proyecto está compuesto por dos partes. La primera parte comprende en la obtención de los polvos de titania dopada con cerio y la caracterizaron por diferentes técnicas, la segunda parte en la realización de pruebas de actividad fotocatalítica de los polvos.

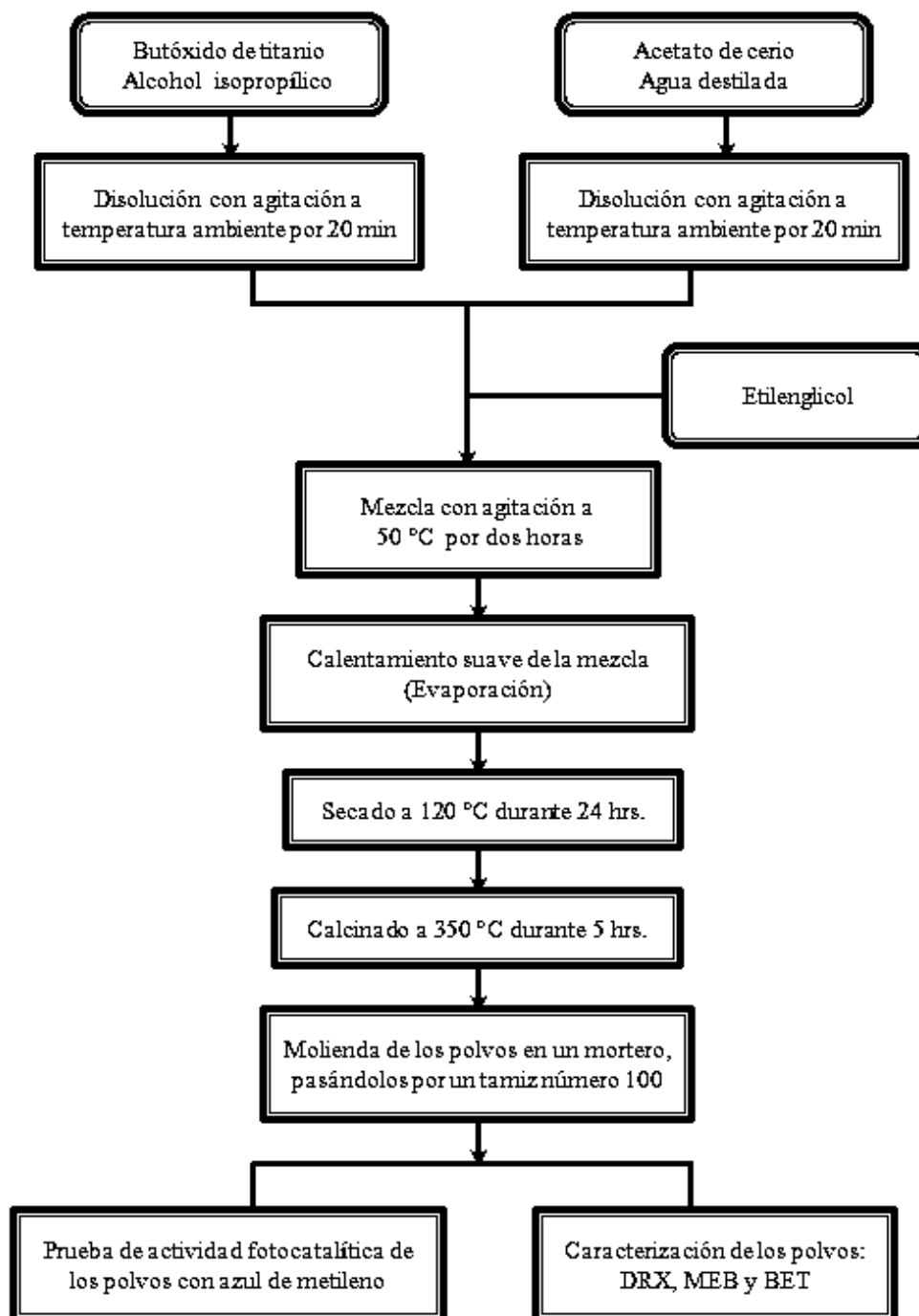
3.1. MATERIAS PRIMAS

Se utilizaron para la síntesis los siguientes reactivos:

- Butóxido de titanio (Sigma Aldich, 97% de pureza)
- Acetato de cerio (99.9% de pureza)
- Etilenglicol
- Alcohol isopropílico
- Agua destilada

3.2. SÍNTESIS DE LOS POLVOS, MÉTODO SOL-GEL.

La forma en la que se llevó a cabo la síntesis de los polvos de $Ti_{0.99}Ce_{0.01}O_2$, $Ti_{0.98}Ce_{0.02}O_2$ y $Ti_{0.95}Ce_{0.05}O_2$ se muestra en la figura 3.1.

Figura 3.1. Procedimiento experimental para la obtención de $Ti_xCe_{1-x}O_2$

Para obtener cada polvo de titania dopada con cerio de la forma $Ti_xCe_{1-x}O_2$, donde $x = 0.99, 0.98$ y 0.95 ; se disolvieron el butóxido de titanio en alcohol isopropílico y el acetato de cerio en agua destilada a temperatura ambiente durante 20 minutos con agitación constante por separado.

Posteriormente estas dos soluciones fueron mezcladas a una temperatura de 50°C vertiendo poco a poco la solución de acetato en la del butóxido. Una vez mezcladas estas dos se agregó etilenglicol a la mezcla. El tiempo de mezclado fue de dos horas (tiempo en el que adquirió la solución un color amarillo claro). La solución se calentó entre 60 y 70°C durante tres horas aproximadamente, con lo cual se obtuvo una solución más viscosa y de color café claro, formando de esta manera un gel.

El gel obtenido fue secado en una estufa marca Felisa modelo FE-291D (fig. 3.2) durante 24 horas a 120°C y posteriormente calcinado a 350°C durante 5 hrs. en una mufla marca Thermolyne modelo 48000 Furnace (fig. 3.3), programando una rampa de calentamiento y de enfriamiento de $4^\circ\text{C}/\text{min}$.



Figura 3.2. Estufa de secado Felisa FE-291D.



Figura 3.3. Mufla Thermolyne, 48000 Furnace.

Las muestras calcinadas fueron trituradas en un mortero, se hicieron pasar por un tamiz de 100 y se caracterizaron por DRX, MEB y BET. Finalmente se sometieron a pruebas de actividad fotocatalítica oxidando a un colorante (azul demetileno).

3.3. CARACTERIZACIÓN

En esta parte se describe el manejo y preparación que se les dio a los polvos sintetizados para aplicar las técnicas de caracterización que fueron seleccionadas; así como la descripción de la técnica de los equipos.

Difracción de rayos X.

Con DRX se observó la fase que predominaba en los polvos sintetizados. El equipo utilizado fue un Difractómetro Siemens D5000 (fig. 3.4), con cátodo de cobre ($\lambda=1.54$ A) y un filtro de níquel. Operando a un tiempo de paso de 0.6 seg, un incremento de 0.02° en un intervalo de análisis de 5 a 85° . El voltaje utilizado fue de 30 KV y la intensidad de corriente de 20 mA. Para hacer el análisis, se puso el polvo en el portamuestras y éste colocó dentro del equipo.



Figura 3.4. Difractómetro Siemens D5000.

Microscopía electrónica de barrido.

Se colocó una porción pequeña de la muestra sobre el portamuestras en el que previamente había sido pegada una cinta de carbono con pegamento por ambos lados. Los portamuestras con el polvo adherido se llevaron a un metalizador Balzers SCD 004 (fig. 3.5) para posteriormente introducirlos al equipo microscopio electrónico de barrido (fig. 3.6).

Las imágenes de MEB permitieron apreciar la morfología de los polvos. También se hizo un análisis por energía dispersiva (EDS) para conocer la composición elemental de los polvos sintetizados. Las micrografías y el análisis por energía dispersiva fueron obtenidas en un equipo S150A SPUTTER COATER Edwards, con un microanalizador Bruker xflash-4010. La intensidad de corriente utilizada fue de 10 mA y la presión de 2.4 mbar.

El análisis se llevo a cabo a tres magnificaciones distintas (2000X, 5000X y 10 000X).



Figura 3.5. Metalizador Balzers SCD 004.



Figura 3.6. Equipo de microscopia electrónica de barrido JEOL JSM 6400

Área superficial específica

Las muestras calcinadas y molidas se pusieron a secar por 24 horas. Hecho esto, se pesa el portamuestras, se coloca el polvo sobre él, y se coloca en el equipo para

desgasificar y secar los polvos. Para la desgasificación se utilizó una mezcla de nitrógeno y helio, además se colocó una manta de calentamiento para alcanzar una temperatura de 100 °C. Se introduce el portamuestras en la entrada de adsorción y desorción del equipo, posteriormente se miden los parámetros de adsorción, desorción y volumen de calibración.

La adsorción comienza sumergiendo el portamuestras en el nitrógeno líquido, que actúa como refrigerante cuando el adsorbato es el gas nitrógeno y el transportador es el helio. Después de que el equipo ha terminado de medir la adsorción, tiene lugar la desorción y ésta comienza cuando es retirado el refrigerante. Después se procede a inyectar gas nitrógeno con el fin de calibrar la señal de desorción en un rango de error del $\pm 15\%$ a partir del volumen de calibración. Los valores de adsorción, desorción y volumen de calibración se teclearon en un programa del equipo y se calculó el área superficial en m^2/g . En la figura 3.7 se muestra el equipo para determinación de área superficial.



Figura 3.7. Equipo para la determinación del área superficial QUANTASORB Jr.

Prueba de actividad fotocatalítica

Se evaluó la actividad fotocatalítica de los polvos sintetizados de titania dopada con ceria en la degradación de azul de metileno, comparándola con la degradación obtenida bajo las mismas condiciones con polvo de titania comercial de la marca Sigma Aldrich.

Degradación del azul de metileno

Para llevar a cabo la degradación del azul de metileno se hizo uso de un reactor batch que consta de un sistema de agitación y uno de aireación, además de una fuente de luz ultravioleta ó visible (figura 3.8).

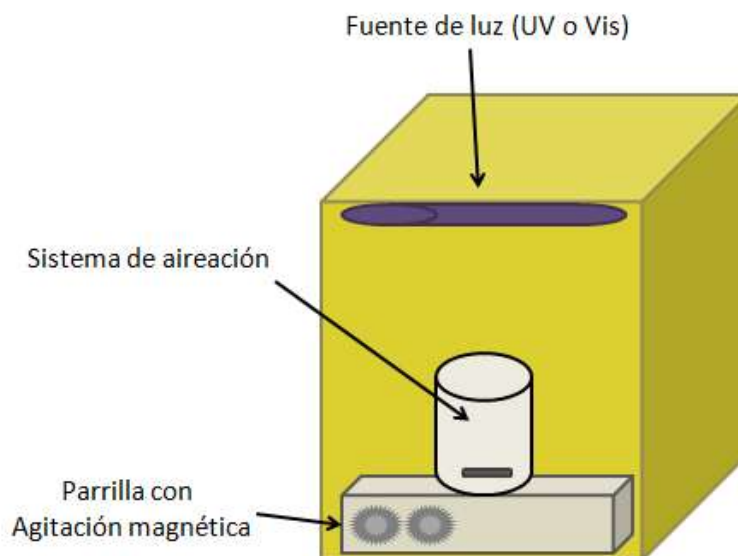


Figura 3.8. Reactor batch montado para la reacción

La reacción se efectuó a temperatura ambiente, tomando una solución de 200 ml de azul de metileno a 10 mg/L (10 ppm) a ésta se le agregaron 0.2 gr de catalizador y se puso en el sistema de reacción. La fuente de luz UV fue una lámpara de 8 Watts y para visible una bombilla de 100 Watts. Para llevar a cabo la degradación,

primeramente se agitó la solución junto con el catalizador durante 10 minutos. Pasado este tiempo se encendió el reactor y se tomaron alícuotas cada 5, 10 o 15 minutos, las cuales fueron centrifugadas a 4000 Rev./min y llevadas a un espectrofotómetro para medir su absorbancia. Además se preparó una curva de calibración para hacer el seguimiento de la reacción (fig. 4.11). La centrifuga utilizada se muestra en la figura 3.9.



Figura 3.9. Centrifuga SOL-BAT, J-500.

Para hacer el seguimiento de la reacción se realizó una curva de calibración variando la concentración del azul de metileno desde una concentración inicial de 10 ppm hasta una de 0.5 ppm, haciendo uso de un espectrofotómetro HACH modelo DR/4000U (fig. 3.10). La longitud de onda utilizada fue aquella en la que se obtuvo una mayor absorbancia al hacer un barrido desde una longitud de onda de 200 nm hasta una de 700 nm.



Figura 3.10. Espectrofotómetro HACH, DR/4000U.

4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el presente capítulo se presentan los resultados y la discusión de los mismos, los cuales fueron obtenidos a partir de la caracterización realizada y de las pruebas de actividad fotocatalítica de los polvos.

Difracción de Rayos X

Para poder interpretar los difractogramas es de mucha ayuda la utilización de las tarjetas de difracción en las cuales se encuentra el valor del ángulo 2θ de los picos más representativos en los difractogramas, la tarjeta correspondiente al TiO_2 se muestra en la siguiente tabla:

2θ	h	K	L
25.2825	1	0	1
36.9487	1	0	3
37.8030	0	0	4
38.5779	1	1	2
48.0522	2	0	0
53.8937	1	0	5
55.0642	2	1	1
62.1235	2	1	3
62.6930	2	0	4
68.7652	1	1	6
70.3139	2	2	0

Tabla 4.1. Tarjeta de difracción 21-1272 del dióxido de titanio (fase anatasa) [28]

En las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 se muestran los difractogramas para los tres compuestos sintetizados. Los picos marcados con rojo indican que el pico corresponde a la titanía en fase anatasa y los marcados con verde a la titanía en fase broquita.

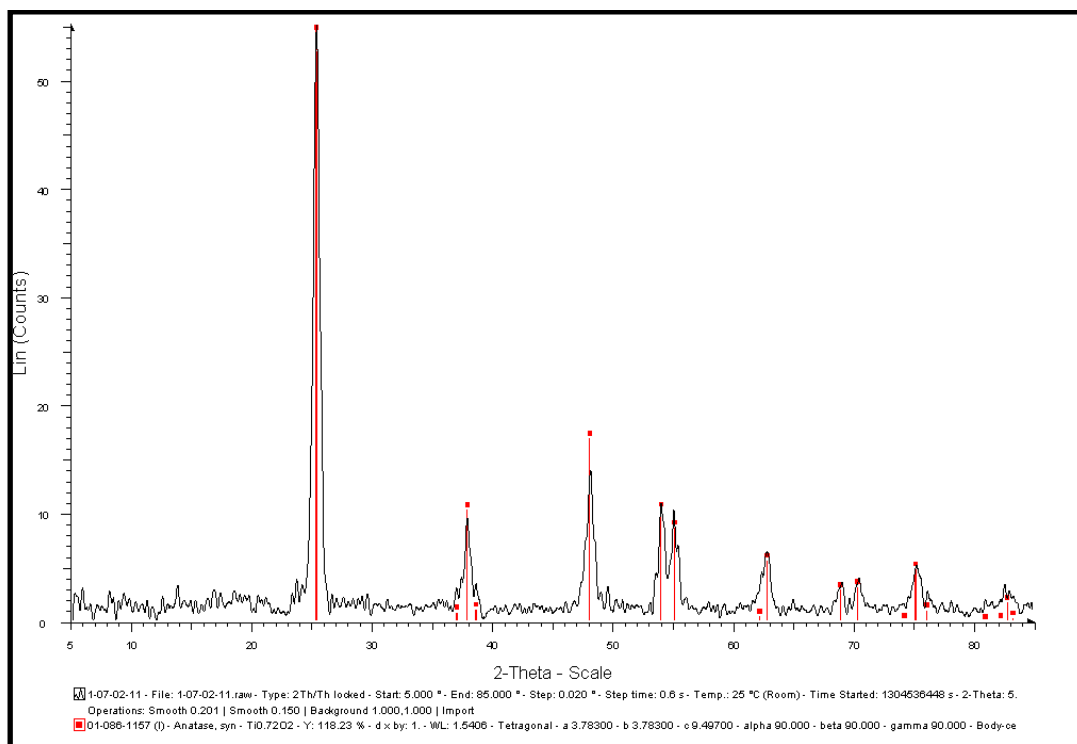


Figura 4.1. Difractograma para el $\text{Ti}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_2$

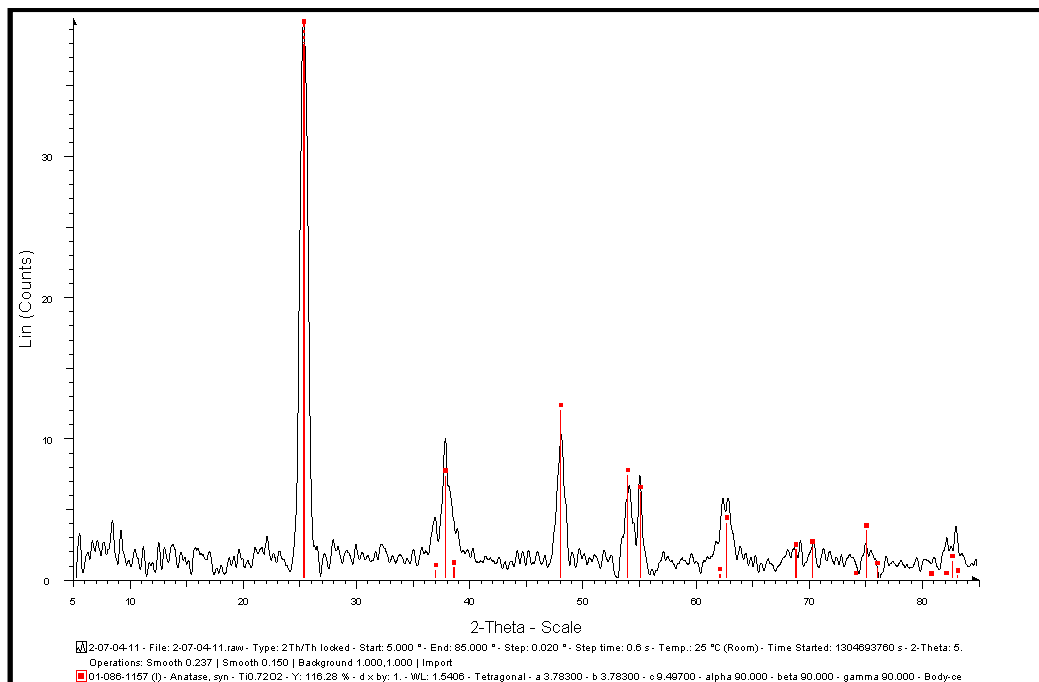


Figura 4.2. Difractograma para el $Ti_{0.98}Ce_{0.02}O_2$

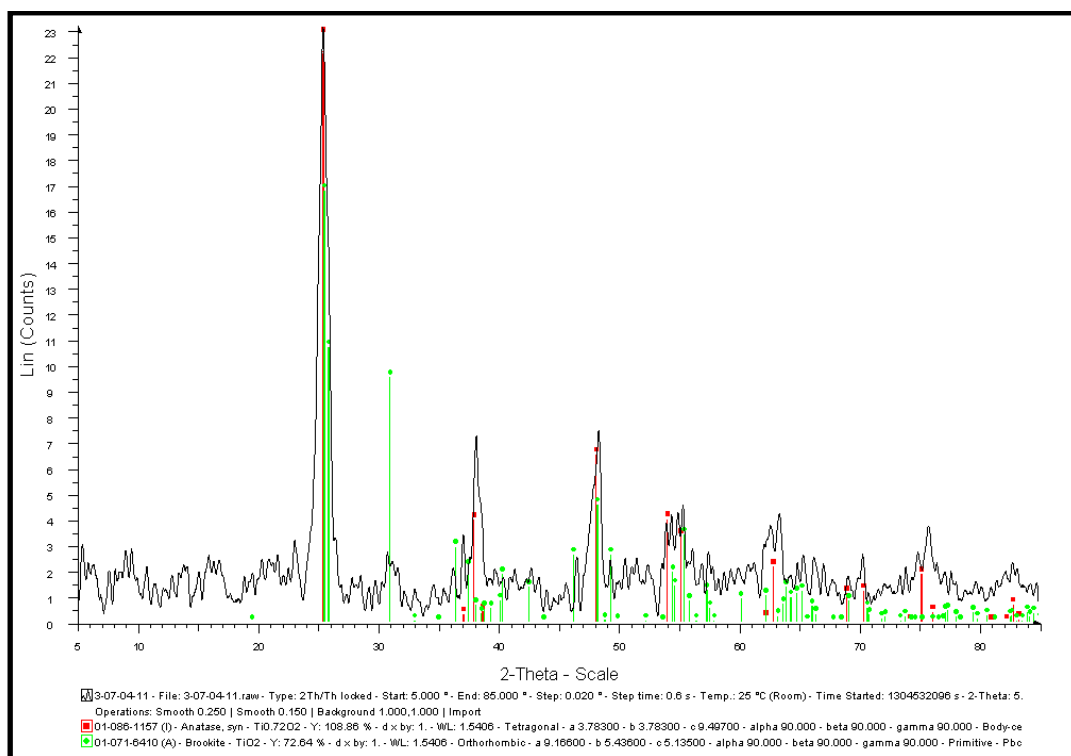


Figura 4.3. Difractograma para el $Ti_{0.95}Ce_{0.05}O_2$

En los tres difractogramas se puede observar que predomina la fase anatasa. También es claro observar la presencia de la fase broquita en el tercer compuesto sintetizado aunque en menor cantidad que la anatasa.

Microscopia electrónica de barrido (MEB)

En la figura 4.1 se muestran las imágenes tomadas a 2000, 5000 y 10000 X del $Ti_{0.99}Ce_{0.01}O_2$ sintetizado:

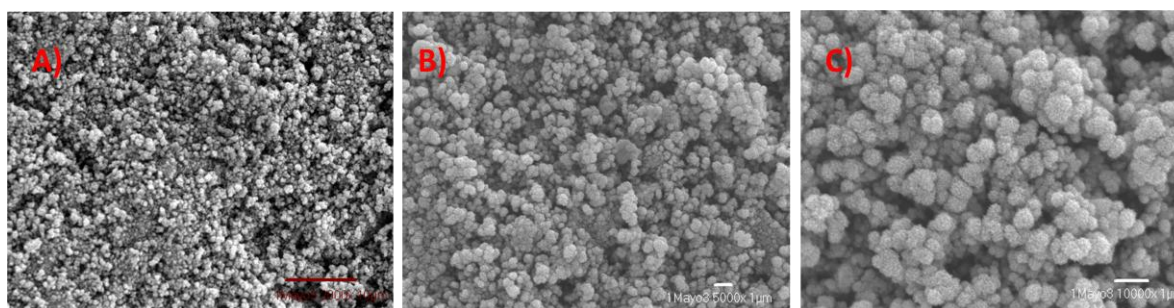


Figura 4.4. Micrografías del $Ti_{0.99}Ce_{0.01}O_2$ sintetizado a A) 2000X, B) 5000X y C) 10000X

En la figura 4.2 se muestran las imágenes tomadas a 2000, 5000 y 10000 X del $Ti_{0.98}Ce_{0.02}O_2$ sintetizado:

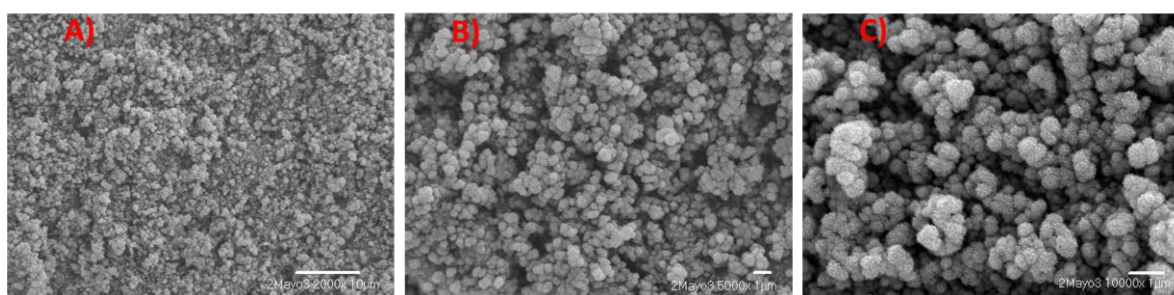


Figura 4.5. Micrografías del $Ti_{0.98}Ce_{0.02}O_2$ sintetizado a A) 2000X, B) 5000X y C) 10000X

En la figura 4.3 se muestran las imágenes tomadas a 2000, 5000 y 10000 X del $Ti_{0.95}Ce_{0.05}O_2$ sintetizado:

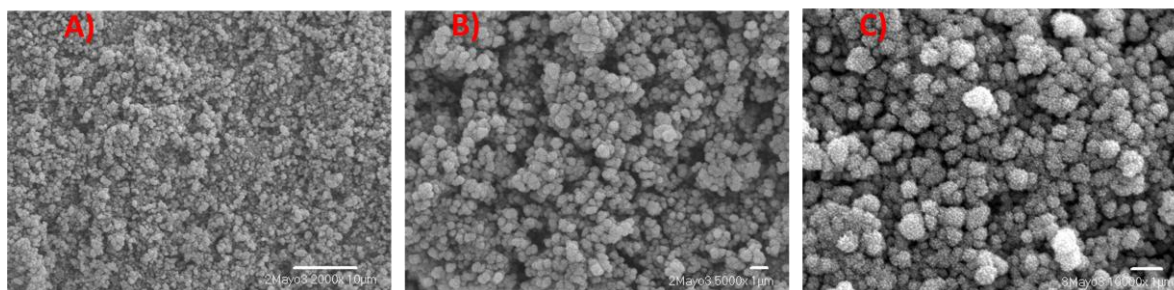


Figura 4.6. Micrografías del $Ti_{0.95}Ce_{0.05}O_2$ sintetizado a A) 2000X, B) 5000X y C) 10000X

En las micrografías mostradas se puede observar que se obtuvo una distribución homogénea de los polvos. Observando que el diámetro promedio de estos es menor que un micrómetro. Estas partículas son aglomerados compuestos por otras nanopartículas esféricas como lo muestra la siguiente figura que corresponde al compuesto $Ti_{0.99}Ce_{0.01}O_2$ con un aumento de 10000X.

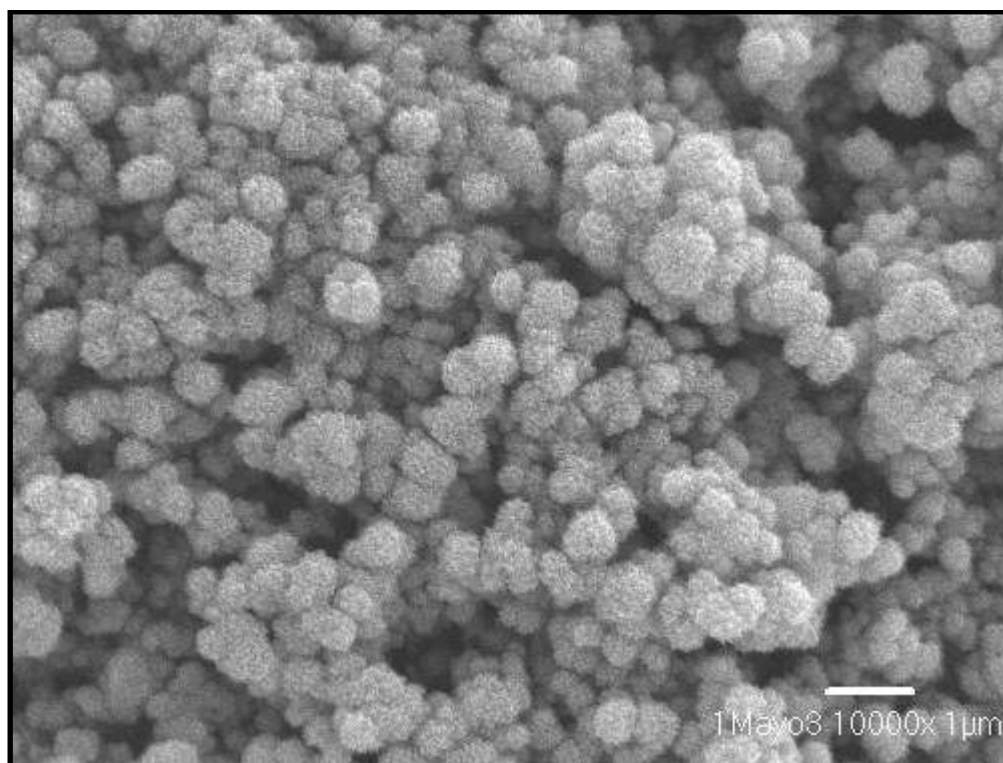


Figura 4.7. Micrografía del $Ti_{0.99}Ce_{0.01}O_2$ con un aumento de 10000X

Los resultados arrojados por el EDS se muestran en seguida:

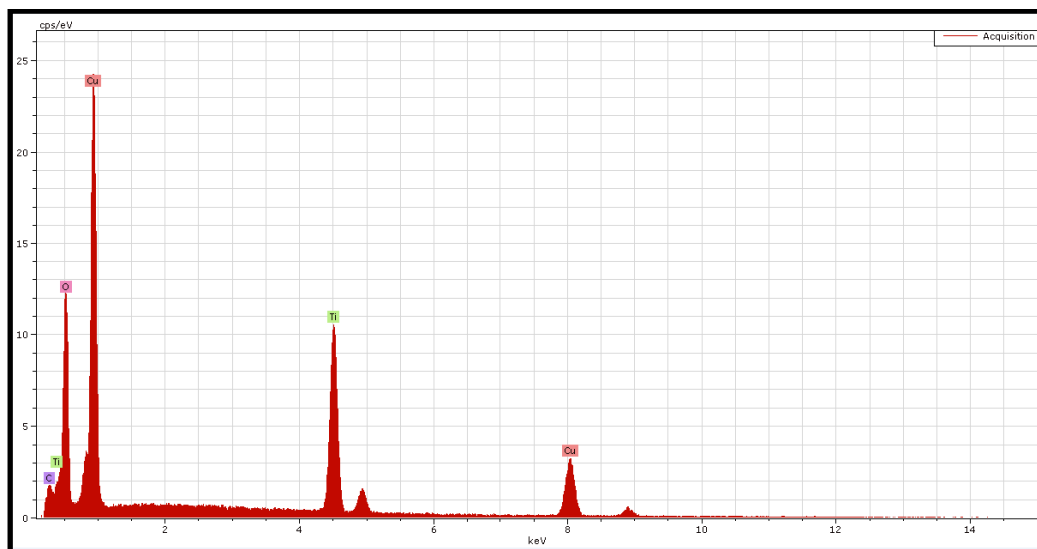


Figura 4.8. Análisis por energía dispersiva para el $\text{Ti}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_2$

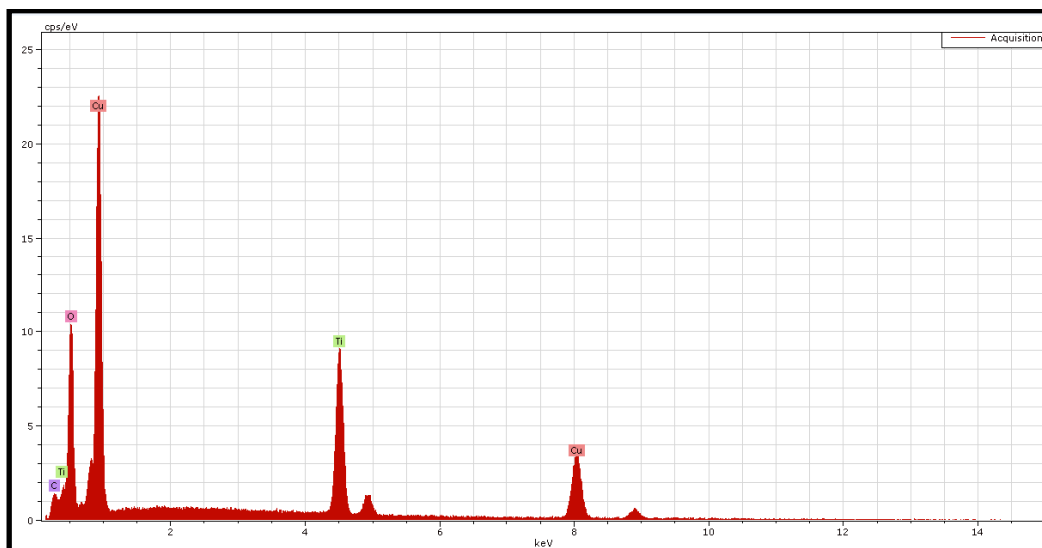


Figura 4.9. Análisis por energía dispersiva para el $\text{Ti}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_2$

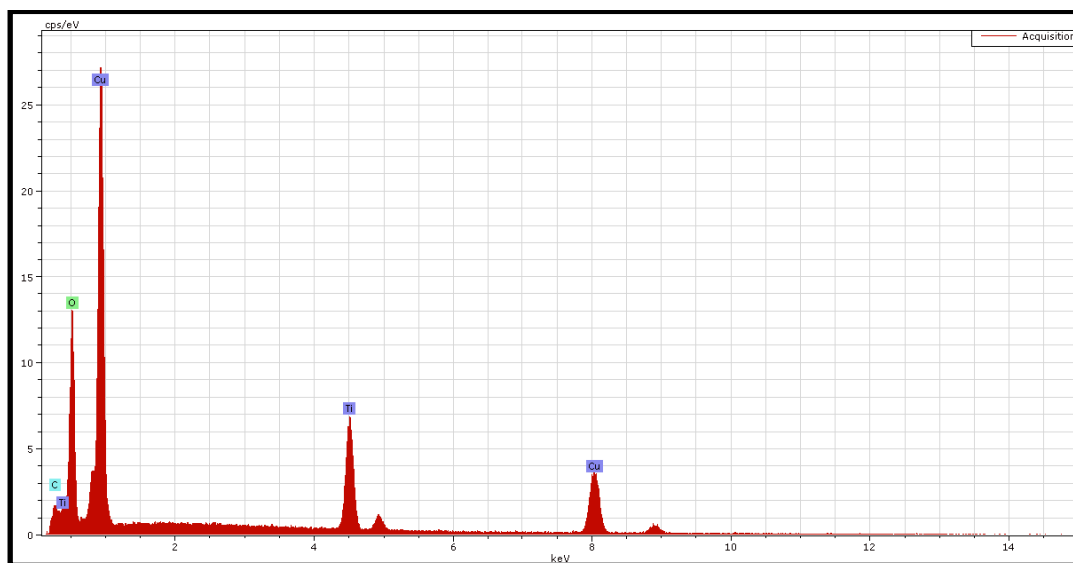


Figura 4.10. Análisis por energía dispersiva para el $\text{Ti}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_2$

Los picos donde aparece el cobre se deben a que el polvo se recubrió con una película de este elemento. El pico del carbono se debe a que la cinta con que se adhieren los polvos al portamuestras es de este elemento. Debido a la resolución del equipo no aparece el cerio.

Área superficial (Método BET)

Con este análisis fue posible conocer el cambio en el área superficial debido a la variación de la concentración de los polvos de titania y al tiempo de calcinación realizado en su síntesis.

En la siguiente tabla se muestra el área superficial obtenida:

Compuesto	Área superficial (m ² /gr)
Ti _{0.99} Ce _{0.01} O ₂	45.590
Ti _{0.98} Ce _{0.02} O ₂	62.081
Ti _{0.95} Ce _{0.05} O ₂	88.123

Tabla 4.2 Área superficial obtenida para los compuestos sintetizados

Donde claramente se puede observar que conforme aumenta la cantidad de cerio dopado en el compuesto sintetizado, aumenta también el área superficial. Comparando con el área superficial del TiO₂ comercial que es 50 m²/gr para el Degussa P-25 [4], podemos observar que dos de los compuestos sintetizados tienen un área más grande.

Degradación del azul de metileno

Se encontró la mayor absorbancia en $\lambda = 664$ nm. Con esta longitud de onda se realizó la siguiente curva de calibración:

Con (ppm)	A
10	2.279
8.5	2.125
7	1.727
5.5	1.435
4	1.05
2.5	0.68
1.5	0.388
0.5	0.128

Tabla 4.3. Datos obtenido para la curva de calibración para azul de metileno, $\lambda = 664$ nm.

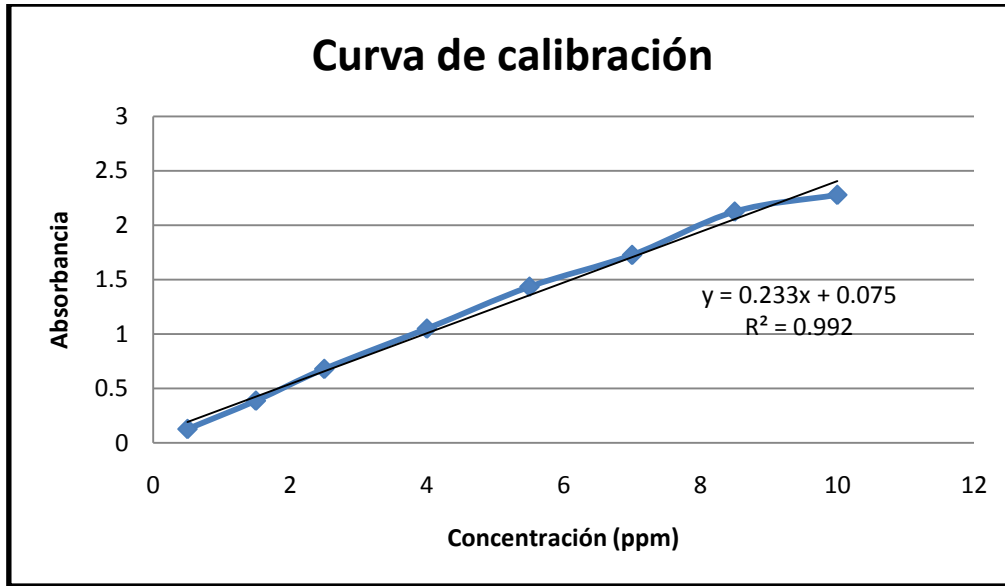


Figura 4.11. Curva de calibración para azul de metileno, $\lambda = 664 \text{ nm}$.

En la figura 4.9 se presentan las curvas del % de degradación Vs tiempo de las reacciones llevadas a cabo con cada uno de los polvos sintetizados comparados con la titania comercial (Sigma Aldrich):

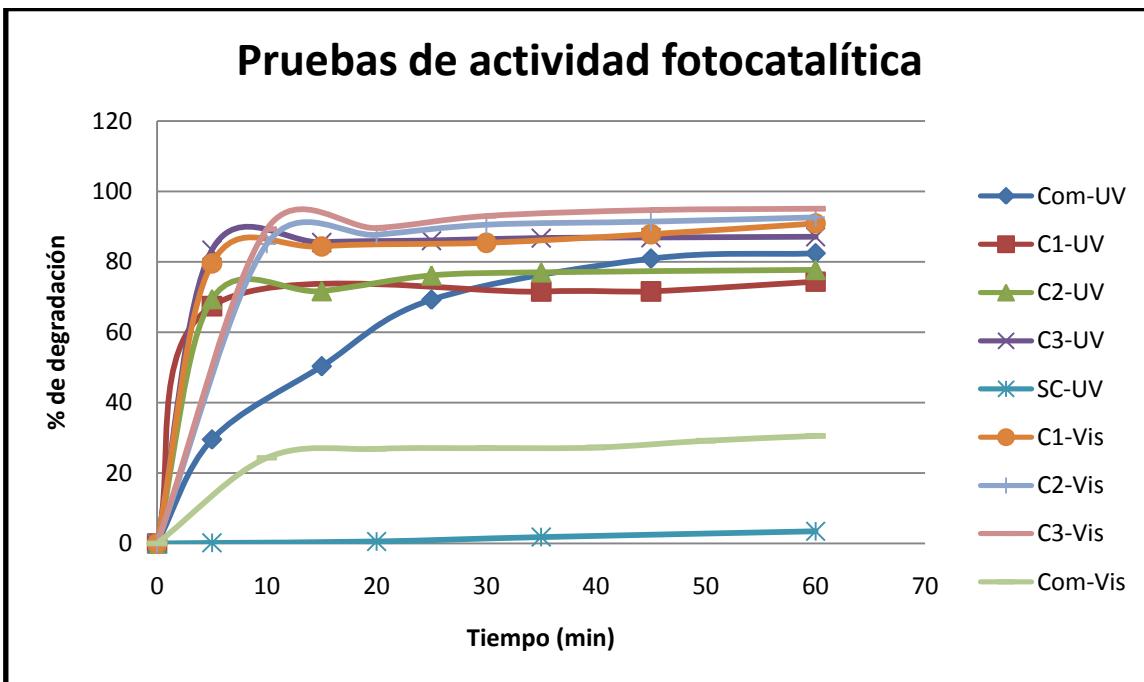


Figura 4.12. Cinética de las reacciones realizadas en una hora.

Donde:

Com-UV	Es la titania comercial activada con luz ultravioleta.
C1-UV	Es el $Ti_{0.99}Ce_{0.01}O_2$ sintetizado, activado con luz ultravioleta.
C2-UV	Es el $Ti_{0.98}Ce_{0.02}O_2$ sintetizado, activado con luz ultravioleta.
C3-UV	Es el $Ti_{0.95}Ce_{0.05}O_2$ sintetizado, activado con luz ultravioleta.
SC-UV	Solo luz ultravioleta, sin catalizador.
C1-Vis	Es el $Ti_{0.99}Ce_{0.01}O_2$ sintetizado, activado con luz visible.
C2-Vis	Es el $Ti_{0.98}Ce_{0.02}O_2$ sintetizado, activado con luz visible.
C3-Vis	Es el $Ti_{0.95}Ce_{0.05}O_2$ sintetizado, activado con luz visible.
Com-Vis	Es la titania comercial activada con luz visible.

En esta figura se puede notar como en menos de 10 min ya se alcanzan conversiones mayores que el 60% de degradación y que posterior a ese tiempo la degradación continua pero de manera más lenta.

Por el color que las alícuotas tenían fue fácil predecir que el porcentaje de degradación alcanzado sería alto, cosa que no ocurrió cuando solo se puso el sistema de reacción solo con luz UV, agitación y aireación; y sin catalizador. Esto se hizo con el fin de conocer que tanto impacto tenía solo la luz sobre la reacción.



Figura 4.13. Tubos de ensayo con las alícuotas centrifugadas

En la figura 4.10 se muestra una gráfica de barras donde se indica el porcentaje de degradación en una hora de reacción.

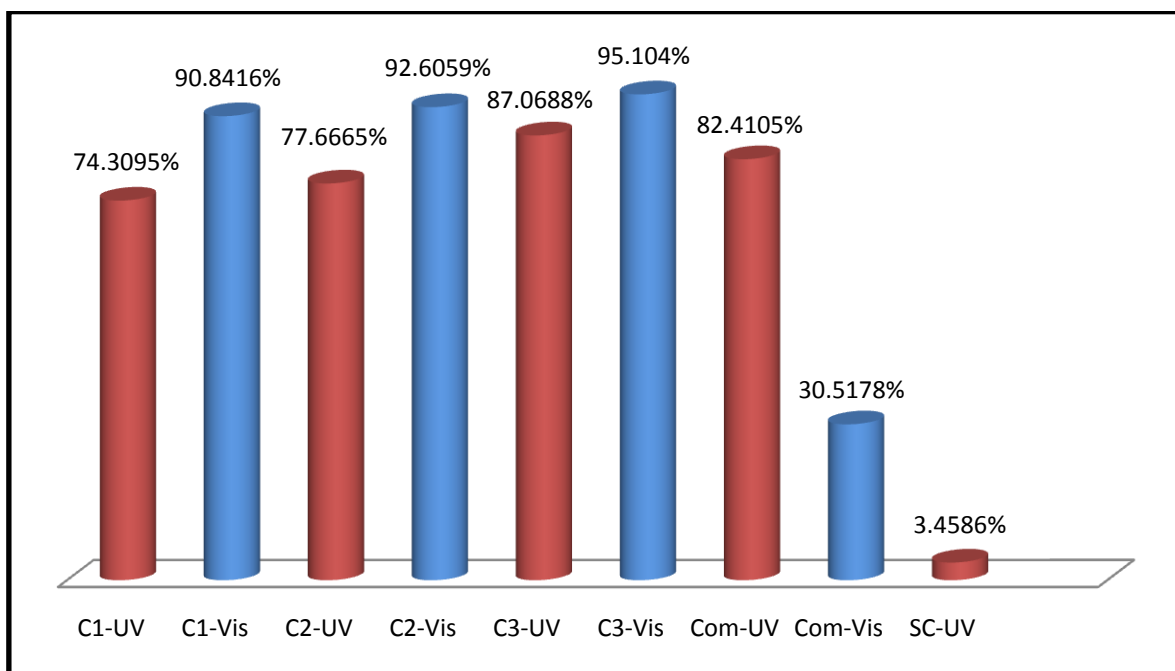


Figura 4.14. Porcentajes de degradación en 60 min

Observando claramente que el $\text{Ti}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_2$ es el compuesto sintetizado que logró una mayor degradación en una hora de reacción con luz UV y visible.

En todos los casos la degradación en una hora con luz visible fue más alta que con luz UV, esto podría deberse a que la potencia de los focos de luz visible utilizada fue 12 veces más alta que la potencia de las lámparas de luz UV (100 y 8 Watts, respectivamente).

4.1 RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS POSTERIORES

Para poder seguir el trabajo presente, es necesario:

- Realizar más síntesis con diferentes concentraciones de ceria.
- Cambiar la potencia de las lámparas UV y visible.
- Realizar pruebas de degradación fotocatalítica con otros compuestos orgánicos.
- Aumentar el tiempo de reacción hasta que esta alcance un 100% de degradación.

5. CONCLUSIONES

A través del desarrollo del presente trabajo fue posible lograr el objetivo inicial planteado, obtener polvos de titania dopada con Ceria y poder degradar un compuesto orgánico, en este caso azul de metileno en presencia de luz UV y visible. Como conclusiones generales tenemos las siguientes:

- Se logro exitosamente la obtención de la titania dopada con diferentes cantidades de ceria con precursores elegidos.
- Con la síntesis propuesta fue posible obtener polvos ordenados y con diámetros de las partículas aglomeradas menores que un micrómetro.
- La incorporación de la ceria a la titania incrementa el valor de área superficial conforme aumenta el porcentaje de ceria que impurifica a la titania.
- La temperatura y el tiempo del tratamiento térmico propuesto permite obtener la fase anatasa que es la fase más activa en el proceso de degradación de compuestos orgánicos.
- Se logró una degradación superior al 70% del azul de metileno en presencia de luz ultravioleta y visible debido impurificación química de la titania con ceria para los tres compuestos sintetizados.
- La mayor degradación obtenida fue con el $Ti_{0.95}Ce_{0.05}O_2$, alcanzándose un 87% de degradación con luz UV y un 95% con visible en una hora de reacción.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Water Treatment Handbook, Degremont, 1991 sixth edition.
- [2]. M.C. Gutiérrez, M. Droguet, M. Crespi. Las emisiones atmosféricas generadas por la industria textil. Boletín INTEXTER (U.P.C.) 2003. N° 123
- [3]. Xavier Domènech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter, Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes (2001) p. 5-22
- [4]. *J. M. Herrmann*. Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea (LACE, UMR CNRS N°5634), Francia.
- [5]. K. Shalini, , S. Chandrasekaran, and S.A. Shivashankar. Journal of Crystal Growth. 284, Issues 3-4, 388-395 (2005).
- [6]. W.N. Wang, I.W. Lenggoro, Y. Terashi, T.O. Kim, K. Okuyama. Materials Science & Engineering B. 123,3 194-202 (2005).
- [7]. J. Zhu, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo. Materials Letters. 59, 27. 3378-3381(2005).
- [8]. Weiliang Xue, Guowen Zhang, Xiongfa Xu, Xueling Yang, Chaojun Liu and Yuehua Xu. Preparation of titania nanotubes doped with cerium and their photocatalytic activity for glyphosate, China, 2010.
- [9]. Xiang-Zhong Shen, Zhi-Cheng Liu, Shan-Mei Xie and Jun Guo. Degradation of nitrobenzene using titania photocatalyst co-doped with nitrogen and cerium under visible light illumination, China, 2008.
- [10]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Volume 87, Issue 2, 29 (1995) p. 177-179

- [11]. Applied Catalysis A: General Volume 304, (2006) p. 55-61
- [12]. Catalysis Today Volume 116, Issue 1, (2006), p. 18-21
- [13]. Materials Chemistry and Physics Volume 103, Issue 1 (2007) p. 162-167
- [14]. China Particuology Volume 2, Issue 6 (2004) p. 266-269
- [15]. A.M. Guzmán, A.M. Fernández, Y. Franco¹, J.H. Bautista y J.E. Rodríguez Páez. Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona. (2007)
- [16]. Óxido de titanio IV. Documento disponible en:
[http://www.quimica.es/enciclopedia/es/%c3%93xido_de_titanio_\(IV\)/](http://www.quimica.es/enciclopedia/es/%c3%93xido_de_titanio_(IV)/)
- [17]. Andrew Mills, Richard H. Davies and David Worsley, Water purification by semiconductor photocatalysis (1993)
- [18]. Óxido de cerio (IV). Documento disponible en:
[http://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_cerio_\(IV\)](http://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_cerio_(IV))
- [19]. Peiró Muñoz Ana M. Nuevas Aportaciones al Desarrollo de Metodologías en Química Verde: Eliminación Fotocatalítica de Contaminantes Fenólicos –Preparación de Fotocatalizadores Mediante Procesos Químicos Suaves [Tesis Doctoral, Unitat de Química Física], WA: Universitat Autònoma de Barcelona. (2003).
- [20]. Galindo F. Propiedades Fisicoquímicas y Catalíticas de Óxidos Mixtos de TiO₂-CeO₂ Sol-gel. México: Tesis de maestría, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa (2003).

- [21]. Caballero P. G. Técnicas de tratamiento de aguas. Universidad Autónoma de Madrid, 1-67 (2003).
- [22] Peiró Muñoz Ana M. Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en química verde: Eliminación fotocatalítica de contaminantes fenólicos – preparación de fotocatalizadores mediante procesos suaves [Tesis doctoral, Unitat de Química Física], WA: Universitat Autònoma de Barcelona (2003).
- [23]. C. J. Brinker and G. W. Scherer, Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, New York, Academic Press (1990).
- [24]. B.D. Cullity. Elements of X-Ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1967).
- [25]. Métodos de microscopía electrónica de barrido en Biología. José Ojeda Sahagún. Univ. de Cantabria. 1997.
- [26]. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309
- [27]. C.C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R.F. Lobo, K. J. Balkus, M. E. Davies; *Nature*, 381 (1996) 295.
- [28]. Laura Judith Saucedo Quintana. Tesis: “Proceso de producción del fotocatalizador de TiO₂ para aplicaciones medio ambientales”. Facultad de Ingeniería Química, UMSNH, (2006).
- [29]. Contaminantes orgánicos en aguas de consumo. Documento disponible en: <http://www.alt64.org/articulo/contam.htm>
- [30]. B. Llano, J. M. Marín, G. Restrepo y L. A. Ríos. Síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de óxidos mixtos titanio-silicio. *Scientia Et Technica*, septiembre, año/vol. XIII, número 36. Colombia. (2007) Pp. 319-324