



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
NANOESTRUCTURAS MESOPOROSAS DE F-
TITANIA-VANADIA”**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

VERÓNICA TORAL RANGEL

ASESORES:

DRA. MARÍA ILYA ESPITIA CABRERA

DRA. MARÍA EUGENIA CONTRERAS GARCÍA

MORELIA MICHOACÁN, ABRIL DEL 2013

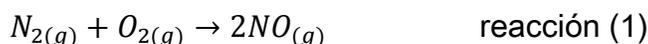
INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 JUSTIFICACIÓN	5
1.2 OBJETIVOS	6
2. GENERALIDADES.....	6
2.1 ÓXIDO DE TITANIO.....	6
2.1.1 Usos del óxido de titanio.....	8
2.1.2 Mecanismo fofotacalítico.....	9
2.2 ÓXIDO DE VANADIO.....	10
2.2.1 Aplicaciones del óxido de vanadio.....	12
2.3 FLÚOR.....	13
2.3.1 Aplicaciones del Flúor.....	14
2.4 SURFACTANTES	15
2.5 MATERIALES MESOESTRUCTURADOS Y MESOPOROSOS.....	16
2.5.1 Material mesoestructurado	16
2.5.2 Material mesoporoso.....	16
2.6 MÉTODO SOL-GEL	19
2.7 CATALISIS.....	21
2.8 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	22
2.9 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS.....	24
2.9.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	24
2.9.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).....	25
2.9.3 Área Superficial Específica (BET).....	25
2.9.4 Difracción de Rayos-X (DRX).....	26
3. METODOLOGÍA.....	27
3.1 Materiales.....	27
3.2 Experimentación	27
3.3 Caracterización.....	28
3.3.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	28

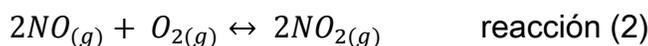
3.3.2	Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).....	29
3.3.3	Área Superficial Específica (BET).....	30
3.3.4	Difracción de Rayos-X (DRX)....	32
4.	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	33
4.1	Morfología.....	33
4.2	Área Superficial Específica.....	34
4.3	Difracción de Rayos-X	35
4.4	Microscopía Electrónica de Alta Resolución.....	39
5.	CONCLUSIONES	45
6.	RECOMENDACIONES.....	46
7.	BIBLIOGRAFIA.....	47

1. INTRODUCCION

Hoy en día es muy común ver que el uso de los automóviles aumenta cada día, que hay industria en crecimiento y que cada vez son más personas las que necesitan de los beneficios de los combustibles fósiles, sin embargo el dióxido de azufre (SO₂) y los óxidos de nitrógeno (NO_x) son originados principalmente por las termoeléctricas, los motores de combustión interna de coches y aviones, algunas otras industrias, el humo del cigarro, erupciones volcánicas y géiseres entre otros. Todos estos gases a través de una serie de reacciones contaminan la atmósfera, generando así la lluvia ácida que se forma generalmente en las nubes altas donde el SO₂ y los NO_x reaccionan con el agua y el oxígeno, formando una solución diluida de ácido sulfúrico y ácido nítrico. Una fuente de producción de óxido nítrico es el producto de la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno atmosférico que se lleva a cabo en los automóviles a temperaturas de entre 150°C-180°C, esta se da en la reacción (1) [1]:



El óxido nítrico se libera a la atmosfera y rápidamente se oxida a dióxido de nitrógeno. (reacción 2)



La luz solar se compone de un espectro electromagnético que tiene radiaciones a diferentes longitudes de onda, en nanómetros (nm) como los rayos gamma (10⁻³-10⁻¹nm), rayos X (10⁻¹-10nm), rayos ultravioleta (10-10³nm), rayos infrarrojos (10³-10⁵nm), microondas (10⁵-10⁹nm) y ondas de radio (10⁹-10¹³nm), como se muestra en la figura 1:

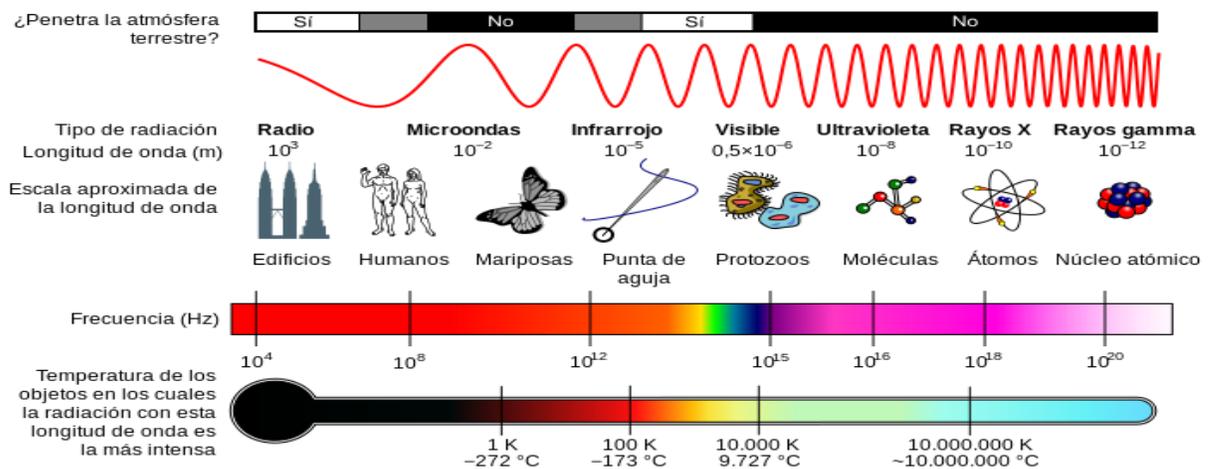
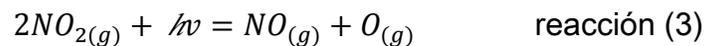
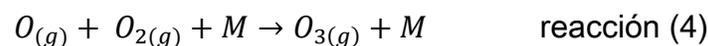


Figura 1. Diagrama del espectro electromagnético, mostrando el tipo, longitud de onda con ejemplos, frecuencia y temperatura de emisión de cuerpo negro.

La luz UV es la que aporta la suficiente energía para romper los enlaces de la molécula NO_2 provocando la descomposición fotoquímica del NO_2 (a una longitud de onda poco menor de 400nm), que se transforma en NO y O (reacción 3):



El oxígeno atómico resultante de dicha reacción es una especie muy reactiva y puede desencadenar varias reacciones importantes, como la formación de ozono (reacción 4):



Donde M es alguna sustancia inerte, como el N_2 . Por reacciones similares se dañan los tejidos pulmonares y otras moléculas biológicas provocando severos daños en la salud. Uno de los productos de estas reacciones es el nitrato de peróxiacetilo (PAN) que es un lacrimógeno y causa dificultad para respirar [1,2]. El depósito de compuestos de nitrógeno tiene efectos eutrofizantes en los ecosistemas terrestres y marinos. La eutrofización es un enriquecimiento de sustancias nutritivas en aguas dulces de lagos y embalses, que originan un exceso de fitoplancton o de algas. Podría parecer a primera vista que es bueno que las aguas estén bien nutridas, ya que así la vida marina crece bastante, sin

embargo, es todo lo contrario ya que cuando el exceso de plantas, algas y otros organismos mueren, se pudren y llenan el agua de malos olores que le dan un aspecto nauseabundo, disminuyendo drásticamente la calidad de las aguas. Dado que el proceso de putrefacción consume una gran cantidad de oxígeno disuelto las aguas dejan de ser aptas para el consumo humano [3]. A través del ciclo hidrológico, el agua se mueve en plantas y animales, ríos, lagos y océanos, evaporándose a la atmósfera y formando nubes que viajan empujadas por el viento, de tal suerte que si transportan contaminantes, éstos pueden alcanzar casi cualquier lugar sobre la superficie terrestre, modificando de esta manera el pH de los ecosistemas como se muestra en la figura 2. [4, 5]

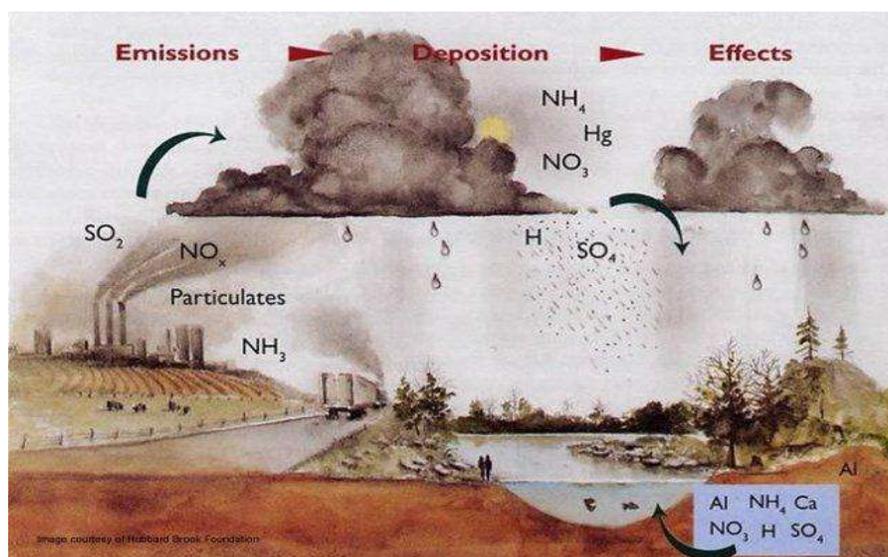


Figura 2. Ejemplo ilustrativo de cómo se da lugar a la lluvia ácida.

La modificación de los ecosistemas perjudica notablemente la salud, como resultado se ve el aumento de enfermedades degenerativas cada vez a menor edad, la disminución de vida promedio en las personas además de que las fuertes regulaciones ambientales y legislaciones gubernamentales acerca de la disposición de residuos peligrosos han llegado a ser un tema central de la industria química moderna. También se han incrementado las restricciones sobre el uso de los tradicionales procesos catalíticos homogéneos convencionales y estequiométricos debido a sus inherentes problemas como lo son el costo,

separación, manejo y disposición de desechos. Esto ha acelerado la tendencia de buscar nuevos medicamentos y alternativas de éstos menos agresivas con el cuerpo humano. El desarrollo de nuevas investigaciones tanto de catalizadores como fotocatalizadores, permite ahora conocer nuevas técnicas más sociables con el medio ambiente a menor costo para la reducción y/o reversión de los daños hechos a este durante décadas, así como el mejoramiento de sus estructuras para su aplicación en la industria farmacéutica y química. Si bien, la fotocatalisis ha tomado gran auge en los últimos años gracias a la versatilidad en la utilización como un proceso de degradación de contaminantes ya que las normas regulatorias son cada vez más estrictas. En la fotocatalisis se necesita la presencia de un semiconductor, en el cual la conductividad aumenta con la temperatura, pero esta es menor que en los metales. Uno de los aspectos más relevantes es la generación del par electrón-hueco que es el principio por el cual se fundamenta la fotocatalisis, ya que por este modelo se explica la absorción de los fotones y la distribución de diferentes estados electrónicos en la superficie, y gracias a este fenómeno se puede dar la degradación de moléculas orgánicas, colorantes y metales como cadmio, níquel, mercurio, cobre, cromo, entre otros. La fotocatalisis no solo se puede presentar bajo la influencia de la luz solar, sino que también se puede generar con luz solar, con una ventaja adicional, que se puede utilizar una sola longitud de onda, la cual será la que excite al semiconductor para que comience su trabajo [2, 6].

El óxido de titanio (TiO_2) es hasta hoy uno de los semiconductores más investigados dentro de los procesos de oxidación avanzada, debido a que este posee muy buenas propiedades fotoconductoras y fotocatalíticas lo que facilita la degradación del azo- colorantes, oxidación de compuestos orgánicos volátiles y degradación de compuestos orgánicos clorados, entre otros [2, 7]. Un gran número de trabajos de investigación [5-14] han reportado que el TiO_2 es un buen fotocatalizador debido a que posee un adecuado valor de banda prohibida ($\sim 3\text{eV}$),

además de que es excelente para la purificación del aire ya que tiene un gran habilidad de oxidación debajo de la luz UV, no es toxico, es barato y tiene estabilidad térmica además de que es muy buen soporte para poder doparlo con otros elementos. Se utiliza para la producción de hidrogeno, ya que es estable y abundante, esto ha generado que sigan investigando más catalizadores que vayan combinados con el TiO_2 , para mejorar las reacciones como es la producción de hidrogeno dopando TiO_2 con metales nobles, iones y aniones. Aparentemente la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas vienen dadas por una deseable área específica, y en el caso de TiO_2 por su fase anatasa estabilizada [14]. Se cree que los soportes mesoporosos del tipo TiO_2 pueden ser buenos candidatos para el campo de la fotocatalisis debido a su alta área específica y a la conveniente transferencia de masa que pudiera darse dentro de sus mesoporos [15].

1.1 JUSTIFICACIÓN

Los óxidos de nitrógeno que son emitidos por las fabricas, los automóviles, las casas, los cigarros a la atmósfera son sin duda la mayor causa de la generación de la lluvia ácida que perjudica no solo el pH de los ecosistemas modificando las condiciones de los ecosistemas y la vida de los animales, sino también nuestra salud y las construcciones en la que vivimos. Es por eso que es tan importante la investigación de nuevos materiales porosos nanoestructurados catalíticos y fotocatalíticos como la titania, la cual se puede llegar a dopar con algunos otros elementos como vanadio y flúor para mejorar aún más sus características fotocatalíticas, que si bien, esto no va a revertir el daño hecho por la mano del hombre a la naturaleza, pero pueden ayudar a frenar la contaminación en el aire y el agua. Además de que dichos catalizadores por su nanoestructura mesoporosa pueden ser utilizados en el transporte de medicamentos y mejorar de esta forma el efecto y rapidez con que actúan los medicamentos. Las nuevas leyes obligan a desarrollar alternativas más viables como son la catálisis y fotocatalisis

heterogénea ya que ofrece ventajas como una separación simple de productos y catalizador, fácil recuperación, rehusó, reducción de desechos y eliminación de productos químicos peligrosos, además de ser utilizados en operaciones en fase líquida ó gaseosa.

1.2 OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL: Sintetizar y caracterizar catalizadores de vanadia/titania dopada con flúor en forma de mallas moleculares mesoporosas.

OBJETIVOS ESPECIFICOS:

- Lograr la obtención del sistema F-titania-vanadia con estructura mesoporosa mediante la síntesis sol-gel asistida con surfactante.
- Caracterizar los catalizadores producidos mediante microscopia electrónica de barrido (MEB), microscopia electrónica de transmisión (MET), área superficial específica (BET) y Rayos X (R-X).

2. GENERALIDADES

2.1. Oxido de titanio.

El dióxido de titanio ó titania, cuya fórmula es TiO_2 , fue aislado por primera vez en 1791, cuando el reverendo William Gregory originario de Devano, Inglaterra, aisló un oxido metálico blanco de arenas negras magnéticas. El descubrimiento de este nuevo óxido blanco causó poco interés en ese tiempo, pero en 1795, Martín Klaproth notó que este material era similar a un óxido que el extrajo de depósitos Húngaros de rutilo. Klaproth llamó a este óxido como el elemento "titanio" debido a los titanes mitológicos, que fueron los primeros hijos de la tierra según la mitología griega, y este nombre aún persiste. Muchos años después el desarrollo del dióxido de titanio fue sólo como un producto comercial y fue el primer pigmento disponible

en pequeñas cantidades [16]. El óxido de titanio posee tres formas cristalinas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica) y brookita (estructura ortorrómbica) todas las cuales se encuentran en la naturaleza (Figura 3) [6, 17, 21].

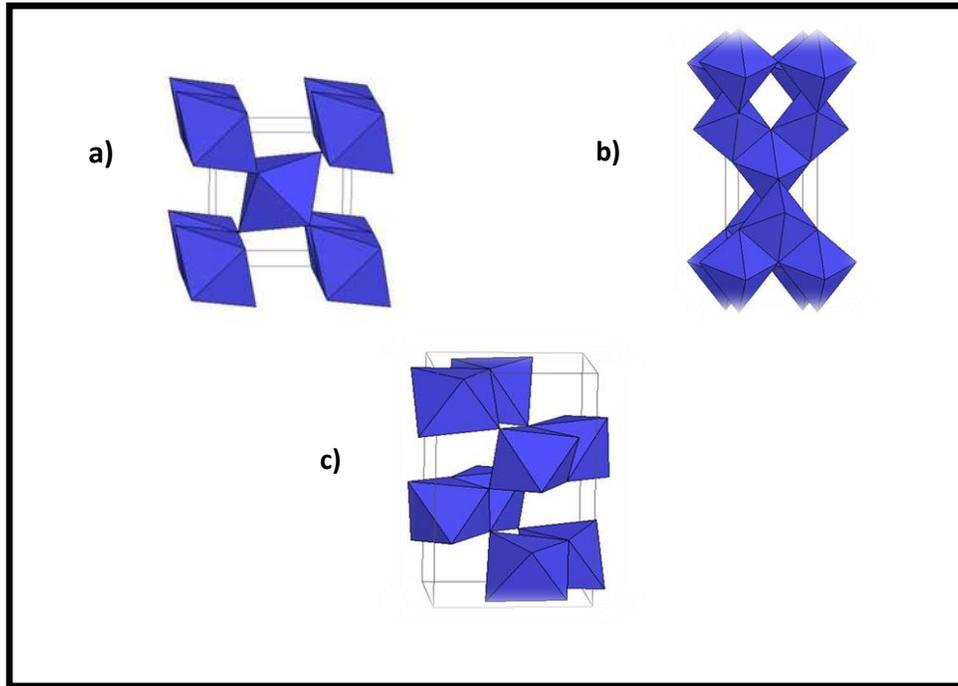


Figura 3. Estructuras de las diferentes fases del TiO₂, a) Rutilo, b) Anatasa, c) Brookita.

Ya que el TiO₂ solo puede aprovechar alrededor de un 5% de la intensidad del espectro de luz solar, que es la zona que corresponde a la región de luz ultravioleta, los parámetros de red y algunas aplicaciones de las estructuras cristalinas del óxido de titanio, se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades y aplicaciones de las fases del TiO₂ [21].

Fase	Brookita	Anatasa	Rutilo
Estructura Cristalina	Ortorrómbica	Tetragonal Centrada en el cuerpo	Tetragonal Simple

Temperatura de estabilidad (°C)	< 400°C	300 - 700 °C	500 - 1200°C
Aplicaciones	Microelectrónica	Fotocatálisis, Bactericida, Celdas Solares, Aislante y Dieléctrico.	

2.1.1 Usos del óxido de titanio.

Los pigmentos de óxido de titanio (IV) se utilizan principalmente en la producción de pinturas y plásticos, así como en papel, tintas de impresión, cosméticos, productos textiles y alimentarios. El óxido de titanio (IV) es el pigmento más habitualmente utilizado en el mundo, que proporciona a los productos finales una brillante blancura, opacidad y protección. Usado en la producción de pinturas que repelen la suciedad, vidrios que se limpian solos. En el sector de las artes gráficas (impresión) donde se opera con espesores de recubrimientos de menos de 100 micras, se utilizan pigmentos de óxido de titanio (IV) 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 del óxido de titanio (IV) incluyen la industria cerámica, la manufactura de cemento blanco y el coloreado de hule o linóleo. Los pigmentos de óxido de titanio (IV) también se utilizan como absorbentes de rayos UV en productos para el bronceado, jabones, polvos cosméticos, cremas, pasta de dientes, papel de cigarro y la industria cosmética. El óxido de titanio (IV) también se ha empleado como agente blanqueador y opacador en esmaltes de porcelana, dando un acabado final de gran brillo, dureza y resistencia al ácido 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. El óxido de titanio (IV) es el pigmento blanco más importante

producido en el mundo, con unas ventas anuales aproximadas de 4 millones de toneladas y un consumo mundial que aumenta en torno a un 2% anual (2004). Los principales usuarios son las industrias de pinturas y plásticos. Por cada tonelada de óxido de titanio (IV) fabricado se producen casi 3,8 toneladas de productos derivados. En general, aproximadamente la mitad de estos productos derivados son vendidos, reutilizados o convertidos en otros productos como materia prima en aplicaciones como tratamiento de aguas, prefabricados de yeso, agricultura, cemento y tratamiento de terrenos. Los productos derivados para los cuales no puede encontrarse un mercado son entregados a gestores autorizados para su tratamiento mediante procedimientos ecológicos controlados [17, 21-23, 36].

2.1.2 Mecanismo fotocatalítico

Este proceso se basa en la excitación de un sólido fotocatalizador en este caso es la titania cristalina en fase anatasa o rutilo que es sumergido en un solución y mediante la absorción de energía radiante (visible o UV) origina reacciones simultaneas de oxidación y reducción en diferentes zonas de la región existente entre las dos bandas de conducción y valencia (Figura 4) [6]:

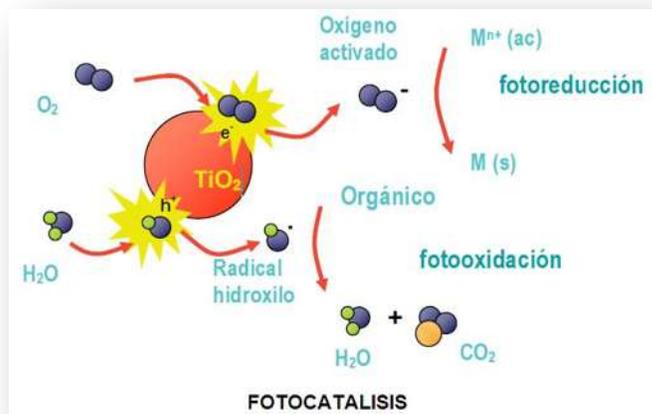


Figura 4. Esquema del proceso de oxidación fotocatalítica con TiO_2 y luz UV para la descomposición de componentes orgánicos.

Sin embargo, este óxido es un semiconductor que absorbe radiación en el rango del UV, lo que supone un desaprovechamiento de toda la parte visible del espectro solar. Desde este punto de vista, es evidente que el diseño y desarrollo de fotocatalizadores alternativos al TiO_2 es de un interés considerable [18-21]. Ello pasa, entre otros, por modificaciones en el proceso de síntesis que conduzcan:

- i) A la generación de partículas de fotocatalizadores de tamaño nanométrico.
- ii) A modificaciones superficiales que mejoren la eficiencia en las transferencias de cargas y en la capacidad de adsorción de contaminantes.
- iii) A la incorporación de iones de metales de transición tanto en la estructura del TiO_2 (dopado) que mejoren la respuesta espectral de absorción en el visible.
- iv) A la inmovilización de fotocatalizadores altamente reactivos que mejoren los problemas de filtración y permitan su uso en el tratamiento de gases

2.2 Óxidos de Vanadio.

El vanadio es un metal muy difundido en todo el mundo que conforma el 0,015% de la corteza terrestre. Las mayores reservas se hallan en Sudáfrica (42,2%), Rusia (39,2%) y China (12,7%). La concentración de vanadio geógeno en el agua oscila, según el lugar, entre 0,2 y 100 mg/l en el agua dulce y entre 0,2 y 29 mg/l en el agua de mar. El fondo del océano oficia de trampa a largo plazo. La ocurrencia natural del vanadio en el carbón y petróleo crudo, varía de 1 a 1.500 mg/kg (OMS, 1987). Se estima que se liberan anualmente al medio ambiente cerca de 65.000 t de vanadio por acción de emisores naturales (volcanes, etc.) y unas 200 000 t por acción antrópica (fundamentalmente, por metalurgia) [23]. El

2.2.1 Aplicaciones del óxido de vanadio:

Los compuestos del vanadio se emplean en un 90% como elementos de aleación (80% como ferrovandio y 9% como compuestos no ferrosos en la industria aeroespacial). El metal en estado puro se utiliza como cubierta para barras radiactivas. Se aplica también como catalizador, especialmente el V_2O_5 en la producción de ácido sulfúrico a partir de dióxido de azufre y en la industria de la cerámica. También se usa como catalizador en la reacción catalítica selectiva (RCS) de las emisiones de NO_x en algunas centrales energéticas. Debido a su efectividad a la hora de convertir dióxido de azufre en trióxido de azufre, y consecuentemente en ácido sulfúrico, se debe tener especial cuidado con las temperaturas a las que se operan así como la ubicación de una central energética RSC a la hora de quemar los carburantes con contenido en azufre. Los principales productores son: Chile, Finlandia, Namibia, Noruega, Sudáfrica, URSS y EEUU [26, 29-32].

2.3 Flúor

Símbolo F, número atómico 9, miembro de la familia de los halógenos con el número y peso atómicos más bajos. El flúor es el elemento más electronegativo, y por un margen importante, el elemento no metálico más energético químicamente. El flúor elemental es un gas de color amarillo pálido a temperaturas normales. El olor del elemento es algo que está todavía en duda. La reactividad del elemento es tan grande que reacciona con facilidad, a temperatura ambiente, con muchas otras sustancias elementales, entre ellas el azufre, el yodo, el fósforo, el bromo y la mayor parte de los metales. En las reacciones con los metales forma un fluoruro metálico protector que bloquea una reacción posterior a menos que la temperatura se eleve. El aluminio, el níquel, el magnesio y el cobre forman tales películas de fluoruro protector. El flúor reacciona con violencia considerable con la mayor parte de los compuestos que contienen hidrogeno, como el agua, el amoniaco y todas las sustancias orgánicas, sean líquidos, sólidos o gases. La reacción del flúor con el agua es compleja y produce principalmente fluoruro de hidrógeno y oxígeno, así

como cantidades menores de peróxido de hidrógeno, difluoruro de oxígeno y ozono. El flúor desplaza otros elementos no metálicos de sus compuestos, aun aquellos muy cercanos en cuanto a actividad química. Desplaza el cloro del cloruro de sodio y el oxígeno en la sílica, en vidrio y en algunos materiales cerámicos. El flúor es un elemento muy tóxico y reactivo. Muchos de sus compuestos, en especial los inorgánicos, son también tóxicos y pueden causar quemaduras severas y profundas. Hay que tener cuidado para prevenir que líquidos o vapores entren en contacto con la piel y los ojos. Se estima que se halla en un 0.065% en la corteza terrestre; es casi tan abundante como el carbono, el nitrógeno ó el cloro, mucho más que el cobre ó el plomo, aunque mucho menos que el hierro, aluminio ó el magnesio. Los compuestos cuyas moléculas contienen átomos de flúor están ampliamente distribuidos en la naturaleza. Muchos minerales contienen cantidades pequeñas del elemento, y se encuentra tanto en rocas ígneas como en rocas sedimentarias [12, 29-31].

Los metales suelen formar fluoruros iónicos no volátiles, donde la transferencia electrónica es sustancial y la red cristalina está determinada por el tamaño iónico y la interacción electrostática predecible. Cuando el número de coordinación y la valencia son la misma, por ejemplo en BF_3 , SiF_4 y WF_6 , el enlace entre el metal y el flúor no es común; los compuestos resultantes son muy volátiles y los sólidos muestran redes moleculares más que estructuras cristalinas iónicas. Para números de oxidación superiores, las redes iónicas simples son menos comunes y, mientras que el enlace entre el átomo central y el flúor requiere aún transferencia de alguna carga al flúor, las estructuras moleculares son identificables en las fases condensadas. Los compuestos de carbono que contienen flúor pueden dividirse en hidrocarburos fluorados y derivados (compuestos orgánicos del flúor), y los fluorocarburos y sus derivados. El átomo de flúor unido al anillo aromático, como en el fluorobenceno, es poco reactivo. Además reduce la reactividad de toda la molécula. Por ejemplo, aquellos colorantes que contienen flúor unido al anillo aromático son más resistentes a la oxidación y más sensibles a la luz, que los que no lo contienen. La mayor parte de

los compuestos alifáticos, como los fluoruros de alquilo, son inestables y pierden fluoruro de hidrógeno con facilidad. Estos compuestos son difíciles de preparar y conservar, y es poco probable que se vuelvan importantes [10, 12, 29].

2.3.1 Aplicaciones del Flúor:

Los compuestos que contienen flúor se utilizan para incrementar la fluidez del vidrio fundido y escorias en la industria vidriera y cerámica. El fluoruro de calcio se introduce dentro del alto horno para reducir la viscosidad de la escoria en la metalurgia del hierro. La criolita, Na_2AlF_6 , se utiliza para formar el electrólito en la metalurgia del aluminio. El óxido de aluminio se disuelve en este electrólito, y el metal se reduce, eléctricamente, de la masa fundida. El uso de halocarburos que contienen flúor como refrigerantes se patentó en 1930, y estos compuestos estables y volátiles encontraron un mercado como propelentes de aerosoles, así como también en refrigeración y en sistemas de aire acondicionado. Sin embargo, el empleo de fluorocarburos como propelentes ha disminuido en forma considerable a causa del posible daño; a la capa de ozono de la atmósfera. Un uso del flúor, muy importante durante la Segunda Guerra Mundial, fue un el enriquecimiento del isótopo fisionable ^{235}U ; el proceso más importante empleaba hexafluoruro de uranio. Este compuesto estable y volátil fue con mucho el material más adecuado para la separación del isótopo por difusión gaseosa. Mientras que para los consumidores la utilización de compuestos de flúor en la industria pasa casi inadvertida, algunos compuestos se han vuelto familiares a través de usos menores pero importantes, como aditivos en pastas de dientes y superficies fluoropoliméricas antiadherentes sobre sartenes y hojas de afeitar (teflón por ejemplo) [29].

El flúor se presenta en la naturaleza como fluorita, CaF_2 , criolita, Na_3AlF_6 y fluorapatito, $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2$. Yu et al. menciona que la TiO_2 dopada con F muestra una mayor actividad fotocatalítica de acetona a la luz ultravioleta. [10].

Minero et al. confirmó que el flúor mejora la actividad fotocatalítica de TiO_2 en polvo para la fotodescomposición de fenol en solución acuosa [10]. El S-N- TiO_2 incremento su actividad catalítica respecto a rutilio- TiO_2 de la región ultravioleta a la región visible para la degradación de azul de metileno [15]. Se estudio otro catalizador en polvo N- TiO_2 , que tiene como precursor NH_4F dando como resultado que tiene una mayor área superficial y demuestra que aumenta su actividad fotocatalítica en comparación con polvos de TiO_2 conocido comercialmente como P25 [12].

2.4 SURFACTANTES

Los surfactantes son moléculas anfílicas que contienen dos grupos funcionales distintos, uno polar denominado grupo cabeza (head group) y que es soluble en agua, y una cadena no polar llamada cola (tail), soluble en disolventes apolares pero solo parcialmente soluble en agua. Existe una larga variedad de tipos de surfactantes naturales y sintéticos dependiendo del grupo hidrofílico y de la cadena alquílica [34]. Atendiendo al grupo de cabeza se clasifican en catiónicos ($\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}^+\text{Me}_3\text{Br}^-$), aniónicos ($\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$), no iónicos ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6\text{OH}$) y zwitterionicos ($\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}^+\text{Me}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3^-$). La cadena no polar suele ser habitualmente un hidrocarburo que puede ser lineal o ramificado, también pueden coexistir dos cadenas de hidrocarburos en una molécula de surfactante, recientemente, se han sintetizado un nuevo tipo de surfactantes iónicos denominados geminales (en inglés se denominan “geminisurfactants”), que se caracterizan por presentar dos grupos hidrófilos y dos grupos hidrófobos por molécula de surfactante. Cuando los surfactantes se disuelven en agua, a partir de una concentración determinada, que se denomina “concentración crítica micelar” (CMC_1) forman agregados micelares. Una micela típica consta de 50 a 120 monómeros. Las micelas sólo se forman si el surfactante tiene una determinada solubilidad que viene dada por una temperatura específica denominada “Temperatura de Kraff”. Esta temperatura se define como la temperatura a la cual

el surfactante es lo suficientemente soluble para formar micelas. En función del disolvente las micelas pueden ser normales o inversas. Cuando el disolvente es agua se forman las micelas normales en las que la parte hidrófoba de las moléculas se orientan hacia el exterior de las micelas mientras que el grupo polar se sitúa en el interior de la micela y las cadenas no polares se orientan hacia el exterior, solvatadas. Las micelas se pueden agregar en esferas, cilindros y en forma de bicapas. La tendencia de un surfactante a formar un tipo de micelas viene definida por el parámetro de empaquetamiento (Figura 6) [34, 26].

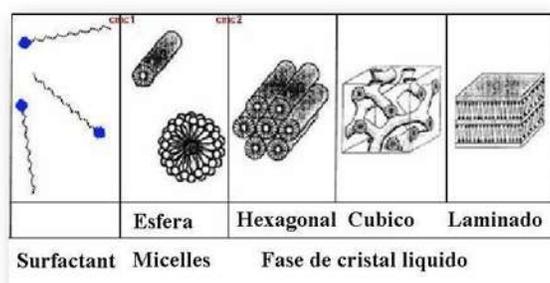


Figura 6. Arreglos de las moléculas surfactantes en solución.

2.5 MATERIALES MESOESTRUCTURADOS Y MESOPOROSOS

2.5.1 Material Mesoestructurado:

Es un compuesto formado por dos fases, una orgánica y otra inorgánica. Este material existe hasta que la fase orgánica se elimina. Una vez hecho esto, se puede o no obtener un material mesoporoso.

2.5.2 Material Mesoporoso:

El desarrollo de materiales mesoporosos nos permite estudiar su comportamiento estructural a nivel molecular y sus interacciones. La ruta sol-gel ha abierto innumerables estudios de modificaciones superficiales en la síntesis de éstos

materiales, particularmente en materiales de sílice, los cuales han dado una gran variedad de aplicaciones tecnológicas [27, 30]. Los sólidos porosos son usados tradicionalmente como adsorbentes, catalizadores y soportes de catalizadores debido a su alta área específica. De acuerdo a la definición de la IUPAC, los materiales porosos son divididos en tres clases: microporosos (< 2nm), mesoporosos (2-50nm) y macroporosos (> 50nm). Como ejemplos de microporosos son las zeolitas (aluminosilicatos) que tienen excelentes propiedades catalíticas y estructura cristalina. Como materiales mesoporosos están los vidrios, arcillas en capas y geles porosos que muestran poros desordenados con amplias contribuciones de tamaños y presentan isotermas del tipo IV. En la década de los 90's, se comenzaron a utilizar sales cuaternarias de amonio, por ejemplo, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), entre las capas de silicato hidratado Kenemita (Yanagisawa et al., 1990) con el fin de obtener un complejo silicato-orgánico, el cual, después de una calcinación, forma un silicato mesoporoso con un arreglo hexagonal que posteriormente fue llamado FMS-16 (Inagaki et al. 1993). El descubrimiento de nuevos materiales tipo MCM-41 (Mobil Composition of Matter) condujo a sólidos mesoporosos con un arreglo ordenado de poros de tamaño homogéneo, donde el tamaño de poro puede ser variado al cambiar la longitud de la cadena del tensoactivo. Después se desarrollo toda la familia de materiales M41S (Figura 7) dentro de los cuales se encuentra MCM-41, con una simetría hexagonal; MCM-48, con una simetría cúbica y tridimensional y MCM-50, con un arreglo laminar inestable (Vartuli et al.), 1994) [15, 34, 38-43].

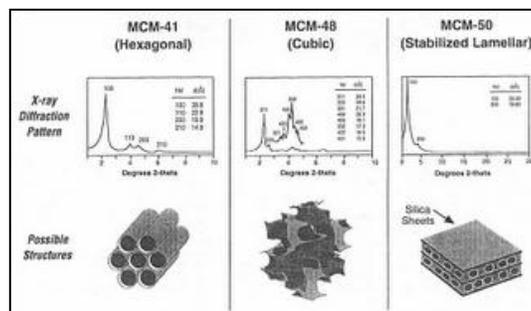


Figura 7. Fases mesoporosas de la familia MCM-41 en el sistema $C_{16}TMA/SiO_2/H_2O$

Materiales como zeolitas y silicatos poseen características tales como un alta área superficial ($> 700 \text{ m}^2/\text{g}$) y arreglo periódico de poros con diámetros uniformes que los hacen factibles de ser usados como moldes duros a escala nanométrica para la síntesis de nuevas estructuras con altas áreas específicas y estrecha distribución de tamaños de poro. A continuación se describe brevemente el mecanismo de formación de sílice mesoporosa MCM-41. La síntesis del MCM-41 se realizó en agua en medio alcalino, utilizando surfactantes como un agente director de la estructura formando un material orgánico-inorgánico ordenado. El mecanismo del cristal líquido “Template Cristal Líquido” (LCT por sus siglas en inglés) sugerido por Beck et al. es intuitivo e incluye básicamente dos caminos: (1) la fase del cristal líquido permanece virtualmente intacta antes de incorporar la solución de silicato ó, (2) la adición de silicato produce el ordenamiento de las micelas diluidas ($10^{-2} - 10^{-3} \text{ mol/L}$) de surfactante (las especies existentes son micelas esféricas), figura 8, [41-44].

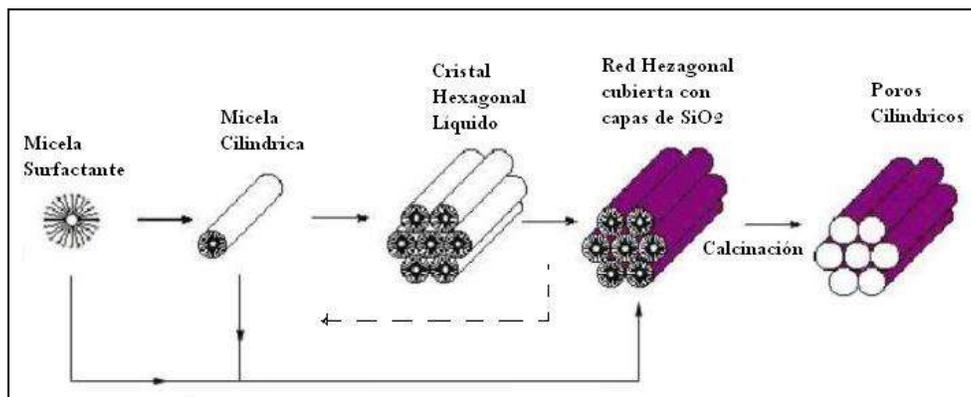


Figura 8. Proceso para la síntesis del material mesoporoso MCM-41.

El aumento de concentración de surfactante tiene como consecuencia su organización en cilindros, las micelas de forma cilíndrica interactúan con las especies de silicato, dando lugar a sílice tubular, ordenada alrededor de la

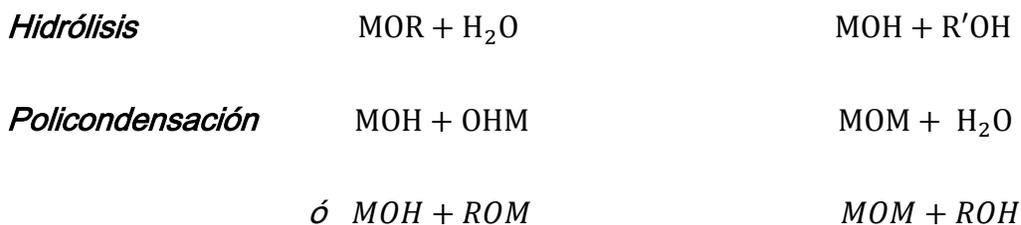
superficie externa de las micelas. En función de la temperatura, naturaleza del surfactante y concentración, estas mesofases presentan diferentes fases, ya sea hexagonal, cúbica ó laminas.

2.6 MÉTODO SOL – GEL

Se decidió obtener los catalizadores por el método sol gel, ya que este método tiene la ventaja de menor costo en comparación con otros métodos de fabricación como el método hidrotérmico y la pirolisis, 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 más homogéneos incluso a temperatura ambiente con una alta pureza, la formación de fases cristalinas a partir de las propiedades especiales de los geles y la posibilidad de dopaje controlado y homogéneo. Sin embargo también tiene algunas desventajas como son: el alto costo de los precursores, largos procesos de síntesis y presencia de grupos hidrófilo y carbón residuales [6,16].

Un gel es un sistema coloidal que consiste de dos fases, la fase sólida forma una red que atrapa e inmoviliza a la fase líquida. Un *coloide* es una suspensión en la que la fase dispersa es tan pequeña (~ 1-1000 nm) que las fuerzas gravitacionales son insignificantes y las interacciones están dominadas por fuerzas de corto alcance, tales como atracciones de Van der Waals y cargas superficiales. Existen diferentes tipos de coloides, como son: sol, aerosol y emulsión. Un *sol* es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Un *aerosol* es una suspensión coloidal de partículas de sólidos o líquidos en el aire u otro gas (ejemplo de suspensión es la neblina si las partículas son líquidas y humo si éstas son sólidas) y una *emulsión* es una suspensión de gotitas líquidas en otro líquido. Todas estas clases de coloides se pueden usar para generar polímeros o partículas a partir de los cuales se pueden hacer materiales cerámicos. Los materiales cerámicos son materiales inorgánicos no metálicos, constituidos por

elementos metálicos y no metálicos enlazados principalmente mediante enlaces iónicos y/o covalentes. La composición química de los materiales cerámicos varía considerablemente, desde compuestos sencillos a mezclas de muchas fases complejas enlazadas. Dentro de los cerámicos están incluidos todos los óxidos metálicos, nitruros y carburos tanto cristalinos como no cristalinos. En el proceso sol-gel, el precursor para la preparación de un coloide consiste de un elemento metálico o metaloide enlazado a varios ligandos. Por ejemplo, los precursores más comunes para preparar óxido de aluminio son sales inorgánicas como $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y compuestos orgánicos como $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$. El último es un ejemplo de un *alcóxido*, los precursores más usados en investigaciones sol-gel. El alcóxido más estudiado es el tetraetóxido de silicio $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS). Los compuestos organometálicos se definen como aquellos compuestos que tienen directamente enlazado el metal al carbono y no enlaces metal-oxígeno-carbono como en un alcóxido metálico, de esta manera los alcóxidos no son compuestos organometálicos, aunque la literatura frecuentemente usa este término para referir a un alcóxido como un compuesto organometálico. Los alcóxidos metálicos son precursores muy utilizados, ya que estos reaccionan fácilmente con el agua. La química del sol-gel puede ser descrita en términos de dos reacciones [6, 16]:



Donde M es un metal y R un radical alquilo. La Hidrólisis y la policondensación se pueden acelerar o frenar utilizando el catalizador ácido o base correspondiente. Para pH bajo las partículas se agregan para formar estructuras poliméricas, mientras que a pH alto las partículas aumentan de tamaño; este efecto se debe a la variación de la solubilidad con la curvatura de la superficie y con el pH.

Dependiendo de la cantidad de agua presente, la reacción de hidrólisis puede completarse ó detenerse cuando el metal está parcialmente hidrolizado. La reacción libera una molécula de agua y puede continuar hasta construir moléculas más grandes por medio de la polimerización [6, 45-47]. Después ocurre el proceso de gelación donde se forma una sustancia rígida llamada alcogel (gel mojado) el cual consiste en dos partes: una sólida (cadena tridimensional de partículas oxidas enlazadas) y otra líquida (solvente original del sol). La fase líquida puede ser removida, y de acuerdo al secado que se lleve a cabo se pueden obtener: Aerogel, que resulta de cuando el secado se realiza a condiciones supercríticas. Xerogel, que se obtienen por la evaporación natural y lenta del solvente y del agua para permitir que el gel llegue a ser más fuerte por polimerización [6, 45-48].

2.7 CATÁLISIS

La catálisis consiste en la alteración de una velocidad de la reacción química, producida por la presencia de una sustancia adicional, llamada catalizador, la cual interactúa con los reactivos para acelerar o disminuir el tiempo de reacción y al final de la reacción no resulta químicamente alterado [49]. Sin embargo, a partir de un periodo de utilización, pueden tener lugar cambios irreversibles en el catalizador, provocando fenómenos de desactivación. Muchos catalizadores presentan especificidad, influyendo sólo en una reacción ó en un grupo de reacciones definidas. La condición de equilibrio no cambia, ya que tanto la velocidad para la reacción directa como la de la reacción inversa de un equilibrio se ven aceleradas en la misma proporción. Los procesos catalíticos pueden ser homogéneos en fase líquida ó en fase gas, pero normalmente los ejemplos industriales son heterogéneos, con un catalizador sólido y reactantes fluidos. En la siguiente tabla 2 se muestran algunos ejemplos donde se utilizan algunos catalizadores [6, 23].

Tabla 2. Lista de catalizadores y procesos en los que se usan. [23]

Catalizador	Ejemplos en los que se usan
H ₂ SO ₄ , ácido hidrofúrico, BF ₃ y AlCl ₃	Alquilaciones de olefinas con aromáticos o isoparafinas
Sílice-alúmina, zeolitas y catalizadores de tipo ácido.	Craqueo de gasoil para la obtención de gasolinas.
Óxidos soportados de Cr, Mo y Co (500-650°C a 50 atm).	Hidrosulfuración de tolueno a benceno
AlCl ₃ /HCl ó BF ₃ /HF	Isomerización de alquilbencenos de alto peso molecular
Ácidos minerales fuertes ó BF ₃ .	Reacciones de esterificación y eterificación.
Cobalto ó hierro con potasio	Oligomerización de Fischer-Tropsch de CO + H ₂ para obtener hidrocarburos y compuestos oxigenados.

Uno de los mayores objetivos de la Catálisis es el diseño de catalizadores que presenten una perfecta selectividad y una adecuada actividad catalítica. Las aplicaciones de la Catálisis a los procesos industriales son enormemente extensas y podemos encontrarlas en la mayoría de ellos, aunque en las últimas décadas se ha impulsado el desarrollo de nuevos catalizadores para prevenir y disminuir los contaminantes que tanto nos aquejan hoy en día [6, 23, 50].

2.8 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (luz visible o UV) por un sólido (fotocatalizador, que normalmente es un semiconductor de banda ancha) [50]. La excitación del semiconductor tiene lugar de dos formas; la primera, es por excitación directa del semiconductor, absorbiendo este los fotones que se van a gastar en el proceso; y

la segunda, por excitación de fotones capaces de transmitir los electrones al semiconductor [6, 50].

Las características principales de la fotocatalisis heterogénea son:

- a. En la solución se presenta más de una fase, ya que el semiconductor es sólido.
- b. Generalmente los reactantes y los productos son líquidos o gaseosos.
- c. Las reacciones ocurren en la interfase del material. Ejemplo la silica-alumina que llega a tener un área de 300 m²/g.

En este proceso de fotoactivación, se generan los portadores de carga (electrones y huecos) que podrán migrar a la superficie del catalizador. En la superficie del sólido (interfase sólido-líquido o sólido-gas) tienen lugar reacciones tales (oxidación/reducción) que pueden conducir a la degradación de contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos [6, 21, 23, 34]. Para la fotooxidación necesita cierta energía para superar la banda prohibida que se genera entre la banda de valencia y la banda de conducción; si la energía que proviene del fotón es más grande que la de la banda prohibida, se genera un deficiencia de electrones en la banda de valencia y una acumulación de los mismos en la banda de conducción, estas cargas se transferirán a la superficie del semiconductor, haciendo que los reactantes absorban estos pares electrón-hueco [6, 50].

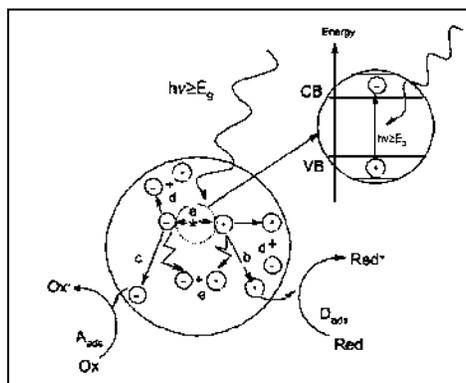


Figura 9. Procesos que ocurren en la interfaz del semiconductor.

Actualmente, el principal reto de la Fotocatálisis Heterogénea es la de mejorar las eficiencias de los sistemas fotocatalíticos. Los catalizadores que trabajan en procesos de SCR (Reducción Catalítica Selectiva) a baja temperatura (150-250°C) son preferibles porque evitan el recalentamiento de los gases de combustión y en muchos casos coincide con facilidad con los sistemas de quemadores existentes [2,11].

2.9 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS

En el este apartado se presentan las técnicas utilizadas para la caracterización de los polvos mesoporosos de F-V₂O₅/TiO₂: Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopía Electrónica de Transmisión, Área Superficial y Rayos X.

2.9.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El *Microscopio electrónico de barrido* o *SEM (Scanning Electron Microscope)*, utiliza un haz de electrones para formar una imagen. En el MEB la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón ó una capa delgada de un metal como el oro ó cobre para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV ó una imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20nm, dependiendo del microscopio. Inventado en 1931 por Ernest Ruska permite una aproximación profunda al mundo atómico. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie. [51]

2.9.2 Microscopia electrónica de transmisión (MET)

En el microscopio electrónico de transmisión (MET o TEM) se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del rango de 100 a 200 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.). El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra. Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea delgada, es decir, transparente a los electrones. Es recomendable no utilizar muestras de más de 100 nm de grosor ya que cuanto menor sea el espesor de la muestra mejor calidad de imágenes se puede obtener. [52]

2.9.3 Área Superficial Específica (BET)

La IUPAC recomienda la utilización del método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (método BET). Este método se basa en la adsorción física de los gases a temperaturas próximas a las de condensación de los mismos, los autores propusieron un método de análisis e interpretación de resultados que se basa en algunas premisas que condujeron mediante consideraciones cinéticas a la ecuación BET [53]:

$$\frac{P}{V(P - P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Donde:

P = presión parcial del gas que se absorbe.

P_0 = presión de vapor del gas a la temperatura a la que se realiza la adsorción.

V_m = volumen del gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa.

C = constante dependiente del calor de condensación y adsorción del adsorbato.

V = volumen de gas adsorbido a la presión P cuando se ha formado una monocapa.

La ecuación de la isoterma de BET, es una generalización de la ecuación de la isoterma de Langmuir para un proceso de fisisorción en multicapa. Al igual que para la derivación de Langmuir se considera que el sistema está en equilibrio.

2.9.4 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X en muestras de polvo cristalino se puso de manifiesto en Alemania por P. Debye y P. Scherrer en 1916. Hoy en día esta técnica constituye una herramienta de trabajo diario con muchas aplicaciones científicas y tecnológicas, por las características polifacéticas en lo referente a la variedad de información que proporciona sobre la muestra [54]. La difracción está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rejilla de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación.

3. METODOLOGÍA

3.1 Materiales:

Las sales precursoras utilizadas son el butóxido de titanio IV (Sigma-Aldrich, 97%), acetilcetona (Sigma, $\geq 99\%$), fluoruro de amonio (Fermont), etanol (), metavanadato de amonio (Fermont, 100%), como surfactante el tween 20 (polionietileno sorbitol ester, Fluka) y agua desionizada.

3.2 Experimentación

El catalizador de F-titania-vanadia se preparó por el método sol-gel para preparar F-dopado con titania, seguido por la impregnación de la vanadia. El procedimiento para la preparación el F-dopado titania se describe a continuación:

Se preparó una solución orgánica [A]: $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ y acetil-cetona con una relación (1:2), la solución es de color amarillo y se somete a agitación hasta que cambia a color naranja. A esta solución se le agregó 50 mL de una solución de etanólica de NH_4F (Solución B) a diferentes concentraciones [55]. Después se agita durante 2 horas a temperatura ambiente, se forma un sol en esta etapa se le adicionó una solución de tween 20 (Solución C), este sol se concentró en un baño maría a 333°K y posteriormente se secó a 393°K durante 6 horas. Los geles obtenidos se calcinaron a 773°K durante 3 horas. Estos geles se molerieron y cribaron en una malla # 80 (0.701–0.833 mm). Después se llevó a cabo la impregnación con la solución de metavanadato de amonio (Solución D) [56], utilizando HNO_3 para ajustar el pH a 1 en un baño de agua a 333°K y con reflujo durante 4 horas, los polvos cerámicos mixtos obtenidos se secaron a 393°K durante 6 horas y enseguida se calcinaron a 623°K durante 4 horas. Finalmente, se obtuvo el catalizador del F-titania-vanadia.

A continuación se presenta el diagrama de experimentación:

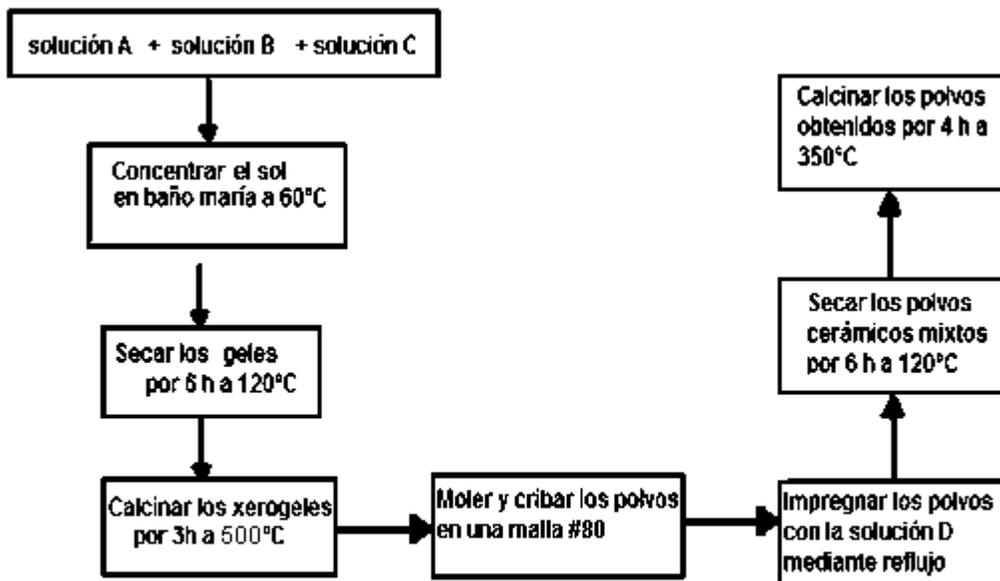


DIAGRAMA DE EXPERIMENTACIÓN

3.3 CARACTERIZACIÓN

La caracterización de los polvos mesoporosos de F- titania- vanadia se realizó mediante las técnicas: microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, área superficial específica y difracción de rayos X.

3.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Esta caracterización se llevo a cabo en el equipo JEOL JSM 6400 (Figura 10). Una vez que los polvos mesoporosos de F-V₂O₅/TiO₂ estuvieron secos, se montaron sobre soportes usando cinta de carbón adheribles. Después se metalizaron las muestras de catalizador a vacío con cobre empleando un metalizador Balzers SCD 004 para darle propiedades conductoras a la muestra. Se analizaron las morfologías de dichos catalizadores a diferentes amplitudes y se realizaron los análisis químicos para ver su composición.



Figura 10. Equipo JEOL JSM 6400

3.3.2 Microscopia Electrónica de transmisión. (MET)

La caracterización se realizó en el equipo PHILIPS-TECNAI F-20 (Figura 11). Para realizar esta caracterización se prepararon las muestras de los polvos mesoporosos $F-V_2O_5/TiO_2$ de la siguiente forma:

Se diluyó la primera muestra (muy poca, menos una pizca) con alcohol etílico en un biel, después se dejó durante 10 minutos en la tina de ultrasonido para que tuviera una mejor dilución. Posteriormente, con un tubo de vidrio limpio se puso una diminuta gota sobre la parte dorada de una rejilla para microscopio electrónico de transmisión que sirve de soporte para la muestra. Ésta rejilla se dejó secar durante toda la noche para que estuviera bien seca, ya que de lo contrario la muestra se volatiliza con el haz del microscopio electrónico de transmisión y es imposible su análisis. Una vez que se introdujo la rejilla con la muestra dentro del microscopio electrónico de transmisión se pudieron ver las redes cristalinas de las muestras así como también fue posible realizar análisis de composición química.



Figura 11. Equipo PHILIPS-TECNAI F-20

3.3.2 Área Superficial Específica (BET).

El área superficial específica de los polvos $F-V_2O_5/TiO_2$ se realizó en el equipo QUANTASORB Jr. (Figura 12) para la determinación de la absorción de N_2 de la siguiente manera.

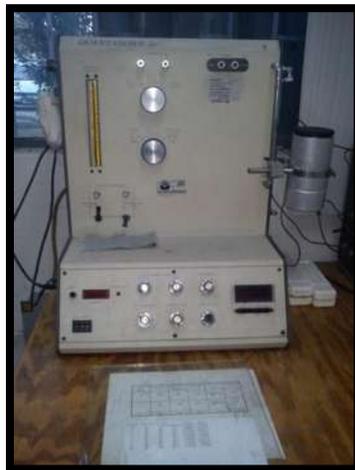


Figura 12. Equipo QUANTASORB Jr.

Una vez que las muestras están terminadas y secas, se pesó el portamuestras seco y vacío, anotando los gramos. Después se puso la muestra en el portamuestras. Luego, se puso a calentar el portamuestras lleno en la mantilla por 40 minutos aproximadamente a una temperatura de 50 °C para desgasificarla y retirarle la humedad. La desgasificación de la muestra se hizo con gas nitrógeno (a 40 psia y 4.09 cm³/min) y helio (a 40 psia y 15.91 cm³/min). Una vez transcurrido el tiempo, se dejó enfriar el portamuestras y se volvió a pesar (0.100 gramos aproximadamente). Posteriormente, el portamuestras con la muestra dentro se colocó en la entrada de adsorción y desorción del equipo, entonces se procedió a medir los parámetros de adsorción, desorción y volumen de calibración.

La técnica que utiliza este equipo consiste en absorber un componente de una mezcla de adsorbato y un gas transportador inerte. El proceso de adsorción y desorción se monitorea mediante la medición en el cambio de la conductividad térmica de la mezcla de gases. La adsorción comienza metiendo el portamuestras en un vaso con nitrógeno líquido, que actúa como refrigerante cuando el adsorbato en gas nitrógeno y el gas transportador es helio. Luego de que el equipo ha terminado de medir la adsorción, tiene lugar la desorción y ésta comienza cuando es retirado el vaso con el nitrógeno líquido y es puesto en su lugar un vaso con agua a temperatura ambiente para aumentar la temperatura más rápidamente, registrando la lectura de desorción. Después se procede a inyectar un volumen necesario de adsorbato (gas nitrógeno), esto se hace con el fin de calibrar la señal de desorción dentro de un rango de error $\pm 15\%$ a partir del volumen de calibración, esto se hace por prueba y error. Los valores resultantes de adsorción, desorción y volumen de calibración se procesaron en un programa del equipo.

3.3.4 Difracción de rayos X (DXR).

La prueba de caracterización de los polvos mesoporosos de F- V₂O₅/TiO₂ se realizó por medio del difractómetro de rayos X SIEMENS D5000 (Figura 13), con cátodo de cobre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), filtro de níquel, operado a un voltaje de 30 KV y a 20 mA de corriente, con un paso de $2^\circ\theta/\text{min}$. Las muestras fueron colocadas en el portamuestras en forma de un polvo muy fino. Éste difractómetro manda los resultados a un software llamado DIFRACT/AT, el cual, nos da los resultados obtenidos en forma de archivos de formato DAT, para el cual es necesario utilizar otro programa llamado Origin 8.0 para hacer la interpretación de los resultados.



Figura 13. Equipo X SIEMENS D5000

4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Aquí se presentan los resultados obtenidos en la caracterización de los polvos mesoporosos de $F-V_2O_5/TiO_2$. También se presentan los resultados obtenidos de la reacción realizada con los catalizadores para la reducción de los NO_x .

4.1 MORFOLOGIA.

La microscopía electrónica de barrido se utilizó con la finalidad de conocer le morfología, tamaño y distribución de los polvos mesoporosos de Titania-Vanadia-Flúor, en la figuras 14, 15 y 16 se observa la porosidad, formada por acción del surfactante y las esfericidad de las partículas.

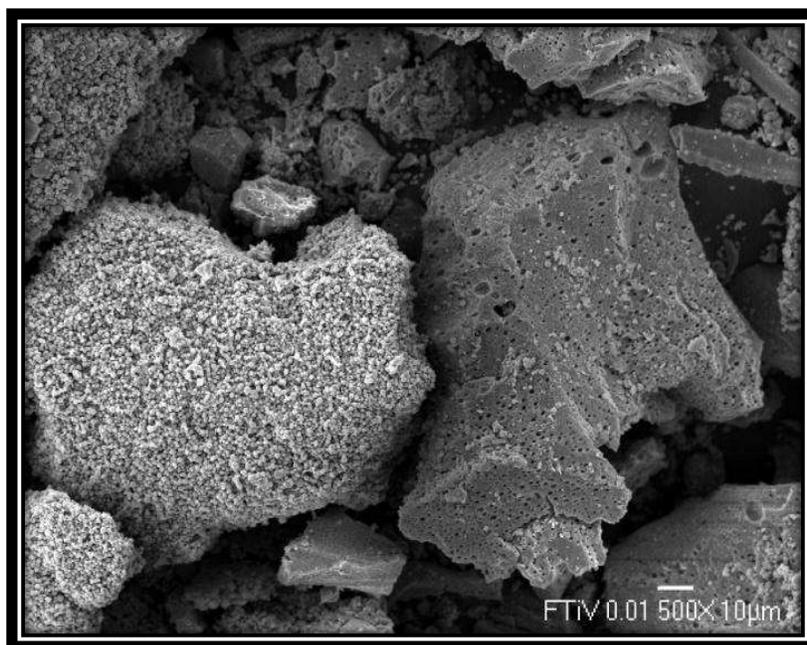


Figura 14. Se observa en la figura la forma esférica de las partículas del catalizador y la porosidad de las mismas.

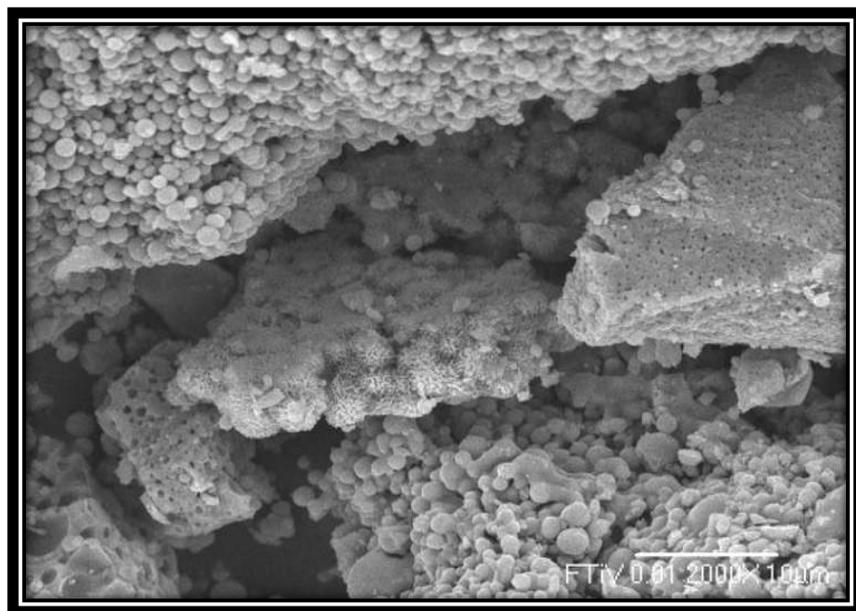


Figura 15. Se aprecia la forma esférica del catalizador de Titania-Vanadia-Flúor así como la porosidad que aumenta el área superficial del mismo.

Figura 16. Se observa la forma esférica de las partículas y el tamaño de ellas que va desde 4 a 10 nanómetros.

4.2 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

Las áreas superficiales específicas que resultaron de las muestras de los polvos catalizadores son las siguientes:

Concentración [AF]/[Ti],[mol/L]	0.01	0.0135	0.02	0.025	0.03
Área Superficial Especifica [m ² /gm]	83.847	84.743	94.336	96.531	111.377

Elaboración propia

Como se observa en la tabla, las áreas superficiales de las muestras de catalizador F-Titania-Vanadia, el área superficial del catalizador aumenta conforme aumenta la cantidad de flúor. Lo que mejora el rendimiento de dicho catalizador.

Los polvos obtenidos fueron caracterizados mediante la fisisorción de nitrógeno. La isoterma de adsorción representada en la Figura 17, muestra una isoterma de tipo IV atribuida a materiales mesoporosos.

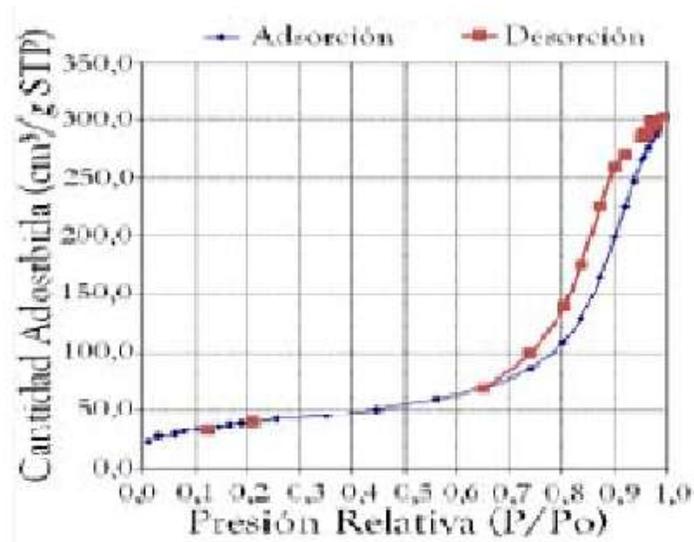


Figura 17. Isotherma de adsorción-desorción de TiO₂ puro.

4.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La caracterización mediante difracción de rayos X se realizó para de esta manera saber si las muestras presentan los compuestos como el TiO₂ en fase anatasa que es la fase más activa en el proceso de degradación en varios compuestos. Para la interpretación de los resultados obtenidos fue de gran 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, las tarjetas correspondientes a los compuestos encontrados en el catalizador se muestran en las siguientes tablas:

Tabla 3. Tarjeta de difracción 00-002-0406 del TiO₂ en fase anatasa. [57]

2θ	h	k	l
25.652	1	0	1
37.604	0	0	4
38.958	1	1	2
48.376	2	0	0
55.660	2	1	1
63.204	2	0	4
68.999	1	1	6
75.374	2	1	5
83.219	3	1	2
95.578	3	2	1

Tabla 4. Tarjeta de difracción 00-001-0359 del V₂O₅. [58]

2θ	h	k	l
15.533	2	0	0
21.712	1	1	0
26.268	1	0	1
31.138	4	0	0
33.408	1	1	1
41.385	0	2	0
47.306	6	0	0
55.660	0	1	2
59.179	4	2	1
62.260	7	0	1

Tabla 5. Tarjeta de difracción 00-031-1438 del VO₂. [59]

2θ	h	K	l
14.391	0	0	1
15.264	2	0	0
17.725	-2	0	1
25.281	1	1	0
28.681	-2	0	-2

28.967	0	0	2
30.168	-4	0	1
31.027	4	0	0
33.929	-3	1	1
40.041	-3	1	2

Tabla 6. Tarjeta de difracción 00-034-0222 del VF₂. [60]

2θ	h	K	l
3.3600	1	1	0
2.6710	1	0	1
2.1340	2	1	0
1.7780	2	1	1
1.6930	2	2	0
1.6130	0	0	2
1.5120	3	1	0
1.4280	3	0	1
1.231	3	2	1
1.106	3	1	2

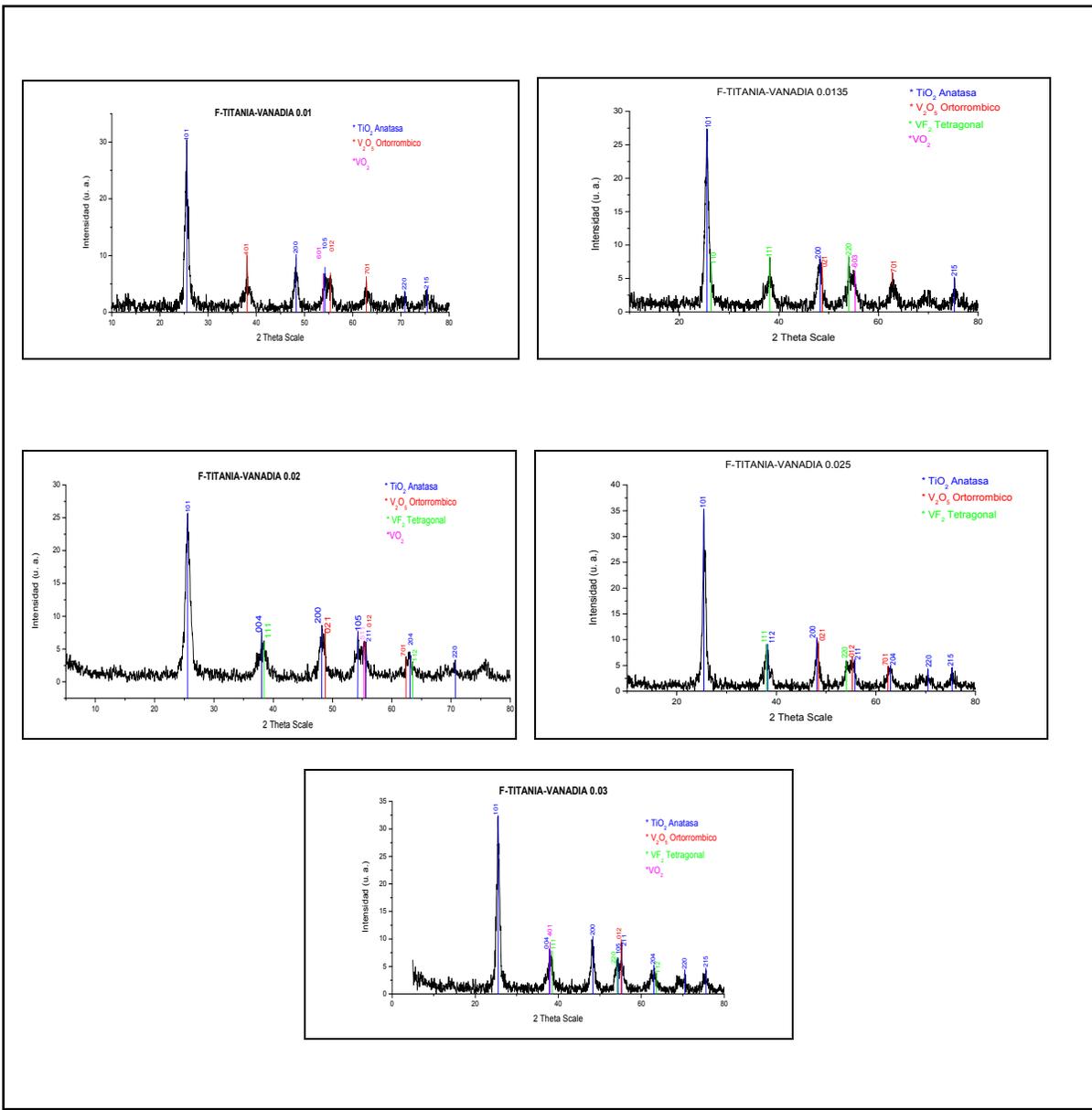


Figura 18. Se comprueba la presencia de los cuatro compuestos: TiO_2 en fase anatasa, V_2O_5 Ortorrombico, VF_2 tetragonal y VO_2 , además se observa que aumentan las señales donde se indica la presencia de flúor conforme aumenta la cantidad de flúor en las muestras del catalizador.

4.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ALTA RESOLUCIÓN.

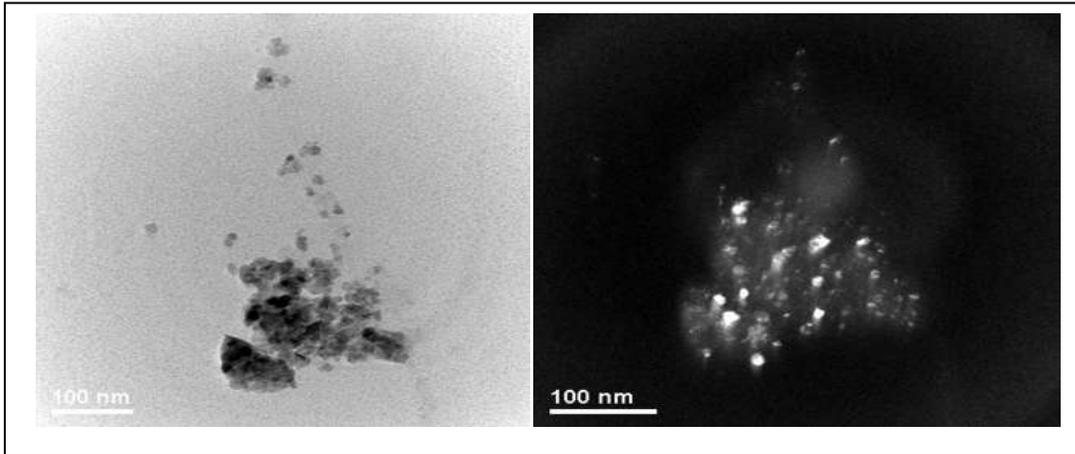


Figura 19. Catalizador $F_{0.01}V_2O_5-TiO_2$. a) Resolución en Campo claro. b) Resolución en Campo Oscuro.

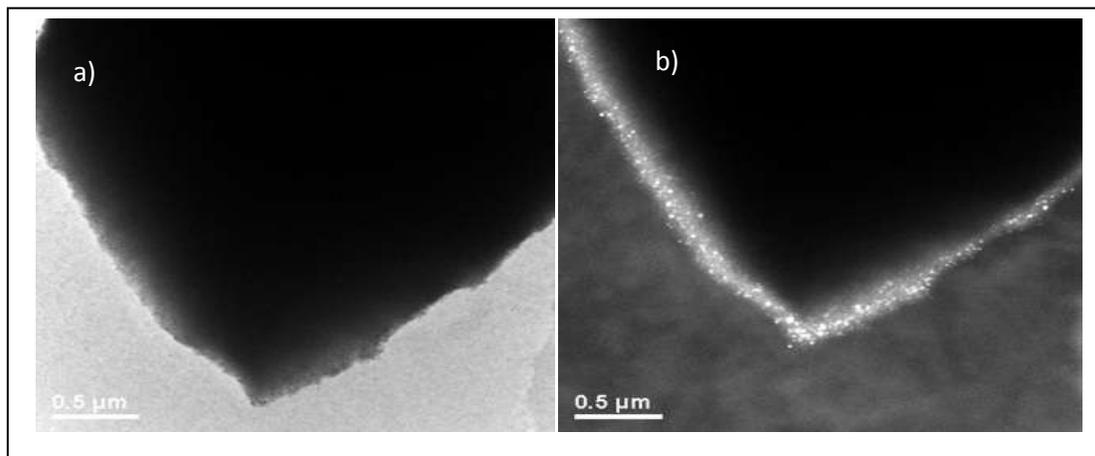


Figura 20. Catalizador $F_{0.03}-V_2O_5-TiO_2$. a) Resolución en Campo claro. b) Resolución en Campo Oscuro.

De acuerdo a los resultados mostrados por las fotografías de campo claro y campo oscuro de las figuras 1 y 2, se observa el tamaño de los nanocristales, la forma en que se encuentran aglomeradas, así como se nota también que los puntos más oscuros en el campo claro son de el compuesto más pesado que en este caso es V_2O_5 , seguido de TiO_2 y por ultimo F, este ultimo compuesto casi no se nota ya que el flúor es un elemento muy

volátil. En el campo oscuro los punto más brillantes son cristales de los compuestos que van del más pesado al menos pesado $V_2O_5 > TiO_2 > F$. En estas fotografías se puede notar las cantidades de cristales que hay en las muestras.

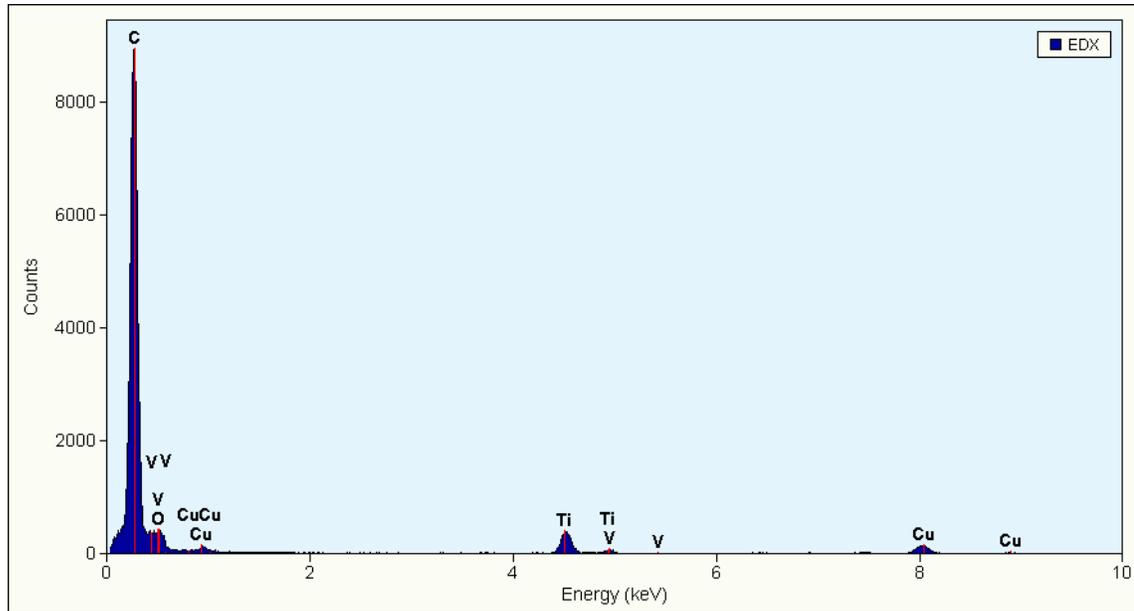


Figura 21. Espectro de picos de campo claro.

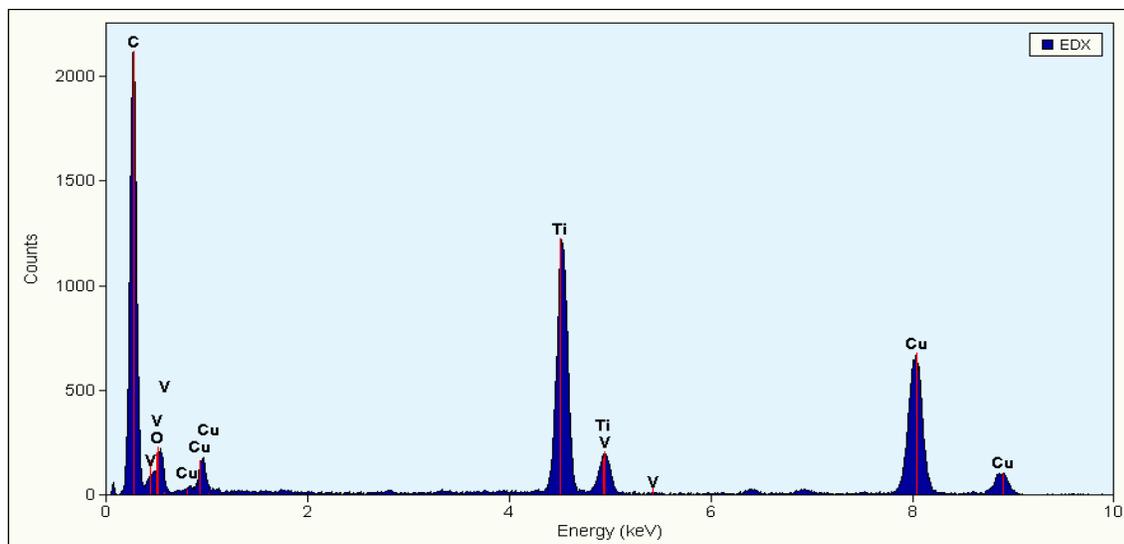


Figura 22. Espectro de picos de campo oscuro.

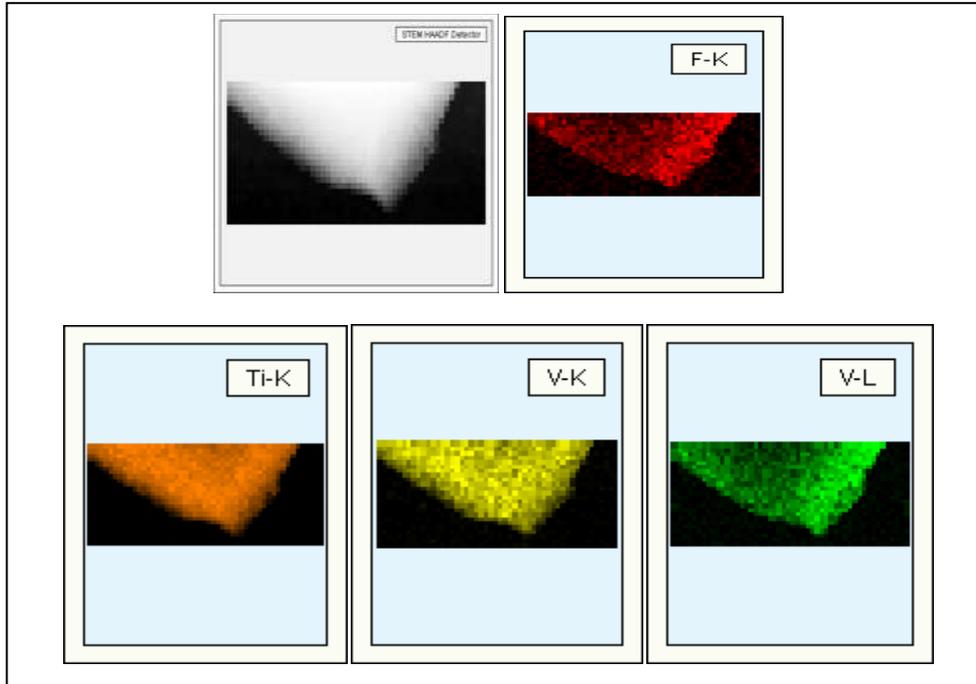


Figura 23. Mapeo de la partícula de la muestra del catalizador $F_{0.03}-V_2O_5-TiO_2$.

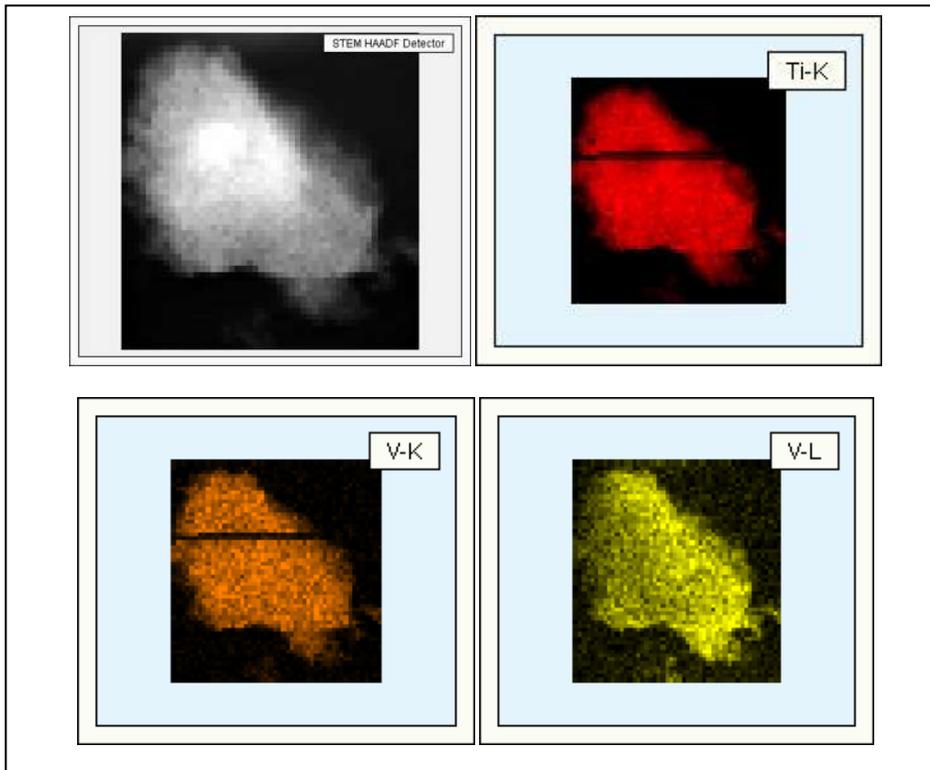


Figura 24. Mapeo de la partícula de la muestra de catalizador $F_{0.01}-V_2O_5-TiO_2$.

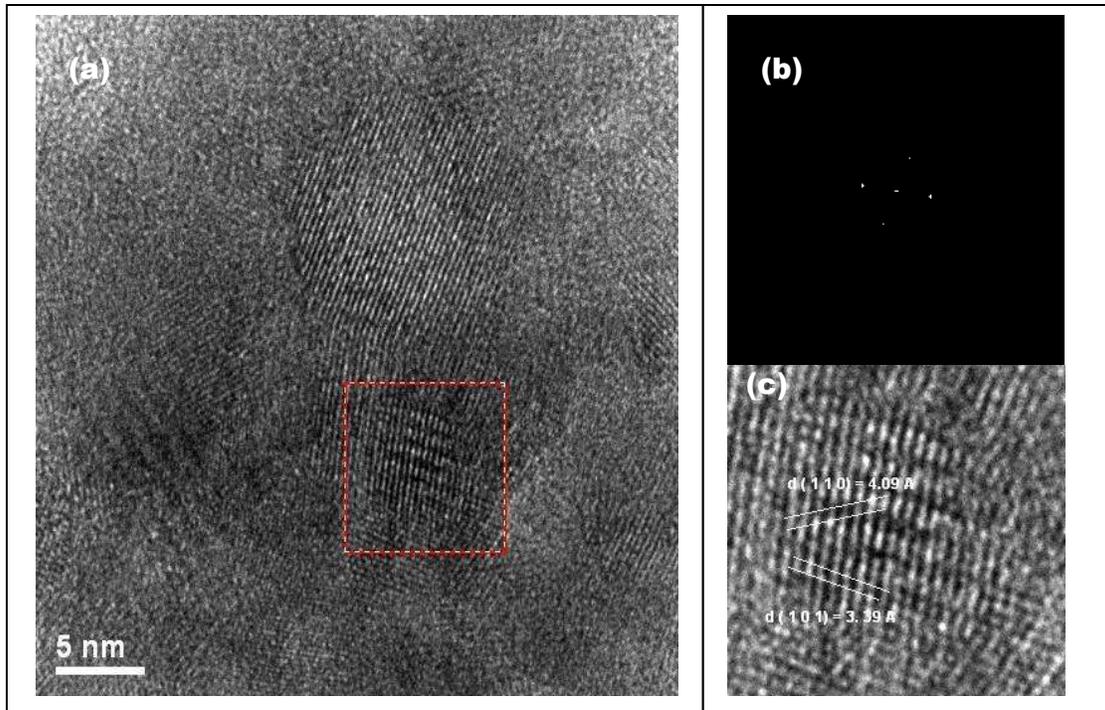


Figura 25. 25(a) Imágenes HRTEM de $F_{0.03}\text{-V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$, una de las cuales fue indexada en la Figura 25(b) que presenta una fase cristalina tetragonal de acuerdo a la tarjeta: 00-034-0222 cuyos parámetros son: $a=4.80400$ y $c=3.23700$. La figura 25(c) muestra las distancias interplanares: $d(110)=4.09 \text{ \AA}$, $d(101)=3.39 \text{ \AA}$, que corresponden al compuesto VF_2 .

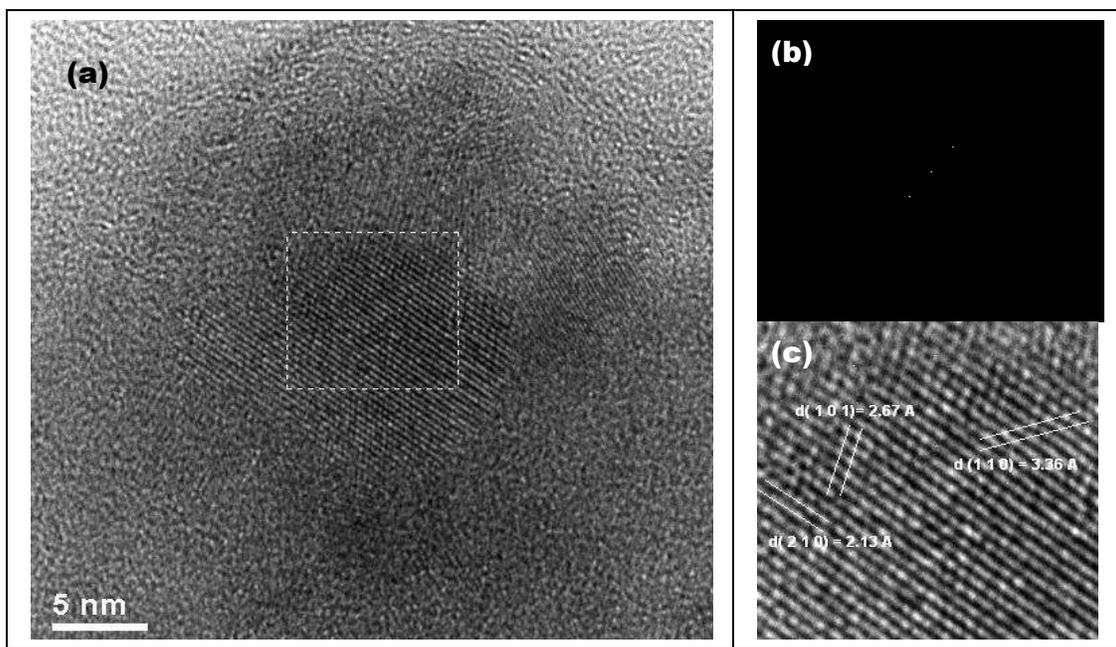


Figura 26. 26(a) Imágenes HRTEM de $F_{0.03}-V_2O_5-TiO_2$, una de las cuales fue indexada en la Figura 26(b) que presenta una fase cristalina ortorrómbica de acuerdo a la tarjeta: 00-001-0359 cuyos parámetros son: $a=11.4800$ y $c=3.55000$. La figura 26(c) muestra las distancias interplanares: $d(101)=2.67 \text{ \AA}$, $d(210)=2.13 \text{ \AA}$, $d(110)=3.36 \text{ \AA}$ las cuales corresponden al compuesto V_2O_5 .

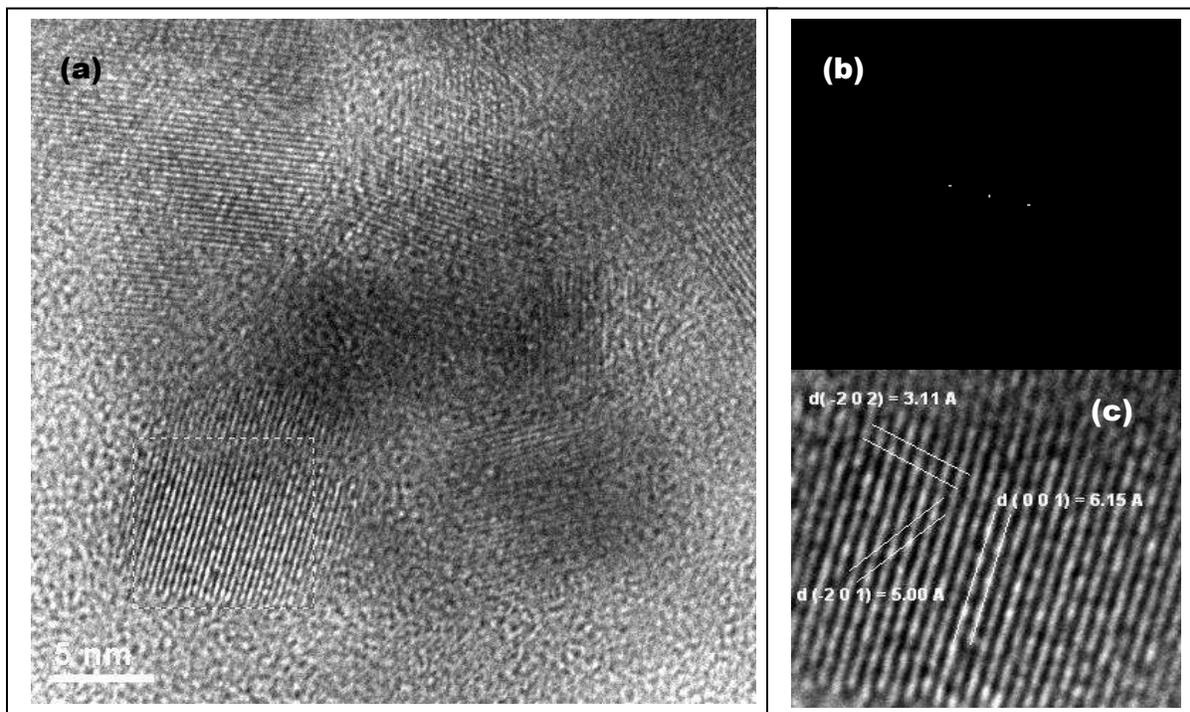


Figura 27. 27(a) Imágenes HRTEM de $F_{0.03}-V_2O_5-TiO_2$, una de las cuales fue indexada en la Figura 27(b) que presenta una fase cristalina tetragonal de acuerdo a la tarjeta: 00-031-1438 cuyos parámetros son: $a=12.0300$ y $c=6.42000$. La figura 27(c) muestra las distancias interplanares: $d(-202)=3.11 \text{ \AA}$, $d(-201)=5.00 \text{ \AA}$, $d(001)=6.15 \text{ \AA}$, que corresponden al compuesto VO_2 .

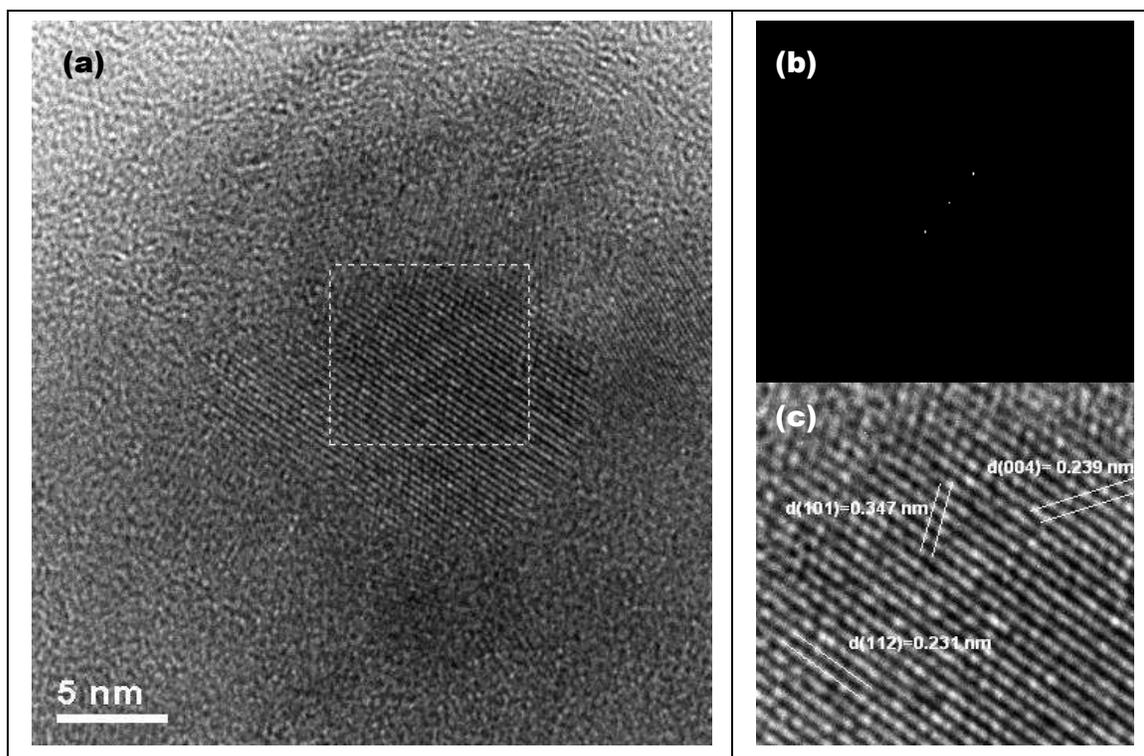


Figura 28. 28(a) Imágenes HRTEM de $F_{0.03}-V_2O_5-TiO_2$, una de las cuales fue indexada en la Figura 28(b) que presenta una fase cristalina tetragonal de acuerdo a la tarjeta: 00-002-0406 cuyos parámetros son: $a=3.77600$ y $c=9.48600$. La figura 28(c) muestra las distancias interplanares: $d(101)=0.347 \text{ \AA}$, $d(004)=0.239 \text{ \AA}$, $d(112)=0.231 \text{ \AA}$. Las cuales corresponden al compuesto TiO_2 .

Mediante el uso del microscopio electrónico de transmisión y a través del software que utiliza las transformadas de Fourier se pudieron observar las redes cristalinas de los compuestos que conforman el catalizador, además se midieron las distancias interplanares para corroborar la fase de cada compuesto.

5. CONCLUSIONES.

- 1.- La síntesis del catalizador F-Titania-Vanadia empleando el surfactante no iónico tween 20 permite la obtención de polvos porosos mesoestructurados, ordenados, térmicamente estables y con un alta área superficial específica.
- 2.- La temperatura del tratamiento térmico propuesto permite obtener la fase anatasa para la titania que es la parte más activa en el proceso de degradación de los compuestos orgánicos.
- 3.- Se obtuvo satisfactoriamente el dopaje del Flúor en la Titania-Vanadia.

6. RECOMENDACIONES.

Se recomienda probar los catalizadores con la siguiente técnica:

Llevar a cabo la reacción en un reactor de lecho fijo de 393-513K a presión atmosférica. El flujo de gas se controlará mediante medidores de flujo másico, la temperatura se medirá mediante un termopar tipo K insertado en el lecho del catalizador. Usar 0.800 g de masa de catalizador con arena de cuarzo como inerte. La mezcla de gases debe contener: 500 ppm de NO + 600 ppm NH₃ + 5%vol O₂ + 600 ppm SO₂ (cuando se usa) + 2%vol H₂O (cuando se usa) balanceado con N₂ a una velocidad de flujo de 150 mL/min. Antes de la reacción, la muestra del catalizador se debe pre-absorber por la mezcla de reacción, para evitar una disminución de NO causada por la adsorción sobre el catalizador. Se analizarán las concentraciones de reactivos y los productos cuando la reacción sea estable (NO y SO₂) después de pasar a través de ácido fosfórico concentrado para evitar la influencia de NH₃ en el análisis de NO. La selectividad de N₂ se define como N₂ dividido por (N₂+N₂O) sobre una base de N-átomo. La conversión de NO se define como:

$$X = \frac{NO_{in} - NO_{out}}{NO_{in}}$$

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] Raymon Chang y Williams College. "Química". Séptima edición. Capítulos 7 y 17.
- [2] César Augusto Jaramillo Páez, Gonzalo Taborda Ocampo. "La Fotocatálisis: Aspectos Fundamentales para una Buena Remoción de contaminantes", Revista Universidad de Caldas, págs. 71 – 88, Enero - Diciembre 2006.
- [3] Validación e implementación de técnicas de captación pasiva para el estudio de los niveles y efectos de ozono troposférico y dióxido de nitrógeno en un área costera mediterránea. Capitulo 2, pagina 67-62.
<http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/10539/capitulo2.pdf;jsessionid=643ADD9360F8CC062745EF0E0FAF3041.tdx2?sequence=4>
- [4] Kohsuke Mori, Keiichi Maki, Shinichi Kawasaki, Shuai Yuan, Hiromi Yamashita. "Hydrothermal synthesis of TiO₂ photocatalysts in the presence of NH₄F and their application for degradation of organic compounds". Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamada-oka, Suita, Osaka 565-0871, Japan. June 2007
- [5]http://es.wikipedia.org/wiki/Contaminación_atmosférica
- [6] M. C. David Salvador García Zaleta, "Desarrollo de cerámicos nanoestructurados de TiO₂ dopados con Pd y Pt por sol gel y su evaluación fotocatalítica en la degradación de 4-Clorofenol", paginas 6-34.
- [7] Meng Ni, Michael K.H. Leung_, Dennis Y.C. Leung, K. Sumathy. "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen

production". Department of Mechanical Engineering, The University of Hong Kong, Pokfulam Road, Hong Kong. January 2005

[8] Zhanggen Huang, Zhenyu Liu *, Xianlong Zhang, Qingya Liu. "Inhibition effect of H₂O on V₂O₅/AC catalyst for catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperature". State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, People's Republic of China. October 2005.

[9] Hongyan Liu and Lian Gao. "(Sulfur,Nitrogen)-Codoped Rutile-Titanium Dioxide as Visible-Light-Activated Photocatalyst". State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, People's Republic of China

[10] Chen Wen, Yu-Jie Zhu, Takaki Kanbara, Hua-Zhang Zhu, Chang-Fa Xiao. "Effects of I and F codoped TiO₂ on the photocatalytic degradation of methylene blue". Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China, Tsukuba Research Center for Interdisciplinary Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba 3058573, Japan. October 2009.

[11] Di Li, Hajime Haneda, Shunichi Hishita, Naoki Ohashi, Nitin K. Labhsetwar. "Fluorine-doped TiO₂ powders prepared by spray pyrolysis and their improved photocatalytic activity for decomposition of gas-phase acetaldehyde". Advanced Materials Laboratory, National Institute for Materials Science (NIMS), 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan, Environmental Materials Unit, National Environmental Engineering Research Institute (NEERI), Nagpur 440020, Maharashtra, India. October 2004.

[12] Hongyan Liu and Lian Gao, "(Sulfur,Nitrogen)-Codoped Rutile-Titanium Dioxide as a Visible-Light-Activated Photocatalyst", State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of

Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, People's Republic of China, 2004.

[13] Visible-light-driven nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts: effect of nitrogen precursors on their photocatalysis for decomposition of gas-phase organic pollutants

[14] G. Colón, M.C. Hidalgo y J. A. Navío, Appl. Catal. B, 45, 39-50, 2003.

[15] Q. Sheng, S Yuan, J. Zhang y F. Chen, Microporous Mesoporous Mater., 87, 177-184, 2006.

[16] Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa. División de ciencias básicas e ingeniería. Departamento de química. Área de catálisis. "Síntesis y estudio de nuevos materiales preparados por el proceso sol-gel de titania modificada con diferentes iones."

[17] F. Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson. "Química Orgánica Básica". Editorial Limusa. Páginas 371-386, 440-450

[18] Carlos Alberto Guerrero Fajardo, Francisco José Sánchez Castellanos, Anne-Cécile Roger y Claire Courson, "Sol-gel synthesis of iron catalysers supported on silica and titanium for selectively oxidising methane to formaldehyde", Revista de Ingeniería e Investigación Vol. 28, pag. 72-80, Abril 2008.

[19] J. E. Rodríguez-Páez, A. Mafla, G. Andrade, A. Durán, "Modificación química del precursor de titanio para obtener soles estables de sílice – titania: Uso de acetilacetona", Universidad del Cauca. Popayán – Cauca/ Colombia e Instituto de Cerámica y Vidrio – C.S.I.C, Cantoblanco, Madrid – España, pag, 53-56

[20] <http://cristinalucenaserrano.blogspot.mx/>

[21] Yasser Ochoa, Yamileth Ortégón, Jorge Enrique Rodríguez Páez, "Synthesis of TiO₂, anatase phase by the sol-gel method: study of the effect of the presence of AcacH in the system", Grupo Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC). Departamento de Física FACNED, Universidad del Cauca. Calle 5 N° 4 – 70. Popayán, Cauca, Colombia, 2009.

[22]<http://www.quiminet.com/articulos/el-dioxido-de-titanio-como-colorante-de-pinturas-y-alimentos-16111.htm>

[23]http://www.ciccartuja.es/fileadmin/CARTUJA/cicCartuja/Divulgacion/Documentos/Cuaderno_divulgacion_Cientifica_cicCartuja.pdf#page=19

[24]<http://www.ces.iisc.ernet.in/energy/HC270799/HDL/ENV/envsp/Vol348.htm>

[25] Z. P. WU, I. Nashiyama y H. Naramoto, "Fundamentals of vanadium dioxide thin films as possible components of intelligent window", Japan Atomic Energy Research Institute

[26] F. Chiker, J.Ph. Nogier, J.L. Bonardet, "Sub-monolayer V₂O₅-anatase TiO₂ and Eurocat catalysts: IR, Raman and XPS characterisation of VO_x dispersión", Systèmes Interfaciaux à l'Echelle Nanométrique (SIEN), CNRS FRE 2312, B.P. 196, Université P. et M. Curie, 4 Place Jussieu, F-75252, Paris Cedex 05, France, 2003.

[27] Michael D. Amiridis, Israel E. Wachs, y Goutam Deo, y Jih-Mirn Jehng, Du Soung Kimy, "Reactivity of V₂O₅ Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃: Influence of Vanadia Loading, H₂O, and SO₂", Research Division, W.R. Grace & Co.-Conn., Columbia, Maryland 21044; and yZettlemyer Center for Surface Studies and Department of Chemical Engineering, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania 18015.

[28] Di Li, Hajime Haneda, Shunichi Hishita, Naoki Ohashi, “ Visible-light-driven nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts: effect of nitrogen precursors on their photocatalysis for decomposition of gas-phase organic pollutants”, Advanced Materials Laboratory, National Institute for Materials Science (NIMS), 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan, October 2004

[29] Baozhu Tiana,b, Chunzhong Li ,Feng Gua, Haibo Jianga, Yanjie Hua, Jinlong Zhang , “Flame sprayed V-doped TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation”, Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Meilong Road, Shanghai 200237, PR China, Laboratory for Advanced Materials, Institute of Fine Chemicals, East China University of Science and Technology, Meilong Road, Shanghai 200237, PR China (2009).

[30] Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; Murillo, C.A.; Bochman, M. "Advanced Inorganic Chemistry", A comprehensive Text", 6th ed., Wiley & Sons, 1999.

[31] Water Treatment Solutions Lenntech, Tratamiento y Purificación del Agua >Tabla Periódica > Elementos >Flúor.

[32] Zhanggen Huang, Zhenping Zhu, Zhenyu Liu, “Combined effect of H₂O and SO₂ on V₂O₅/AC catalysts for NO reduction with ammonia at lower temperatures”, State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, PR China, Mayo 2002

[33] J.C. Yu, J.G. Yu, W.K. Ho, Z.T. Jiang, L.Z. Zhang, “Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders”, Chem. Mater. 12 (2002) 3808–3816.

[34] Tessy María López Goerne, “Materiales Mesoporosos”, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Artículo de investigación, pag. 84-89

[35] Miguel J . Rondon Anton, Jean-Louis Salager S. “Influencia de la viscosidad de las fases acuosa y oleica sobre la histéresis en la inversión dinámica de una emulsión”, Universidad De Los Andes, pag. 1-13, septiembre 1997.

[36] Laboratorio de Nanotecnología > Materiales Ordenados > Óxidos Mesoporosos Ordenados, Universidad Autónoma Metropolitana / Instituto Nacional de Neurología y Neurocirugía, Av. Insurgentes Sur 3877, Col. La Fama, Tlalpan, México D.F

[37] L. B. McCusker, F. Liebau, and G. Engelhardt, “Nomenclature of Structural and Compositional Characteristics Of Ordered Microporous And Mesoporous Materials With Inorganic Hosts”, Pure Appl. Chem., Vol. 73, No. 2, pp. 381–394, 2001

[38] Genoveva Hernández-Padrón, Marina Vega González, y Margarita V. García-Garduño, “Caracterización morfológica de materiales mesoporosos”, Departamento de Nanotecnología, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM. Pag. 1-5

[39] Dr. Eduardo Terrés Rojas, Dr. Mauricio Terrones Maldonado, Dr. Humberto Terrones Maldonado, Dr. José Manuel Domínguez Esquivel, “Synthesis, Characterization and Physicochemical Properties Of Nanoporous Carbon Materials”, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, pag. 26-40, 2006

[40] Ralf Schmidt , Hanne Junggreen and Michael Stöcker , “Synthesis of a mesoporous MCM-48 material containing only tetrahedral aluminium”, Chem. Commun., 875-876, 1996.

[41] Katherine E. Amos , Nicholas J. Brooks , Nicola C. King , Songhai Xie , Jesús Canales-Vázquez , Mark J. Danks , Helen B. Jervis , Wuzong Zhou , John M. Seddon and Duncan W. Bruce, “A systematic study of the formation of mesostructured silica using surfactant ruthenium complexes in high- and low-concentration regimes”, J. Mater. Chem., 2008,18, 5282-5292.

[42] N. Ulagappan and C. N. R. Rao, “Synthesis and characterization of the mesoporous chromium silicates, Cr-MCM-41”, Chem. Commun., 1047-1048, 1996.

[43] <http://nanocompositescrf.blogspot.mx/2010/06/overview-of-mesoporous-materials-and.html>

[44] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.e. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T. Chu, D.H. Olson, E.W. Sherppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker; J. Am. Chem. Soc., 114, 10834, 1992.

[45]<http://www.smf.mx/boletin/2006/Bol-20-1/Articulos/sol-gel.htm>

[46] Universidad de Cádiz.Facultad de Ciencias Campus Río San Pedro s/n. 11510 Puerto Real. Cádiz, España.

[47] Josefina Alvarado Rivera, *Procesamiento y caracterización de recubrimientos híbridos cerámico-polímero, Líneas de Investigación en Materiales Híbridos”, Centro de Investigación de Estudios Avanzados del IPN

[48] Dr. Javier Calvo Paús, “Desarrollo de Ecopigmentos Negros de Espinela Dopada Alternativos a los Ferritos Tradicionales Mediante Presión y Procesados Sol-Gel”. Universidad Jaume I de Castelló, pag. 36-77, 2003.

[49] Felder y Rosseau, “Principios Elementales de los Procesos Químicos”, quinta edición, Pag. 114-126

[50] [http://200.21.104.25/udecaldas/downloads/RevistaUC26\(1_2\)_5.pdf](http://200.21.104.25/udecaldas/downloads/RevistaUC26(1_2)_5.pdf)

[51] Microscopía Electrónica. Documento disponible en :
http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio_electrónico_de_barrido#Im.C3.A1genes

[52] Microscopía Electrónica de Transmisión. Documento disponible en:
http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/microscopia/tem.html

[53] Área Superficial. Documento disponible en:
www.tdr.cecsa.es/TESISUC/AVAILABLE/TDR1026105//2de5.VKcap2.pdf, p76.

[54] B. D. Culluty. Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1967)

[55] Akihiko Hattori, Miwako Yamamoto, Hiriaki Tada and Seishiro Ito, "A promoting of NH_4F Addition on the Photocatalytic Activity of Sol-Gel TiO_2 ", 1 Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kinki University, 3-4-1, Kowakae, Higashi –Osaka, 577-8502

[56] De-En Gu & Bang-Chao Yang & Yong-Da Hu, "A Novel Method for Preparing V-doped Titanium Dioxide Thin Film Photocatalysts with High Photocatalytic Activity Under Visible Light Irradiation", Springer Science+Business Media, July 2007.

[57] Weiser, Milligan., "J. Phys. Chem.", The Structure of Crystals, 1st Ed., volume 38. Page 517, 1934.

[58] Hanawai. Et al. "Anal. Chem." Volume 10, page 475, 1938.

[59] Theobald, F. et. al., "J. Solid State Chem." volume 17, page 431, 1976.

[60] Bauer et. al., "Acta Crystallogr", Sec. B, volumen 38, page 351, 1982.