# BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA



# FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO – MATEMATICAS

"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCATALIZADORES DE TIO2 DOPADOS CON IONES DE HIERRO (II), POR SOL-GEL".

> Tesis presentada al Colegio de Física

Como requisito parcial para La obtención del grado de

Licenciado en Física

PRESENTA: GILBERTO ROMANO GÓMEZ

**ASESORADO POR** 

Dr. JOSÉ ALBINO MORENO RODRIGUEZ

Dr. EFRAÍN RUBIO ROSAS

Dr. BENITO FLORES DESIRENA

Primavera 2015

#### BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE



#### PUEBLA

### FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO – MATEMATICAS

# "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCATALIZADORES DE TIO<sub>2</sub> DOPADOS CON IONES DE HIERRO (II), POR SOL-GEL".

Tesis presentada al Colegio de Física

Como requisito parcial para La obtención del grado de

Licenciado en Física

PRESENTA: GILBERTO ROMANO GÓMEZ

**ASESORADO POR** 

Dr. JOSÉ ALBINO MORENO RODRIGUEZ

Dr. EFRAÍN RUBIO ROSAS

Dr. BENITO FLORES DESIRENA

Primavera 2015

# **TITULO:** "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCATALIZADORES DE TiO<sub>2</sub> DOPADOS CON IONES DE HIERRO (II), POR SOL-GEL".

Estudiante: GILBERTO ROMANO GÓMEZ

# COMITÉ

Dra. Martha Alicia Palomino Ovando

Dr. José Albino Moreno Rodríguez

Presidente

Asesor

Dr. Roberto Ramírez Sánchez

Secretario

Dr. Efraín Rubio Rosas

Asesor

Genaro Carmona Gutiérrez

Dr. Benito Flores Desirena

Vocal

Asesor

# Contenido

RESUMEN	1
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.	3
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	6
2.1 Catalizador	6
2.2 Síntesis de materiales catalíticos	6
2.3 Proceso sol-gel	7
2.4 Ventajas del proceso sol-gel	9
2.5 Catalizadores tipo n y p	9
2.6 Óxido de Titanio (TiO2)	10
CAPÍTULO 3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.	12
3.1 Justificación	12
3.2 Hipótesis	13
CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	14
4.1 Nanocatalizadores TiO <sub>2</sub> -70	14
4.2 Nanocatalizadores Fe <sup>2+</sup> /TiO <sub>2</sub> -5-70.	15
-	
<ul> <li>4.3. Técnicas de caracterización.</li> <li>4.3.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).</li> <li>4.3.2 Espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-VIS).</li> <li>4.3.3. Difracción de rayos X (DRX).</li> </ul>	
<ul> <li>4.3. Técnicas de caracterización.</li> <li>4.3.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).</li> <li>4.3.2 Espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-VIS).</li> <li>4.3.3. Difracción de rayos X (DRX).</li> <li>4.3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).</li> <li>4.3.5 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).</li> </ul>	
<ul> <li>4.3. Técnicas de caracterización.</li> <li>4.3.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).</li> <li>4.3.2 Espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-VIS).</li> <li>4.3.3. Difracción de rayos X (DRX).</li> <li>4.3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).</li> <li>4.3.5 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).</li> </ul>	<b>17</b> <b>17</b> <b>17</b> <b>17</b> <b>17</b> <b>18</b> <b>19</b> <b>20</b> <b>21</b>
<ul> <li>4.3. Técnicas de caracterización.</li> <li>4.3.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).</li> <li>4.3.2 Espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-VIS).</li> <li>4.3.3. Difracción de rayos X (DRX).</li> <li>4.3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).</li> <li>4.3.5 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).</li> <li>CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</li> <li>5.1 Análisis Espectroscopia IR con transformadas de Fourier (FTIR).</li> </ul>	<b>17</b> <b>17</b> <b>17</b> <b>17</b> <b>18</b> <b>19</b> <b>20</b> <b>21</b> <b>21</b>
<ul> <li>4.3. Técnicas de caracterización.</li> <li>4.3.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).</li> <li>4.3.2 Espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-VIS).</li> <li>4.3.3. Difracción de rayos X (DRX).</li> <li>4.3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).</li> <li>4.3.5 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).</li> <li>CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</li> <li>5.1 Análisis Espectroscopia IR con transformadas de Fourier (FTIR).</li> <li>5.2 Espectroscopia ultravioleta-visible.</li> </ul>	17 17 17 17 18 19 20 21 21 23
<ul> <li>4.3. Técnicas de caracterización.</li> <li>4.3.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).</li> <li>4.3.2 Espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-VIS).</li> <li>4.3.3. Difracción de rayos X (DRX).</li> <li>4.3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).</li> <li>4.3.5 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).</li> <li>CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</li> <li>5.1 Análisis Espectroscopia IR con transformadas de Fourier (FTIR).</li> <li>5.2 Espectroscopia ultravioleta-visible.</li> <li>5.3. Difracción de Rayos X (DRX).</li> </ul>	17 17 17 17 18 19 20 21 21 23 25
<ul> <li>4.3. Técnicas de caracterización.</li> <li>4.3.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).</li> <li>4.3.2 Espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-VIS).</li> <li>4.3.3. Difracción de rayos X (DRX).</li> <li>4.3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).</li> <li>4.3.5 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).</li> <li>CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .</li> <li>5.1 Análisis Espectroscopia IR con transformadas de Fourier (FTIR).</li> <li>5.2 Espectroscopia ultravioleta-visible.</li> <li>5.3. Difracción de Rayos X (DRX).</li> <li>5.4. Microscopia electrónica de Barrido (SEM).</li> </ul>	17 17 17 17 18 19 20 21 21 21 21 23 23 25 27
<ul> <li>4.3. Técnicas de caracterización.</li> <li>4.3.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).</li> <li>4.3.2 Espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-VIS).</li> <li>4.3.3. Difracción de rayos X (DRX).</li> <li>4.3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).</li> <li>4.3.5 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).</li> <li>CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</li> <li>5.1 Análisis Espectroscopia IR con transformadas de Fourier (FTIR).</li> <li>5.2 Espectroscopia ultravioleta-visible.</li> <li>5.3. Difracción de Rayos X (DRX).</li> <li>5.4. Microscopia electrónica de Barrido (SEM).</li> <li>5.5 Espectrómetro de energía dispersiva (EDS).</li> </ul>	17 17 17 17 18 19 20 20 21 21 21 21 23 25 25 27 28
<ul> <li>4.3. Técnicas de caracterización.</li> <li>4.3.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).</li> <li>4.3.2 Espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-VIS).</li> <li>4.3.3. Difracción de rayos X (DRX).</li> <li>4.3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).</li> <li>4.3.5 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).</li> </ul> CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN . 5.1 Análisis Espectroscopia IR con transformadas de Fourier (FTIR). 5.2 Espectroscopia ultravioleta-visible. 5.3. Difracción de Rayos X (DRX). 5.4. Microscopia electrónica de Barrido (SEM). 5.5 Espectrómetro de energía dispersiva (EDS). APÉNDICE A TECNICAS DE CARACTERIZACION.	17         17         17         17         17         18         19         20         21         21         21         23         23         25         27         28         31

# Agradecimientos

A mi familia fuente de apoyo constante e incondicional en toda mi vida y más aún en mis años de carrera profesional, en especial a mis padres que siempre creyeron y me apoyaron en todo momento; siempre me esforcé al máximo para que estuvieran orgullosos de mí. A mis asesores de tesis Dr. Albino Moreno Rodríguez, Dr. Efraín rubio Rosas y Dr. Benito Flores Desirena por su apoyo, dedicación y tiempo Proporcionado para la realización de esta tesis, por compartir sus conocimientos conmigo, por alentarme a conocer lo fascinante que es la ciencia.

#### RESUMEN

En este proyecto de investigación se sintetizan nanocatalizadores de TiO<sub>2</sub> dopados con iones Fe<sup>2+</sup> al 5%, por el método de síntesis fina, comúnmente llamado sol-gel. El propósito de este trabajo es la caracterización fisicoquímica de los nanocatalizadores de TiO<sub>2</sub>-70 y Fe<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>-70, como los nanocatalizadores tratados térmicamente a 500°C y 1 000°C para su posterior aplicación en la degradación de sustancias altamente contaminantes principalmente el fenol entre otros contaminantes orgánicos.

# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) es un material semiconductor que presenta excelentes propiedades redox, además de ser abundante, económico, estable e inocuo al medio ambiente y seres vivos. Por esta razón, este compuesto ha sido empleado para el desarrollo de nuevas tecnologías en la purificación de agua, aire, suelo y superficies. Los procesos de remediación ambiental basados en TiO<sub>2</sub>, consisten en la degradación de la materia orgánica contaminante mediante un proceso de óxido-reducción hacia productos menos nocivos al bioecosistemas  $^{1,2}$ 

La oxidación de la materia orgánica se lleva a cabo principalmente por la acción de radicales hidroxilo y radiación UV. Cuando el catalizador de  $TiO_2$  es sometido a la irradiación ultravioleta (UV), se originan pares hueco (h<sup>+</sup>)-vacancias (ē) en la superficie del catalizador, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$TiO_2hv$$
  $\longrightarrow$   $TiO_2(e^{-}+h^{+})$ 

Los pares electrón-hueco o vacancia-hueco tienen una vida media de nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas. Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula. El proceso final es la catálisis de la reacción entre el oxidante y el reductor. La actividad fotocatalítica que presenta el catalizador de  $TiO_2$ , bajo estas condiciones, se propone que ocurre a través de dos tipos de reacción:

a) La transferencia del electrón del sustrato adsorbido al dióxido de titanio.

 $TiO_2(h^+) + R - X_{ad} \longrightarrow TiO_2 + R - X \bullet^+_{ad}$ 

b) La transferencia del electrón de las moléculas de agua y aniones hidroxilo adsorbidas al óxido de titanio.

$$TiO_2(h^+) + H_2O_{ad} \longrightarrow TiO_2 + HO \bullet_{ad} + H^+$$

 $TiO_2 (h^+) + OH_{ad} \longrightarrow TiO_2 + HO \bullet_{ad}$ 

El mecanismo de la segunda reacción es el de mayor importancia y el más probable debido a las altas concentraciones de  $H_2O$  y  $OH^-$  adsorbidas en la superficie del fotocatalizador de TiO<sub>2</sub>.

El oxígeno disuelto que está presente en todo proceso de degradación oxidativa es la especie que acepta el electrón transferido a la banda de conducción del fotocatalizador.

 $TiO_2(e^-)+O_2 \longrightarrow TiO_2+O_2e^-$ 

Por lo tanto, la adición de peróxido de hidrógeno aumenta la velocidad de fotodegradación<sup>3,4</sup>, probablemente por causa de la formación de radicales •OH vía la reacción:

 $TiO_2(e) + H_2O_2 \longrightarrow TiO_2 + HO_2 + \Theta H$ 

Los radicales •OH formados pueden oxidar a los contaminantes orgánicos adsorbidos sobre la superficie del  $TiO_2$ .

La degradación de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales usando dispersiones irradiadas de  $TiO_2$  ha tenido un rápido desarrollo en investigaciones básicas aplicadas. El desarrollo de este proceso fotooxidativo hasta conseguir la mineralización de contaminantes orgánicos ha sido probado para una gran variedad de compuestos orgánicos, de acuerdo a la siguiente reacción:

$$Contaminante orgánico + O_2 \xrightarrow{\text{semiconductor}} CO_2 + H_2O + \text{Acidos}$$

$$hv$$

Por lo tanto, en este trabajo de investigación-tesis, se sintetizan y se caracterizan por técnica analíticas los nanocatalizadores de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) dopados con iones ferroso (Fe<sup>2+</sup>), Fe<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>; "in situ" con radiación ultravioleta (UV), por el método sol-gel<sup>1, 2</sup> y en futuros trabajos de investigación, se estudiará la evaluación de la actividad fotocatalítica del nanocatalizador de Fe<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>-500 en la degradación principalmente de fenol, respecto a la misma acción que presenta el nanocatalizador TiO<sub>2</sub>.

# **CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES**

Para dar inicio al desarrollo de la presente tesis, comenzaremos por exponer la teoría necesaria que nos ayudara a entender los aspectos fundamentales de este trabajo.

#### 2.1 Catalizador.

El término catálisis es un concepto fundamental en diversos procesos industriales, ambientales y del sector salud. Un catalizador tiende a disminuir la energía de activación de una reacción química, de tal forma que acelera el proceso de interacción químico entre los reactivos participantes hacia la generación de productos. La propiedad fundamental del catalizador es de inercia en dicha reacción durante todo el proceso<sup>1-5</sup>. Un catalizador acelera la reacción química de un proceso, disminuyendo la energía de activación del complejo activado hacia la formación de los productos en cuestión<sup>6-9</sup>.

#### 2.2 Síntesis de materiales catalíticos.

Desde hace varios años se han estudiado nuevos procesos de investigación hacia el desarrollo de mejores y novedosas técnicas en la preparación y síntesis de materiales, soportes y catalizadores, capaces de superar los grandes retos científicos encaminados hacia procesos tecnológicos más responsables con el medio ambiente<sup>10-12</sup>. Dentro de todas las técnicas que más comúnmente que se han utilizado, estudiado y desarrollado, se encuentran los métodos tradicionales como los de impregnación y de precipitación. Estos métodos presentan ciertas desventajas durante el desarrollo y aplicación tecnológica de los respectivos materiales, soportes y catalizadores, como por ejemplo a temperaturas y presiones altas (mayor a 400°C y 10 atmosferas) se destruye o intervienen en la reacción química del proceso; es decir, no son estables a ciertas condiciones extremas durante el proceso de reacción.

# **CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES**

Por este y otros factores relevantes en la producción de catalizadores más estables y resistentes bajo condiciones de operación extremas. En los últimos años se ha venido empleando un método de síntesis fina en la producción de materiales, soportes y catalizadores, comúnmente llamado el proceso sol-gel, figura 1. Este proceso de síntesis respecto a los métodos tradicionales en catalizadores soportados y/o impregnados, el metal activo y el soporte pueden ser preparados en un solo paso<sup>13-16</sup>, esto permite una gran economía en la preparación del catalizador y en el desarrollo de catalizadores con nuevas y mejores propiedades fisicoquímicas.

### 2.3 Proceso sol-gel.

En un proceso típico sol-gel, el precursor experimenta una serie de reacciones de hidrólisis y policondenzación para formar una suspensión coloidal o "sol"; normalmente se utiliza un ácido o una base como catalizador. En el sistema se forman cadenas de partículas sólidas pequeñas inmersas en el líquido (solvente orgánico o acuoso). Las partículas sólidas o las cadenas de partículas, son tan pequeñas del orden de 1 a 100 nm. Las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones que predominan son las de tipo Van der Waals. La transformación del sol a gel permite así obtener materiales cerámicos con diversas formas y la obtención de películas finas sobre un sustrato, cuando el "sol" se coloca en un recipiente, preferentemente de vidrio, se forma un gel Húmedo que con un secado y un tratamiento térmico posterior se convierte en un polvo cerámico<sup>17-19</sup>.

# **CAPITULO 2 ANTECEDENTES**

La técnica del sol-gel se basa en 4 puntos específicos:

- a) Hidrólisis de precursores líquidos.
- b) Policondenzación con la formación de sólidos coloidales.
- c) Secado
- d) Descomposición Térmica.



#### **RESUMEN DEL PROCESO DE SOL-GEL**

Figura 1. Resumen del proceso sol-gel.

La mayoría de los geles son amorfos aún después del secado, pero muchos cristalizan mediante tratamiento térmico, como es el caso del  $TiO_2$ . Cuando el objetivo es producir materiales libres de poros, es necesario calentar el gel a una temperatura lo suficientemente elevada para lograr el sinterizado, proceso definido en el colapso de moléculas impulsado por energía superficial.

### 2.4 Ventajas del proceso sol-gel.

Las ventajas que presentan los catalizadores sintetizados por el método sol-gel son: mayor homogeneidad y pureza de los materiales, mejor control micro estructural de las partículas, áreas específicas BET altas, mejor estabilidad térmica de los metales soportados, distribución de tamaño de poro bien definido, facilidad en la adición de elementos metálicos en los materiales, obtención de estructuras inorgánicas generadas en la solución y un excelente grado de control en la hidroxilación del soporte, la creación y control de nanopartículas y nanotubos indispensables para muchos procesos industriales, que son indispensables para el desarrollo potencial de un país<sup>18</sup>. Para mejorar las propiedades fisicoquímicas de los soportes, catalizadores y materiales, generalmente se les adiciona elementos o iones metálicos del grupo de d) $^{20-24}$ . (bloque Estos elementos transición presentan propiedades fundamentales que se basan en la presencia de átomos coordinados en forma incompleta, los cuales tienen orbitales "d" disponibles.

# 2.5 Catalizadores tipo n y p.

Los catalizadores obtenidos a partir de óxidos metálicos se subdividen de acuerdo a su conductividad eléctrica en: óxidos semiconductores y óxidos no conductores. Los óxidos presentan cierta conductividad eléctrica, ganando o perdiendo oxígeno por la acción del calor y por la excitación de sus átomos mediante cierto tipo de radiación. En este grupo se encuentran la mayoría de los óxidos de los elementos de las tres series de transición. La facilidad con que intercambian oxígeno superficial les permite ser buenos catalizadores en procesos de oxidación parcial o total. Los óxidos semiconductores que pierden oxígeno se conocen como semiconductores de tipo "n" (negativo) un ejemplo de estos son el ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entre otros y los óxidos que ganan oxígeno se conocen como semiconductores tipo "p" (positivo), un ejemplo de estos son el NiO, CaO y CuO, WO<sub>3</sub> entre otros, su comportamiento Relacionado con la energía de estabilización del campo cristalino de los complejos superficiales formados durante el proceso catalítico<sup>25-27</sup>.

# **CAPITULO 2 ANTECEDENTES**

Los soportes catalíticos se clasifican de acuerdo al metal adicionado. Los másicos están exclusivamente constituidos por iones, átomos y moléculas de sustancias activas, aunque no por esto presentan centros activos en cualquier punto de su masa. En los catalizadores soportados, las especies activas están depositadas sobre un material que en principio se supone inerte con un área específica grande. El contenido iones, átomos, moléculas y sustancias metálicas que se adiciona a los soportes es variable y depende de su aplicación y del costo<sup>27</sup>.

# 2.6 Óxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>).

El óxido de titanio presenta principalmente tres formas polimórficas naturales: rutilo, broquita y anatasa<sup>27</sup>. De las tres fases cristalográficas que presenta el TiO<sub>2</sub>, la fase rutilo es la fase más estable, mientras que las fases anatasa y broquita son meta estables y presentan formas monotrópicas que se transforman a rutilo irreversiblemente por calentamiento (tratamiento térmico) y por otros factores de síntesis. La transición de anatasa a rutilo ocurre entre 600°C y 1000°C<sup>28</sup>, dependiendo de la microestructura de los polvos de anatasa, del contenido de impurezas<sup>28-29</sup>, desviaciones de la estequiometria, área superficial<sup>28</sup>, tamaño de partícula<sup>31</sup>, entre otros factores. La figura número 2, muestra las estructuras cristalinas del TiO<sub>2</sub>, en donde estructura de la anatasa y del rutilo es octaédrica y de la broquita ortorrómbica. En el rutilo, los octaedros están ordenados en cadenas paralelas al eje z y los átomos de oxígeno están orientados en forma octaédrica distorsionada, compartiendo una arista con miembros adyacentes a la cadena. Los ángulos de enlace -O-Ti-O- son de 90° (por simetría), 80.8° y 99.2°.El rutilo es el mineral más común en la naturaleza, presenta un índice de refracción mayor (2.7) respecto a la anatasa y broquita, por lo que se emplea como pigmento, agente opacador en pinturas, papel y plásticos.

# **CAPITULO 2. ANTECEDENTES**

Es transparente a la luz visible pero absorbe la luz ultravioleta. En forma de nanopartícula la absorción de luz ultravioleta se observa hacia el color azul, es por esto que se utiliza en bloqueadores solares que para este fin, debe ser cubierto con óxido de silicio u óxido de aluminio porque la reacción del  $TiO_2$  con luz UV libera radicales carcinógenos<sup>30</sup>.



Figura 2. Estructuras cristalinas del dióxido de titanio.

La anatasa es la estructura meta estable con mayores propiedades fotocatalíticas y fotovoltaicas. Se emplea en celdas solares de Grätzel y se añade a pinturas, cemento, ventanas y lozas, para la degradación de óxidos contaminantes de la atmósfera. La anatasa se transforma a rutilo principalmente por calentamiento, a una temperatura mayor a  $600^{\circ}C^{31}$ .

La broquita es el menos común de los minerales frecuentemente encontrados en la naturaleza y a diferencia de los dos anteriores, no posee propiedades foto catalítica. También adopta la estructura del rutilo mediante Calentamiento de acuerdo al siguiente estudio: Broquita (25-30°C < t < 400°C), anatasa (400°C< t < 600°C), rutilo (600°C < t < 950°C)<sup>32</sup>.

# CAPÍTULO 3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

El fenol es más pesado que el agua y se hunde. Se disuelve lentamente y forma, incluso en dilución, soluciones tóxicas. En Alemania, el fenol se encuadra en el grupo de sustancias clasificadas como "Amenaza para el agua - clase 2" debido a su considerable toxicidad en este medio, los vapores son más pesados que el aire y expuestos al calor, forman mezclas explosivas. La oxidación del fenol en el aire se acelera por efecto de la luz o de impurezas que actúan como catalizadores, en la tierra (suelo), debido a la degradación microbiana (aeróbica o anaeróbica) la acumulación de fenol en el suelo es escasa; el nivel de esta acumulación depende de la presencia de minerales arcillosos (gran afinidad con el óxido de aluminio).

Dentro de los procesos de degradación del fenol se encuentran la biodegradabilidad de los fenoles naturales es en general muy buena, de modo que casi no hay acumulación en plantas o animales. La degradación bacteriana del fenol continúa hasta la descomposición total en dióxido de carbono. En el suelo puede producirse su condensación a ácido húmico. Los fenoles sintéticos se degradan con menos facilidad, puesto que muchos de ellos son tóxicos para los microorganismos. Su toxicidad se incrementa con el número de átomos de cloro o de nitrógenos hayan sido incorporados a los fenoles. Por lo tanto, el pentaclorofenol es el más tóxico de los cloro fenoles y el trinitrofenol (ácido pícrico) es el compuesto más tóxico de los nitro fenoles.

# 3.1 Justificación.

Se sintetizan nanocatalizadores de TiO<sub>2</sub>-70 y TiO<sub>2</sub>-500 dopados con iones ferroso al 5% (Fe<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>-5-70) en peso de la sal de hierro. Estos nanocatalizadores serán más apegados al medio ambiente (disminuyendo la contaminación), benéficos en procesos industriales (no tan corrosivos) y altamente económicos. Cabe hacer notar que en este trabajo de investigación, solo se pretende optimizar las propiedades fisicoquímicas, ópticas y electrónicas de los nanocatalizadores de TiO<sub>2</sub>-70, Fe<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>-5-70, al

### CAPITULO 3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Someterlos térmicamente a 500°C (TiO<sub>2</sub>-500, Fe<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>-5-500) "in situ" con radiación UV y así asegurar la mayor cantidad de sitios activos en la superficie del TiO<sub>2</sub>-70, por la deshidroxilación del material y a la adición de la impureza de Fe<sup>2+</sup>. Se llevará a cabo la futura aplicación de estos nanocatalizadores en reacciones de degradación de sustancias altamente contaminantes mediante la fotoactividad catalítica que presentan los mismos.

# 3.2 Hipótesis.

Al dopar los nanocatalizadores de TiO<sub>2</sub>, con iones de hierro II (Fe<sup>2+</sup>), éstos se ubicaran en la malla del TiO<sub>2</sub> después de tratarlos térmicamente a 500°C.

# 3.3 Objetivo General.

Sintetizar nanocatalizadores de TiO<sub>2</sub>-70 y Fe<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>-5-70 a  $500^{\circ}$ C.

# **3.3.1 Objetivos Particulares.**

- 1. Sintetizar nanocatalizadores de TiO<sub>2</sub>-70 (referencia) y Fe<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>-5-70 a partir de la técnica sol-gel.
- 2. Estudiar el efecto de la textura del material en función de la calcinación de los nanocatalizadores de 70°C a 500°C.
- 3. Caracterizar los nanocatalizadores obtenidos por métodos espectroscópicos como ultravioleta-visible (UV-VIS), infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR) y Difracción de Rayos X (DRX).
- 4. Determinar el tamaño de partícula de los nanocatalizadores obtenidos por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

# CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Se realizan dos síntesis en forma separada: del óxido de titanio, TiO<sub>2</sub> (referencia) y del TiO<sub>2</sub> dopado con iones de Fe (II) partir de FeCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (ACS reactivo,  $\geq$ 90% Sigma-Aldrich), por el método sol-gel. Los nanocatalizadores TiO<sub>2</sub>-70 y Fe<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>-5-70 se sintetizaron en las mismas condiciones en forma separada, manteniendo constante temperatura, volumen de agua desionizada, alcohol, n-butóxido de titanio IV, pH, agitación y temperatura de reflujo. Se usó un sistema de reflujo a 70°C con una parrilla de calentamiento con agitación integrada. La figura 3 muestra el esquema de síntesis de los nano materiales obtenidos.



Figura 3. Equipo utilizado en la síntesis de los nanomateriales.

#### 4.1 Nanocatalizadores TiO<sub>2</sub>-70.

Los nanocatalizadores de óxido de titanio a 70°C, se sintetizan a partir de una solución homogénea previamente elaborada con 16 mol de butanol anhidro ( $C_4H_{10}O$  99.8%, Sigma-Aldrich), 20 mol de agua desionizada. Se vierte en un reactor de tres bocas previamente colocado en una manta de calentamiento integrada un sistema de agitación.

Calentamiento integrada un sistema de agitación. Se agita la solución con un movimiento constante y se incrementa la temperatura de reflujo de ambiente a 70°C. Posteriormente, se agregan 0.39 mol de n-butóxido de titanio [Ti(butox)<sub>4</sub>, 97% Sigma-Aldrich] por 2 horas hasta la formación del gel. La solución en forma de gel se sumerge en un recipiente con agua fría a 10°C por 30 min. La eliminación del solvente se realiza con una rota vapor (marca ESELVE) a presión reducida. El aerogel que se obtendrá se seca a 70°C en una estufa durante 30 min. El nanocatalizador TiO<sub>2</sub> se calcina a 500°C por 24 h, obteniéndose el nanocatalizador TiO<sub>2</sub>-500.

# 4.2 Nanocatalizadores Fe<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>-5-70.

De forma similar se realizará la síntesis de los nanocatalizadores de  $Fe^{2+}/TiO_2$ -5-70. A la solución homogénea del paso 7.3, se agregan 0.017 mol de cloruro de hierro deshidratado (FeCl<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O, ACS reactivo,  $\geq$ 90% Sigma-Aldrich) y se seguirán los mismos pasos del inciso 7.3 y se etiqueta como Fe<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>-5-500<sup>1,4</sup>

El esquema 1, nos muestra el diagrama de flujo de la síntesis de los nanocatalizadores de  $TiO_2$ -70 y  $Fe^{2+}/TiO_2$ -5-70, así como los nanocatalizadores tratados térmicamente a 500°C.

# CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL



Diagrama 1. Resumen de la síntesis de los nanocatalizadores.

#### 4.3. Técnicas de caracterización.

#### 4.3.1. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Técnica basada en las vibraciones de los átomos de una molécula. El análisis espectral se basa en detectar la absorción o emisión de radiación electromagnética a ciertas longitudes de onda (región intermedia de: 4 000 a 200 cm<sup>-1</sup>) y se relaciona con los niveles de energía implicados en una transición cuántica, permitiendo identificar los diferentes grupos funcionales que estarán presentes en los nanocatalizadores sintetizados de TiO<sub>2</sub>-70, TiO<sub>2</sub>-500, Fe<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>-5-70 y Fe<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>-5-500. Así como el grado de deshidroxilación del material. La figura 4, describe visualmente el equipo utilizado<sup>1.2</sup>. Figura 4.



Figura 4. Espectrofotómetro FTIR.

#### 4.3.2 Espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-VIS).

La espectroscopia de UV-VIS con reflectancia difusa, es una técnica empleada sobre materiales para poder describir los comportamientos de las transiciones electrónicas y proporciona información sobre el tipo y la naturaleza (electrónica) de los enlaces de la muestra. Esta técnica se basa en la incidencia de la radiación electromagnética (REM) sobre el sólido, barriendo

### CAPITULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Desde un intervalo de longitud de onda de 190 a 400 nm (región ultravioleta) y de 400 a 900 nm (región visible)<sup>1,2</sup> Figura 5.



Figura 5. Espectrofotómetro UV-VIS.

4.3.3. Difracción de rayos X (DRX).

La técnica de difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. Está se basa en la dispersión del haz de rayos X por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio, lo cual nos permitirá identificar las fases cristalinas presentes en los nanos catalizadores sintetizados y la textura de los mismos<sup>1,2</sup>. Figura 6.

### CAPITULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL



Figura 6. Equipo de DRX

#### 4.3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).

La microscopia electrónica de barrido se basa en el principio de la microscopia óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones. Con esto conseguimos hasta los 100 Å, resolución muy superior a cualquier instrumento óptico. Su funcionamiento consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra. La muestra (salvo que ya sea conductora) está generalmente recubierta con una capa muy fina de oro o carbón, lo que le otorga propiedades conductoras. La técnica de preparación de las muestras se denomina "sputtering" o pulverización catódica. El microscopio está equipado con unos detectores que recogen la energía y la transforman en los siguientes datos:

- Detector de electrones secundarios:(SEI: Secundary Electron Imagen) con los que obtenemos las imágenes de alta resolución.
- Detector de electrones retro dispersados: (BEI: Backscattered Electron Image), con menor resolución de imagen pero mayor contraste para obtener la topografía de la superficie.

# CAPITULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

• Detector de energía dispersiva: (EDS: Energy Dispersive Spectrometer), detecta los rayos X generados y permite realizar un análisis espectro gráfico de la composición de la muestra. Figura 7.



Figura 7. Equipo de SEM

4.3.5 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

La espectroscopia de energía dispersiva, muestra el contenido ponderal en porcentaje de masa o átomos de los elementos presentes en los nanocatalizadores obtenidos. El equipo que se utilizó es un JEOL JSM-6610LV, con voltaje de aceleración de 20 kV.

# **CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### 5.1 Análisis Espectroscopia IR con transformadas de Fourier (FTIR).

En la figura 8, se presentan los espectros de infrarrojo con Transformadas de Fourier de los nanocatalizadores  $TiO_2$ -70, $TiO_2$ -500,  $Fe^{2+}/TiO_2$ -5-70 y  $Fe^{2+}/TiO_2$ -5-500.



Figura 8. FTIR de los nanocatalizadores  $TiO_2$ -70,  $Fe^{2+}/TiO_2$ -70,  $Fe^{2+}/TiO_2$ -500.

El espectro de TiO<sub>2</sub>-70 muestra una banda pronunciada en 3 097.8 cm<sup>-1</sup> correspondiendo al modo de vibración de alargamiento de tipo  $v_{O-H}$ , que identifica los grupos hidroxilos (OH<sup>-</sup>), de la hidroxilación del gel (Ti-OH), agua (H-OH) y del butanol (R-OH), presentes en los poros del dióxido de titanio formados durante la primera etapa de gelación. La banda de absorción Ubicada en 2 356.1 cm<sup>-1</sup> y 2 105.9.0 cm<sup>-1</sup> corresponde al modo de vibración de alargamiento ( $v_{C-O}$ ) de la molécula del CO<sub>2</sub>.

En 1 613.7 cm<sup>-1</sup> se ubican los modos de vibración de tipo flexión ( $v_{OH}$ ), de los grupos hidroxilos del agua presentes en la superficie del nano material TiO<sub>2</sub>-70. Se les asocia principalmente a la humedad del nanomaterial, del solvente y a la deformación  $\delta_{HOH}$  del agua coordinada. A regiones de baja energía del espectro infrarrojo, en hacia 528.2 cm<sup>-1</sup>, se presentan el modo de vibración de tipo flexión ( $v_{Ti-O}$ ) de los grupos Ti-O; es decir de la interacción Me-O. El espectro de FTIR del nanomaterial de TiO<sub>2</sub> tratado térmicamente a 500°C, presenta los mismos modos de vibración de alargamiento:  $v_{O-H}$ ;  $v_{C-H}$ ;  $v_{C-O}$  (de la molécula de CO<sub>2</sub>), los modos de vibración tipo flexión:  $v_{O-H}$ ; y el modo de interacción Me-O: ( $v_{Ti-O}$ ), respecto al nanocatalizador TiO<sub>2</sub> a 70°C. El nanocatalizador TiO<sub>2</sub>-70 al ser tratado térmicamente a 500°C se deshidroxila; es decir, las moléculas de agua presentes en la malla del TiO<sub>2</sub> se evaporan, presentándose una contracción del material, formando una nueva fase cristalina.

Al dopar el TiO<sub>2</sub>-70 con iones ferroso (Fe<sup>2+</sup>), el espectro de FTIR presenta una banda de absorción en 3 668.3 cm<sup>-1</sup>, que corresponde a los modos de vibración  $v_{O-H}$  de los grupos OH<sup>-1</sup> puente y en la región del número de onda de 3 126.0 cm<sup>-1</sup>, corresponde al modo de vibración de alargamiento de tipo  $v_{O-H}$ , que identifica los grupos hidroxilos (OH<sup>-</sup>), de la hidroxilación del gel (Ti-OH), agua (H-OH) y del butanol (R-OH), presentes en los poros del dióxido de titanio formado durante la primera etapa de gelación. En 2 976.7 cm<sup>-1</sup>, se ubican los modos de vibración ( $v_{C-C}$ ) tipo alargamiento simétrico C-C y asimétrico C-C en 2 906.5 cm<sup>-1</sup>. Las bandas de absorción ubicadas en 2 354.2 cm<sup>-1</sup> y 2 104.3 cm<sup>-1</sup>, corresponden a la señal del CO<sub>2</sub>. La banda de absorción presente en 1 978.4 cm<sup>-1</sup>, representa al modo de vibración  $v_{C-H}$  tipo flexión fuera del campo.

El modo de absorción  $v_{O-H}$  tipo flexión ubicado en 1 616.9 cm<sup>-1</sup> se asigna a las moléculas de agua sobre la superficie del material. En 1 404.6 cm<sup>-1</sup> se localiza el modo de vibración tipo flexión de tijera  $\delta_{CH3}$  (grupo funcional metilo) y flexión de las especies químicas C-H. La banda de vibración en 1 059.2 cm<sup>-1</sup> corresponde al modo de vibración de tipo alargamiento de los grupos C-C ( $v_{C-C}$ ), y C-O ( $v_{C-O}$ ), las cuales se deben a especies metoxi puente, así como a solventes, productos y subproductos de la reacción de síntesis del material en la región de menor energía espectral, se observan dos pequeñas bandas de absorción, que identifican la interacción metal-oxígeno, en 548.4 cm<sup>-1</sup> que puede ser atribuido al modo de vibración  $v_{Fe-O}$  tipo flexión y en 525.0 cm<sup>-1</sup> sea el modo de vibración $v_{Ti-O}$  tipo flexión.

El espectro de FTIR del nanocatalizador de  $Fe^{2+}/TiO_2$ -500 presenta bandas de absorción similar al del nanocatalizador  $Fe^{2+}/TiO_2$ -70. La intensidad de los modos de vibración de alargamiento, de flexión y de deformación se presenta muy disminuida, debido a la contracción del material hacia la fase cristalina anatasa.

#### 5.2 Espectroscopia ultravioleta-visible.

La figura número 9, muestra los espectros de UV-VIS de los nanocatalizadores de  $Fe^{2+}/TiO_2$ -70 y  $Fe^{2+}/TiO_2$ -500.



Figura. 9 Espectroscopia UV-VIS de  $Fe^{2+}/TiO_2$ -70 y  $Fe^{2+}/TiO_2$ -500.

El espectro de UV-VIS del nanocatalizador del TiO<sub>2</sub> dopado con las impurezas de iones ferroso tienden a desplazase hacia regiones de menor energía del espectro electromagnético. De acuerdo a la tabla 1, el nanocatalizador TiO<sub>2</sub>-70 absorbe en la región de alta energía del espectro electromagnético con un valor de  $E_g = 3.1$  eV, cuya longitud de onda se encuentra entre los 398.4 nm, este comportamiento es característico de los semiconductores de banda directa, como se observa en el difracto grama de los nanocatalizadores obtenidos a 70°C y tratados térmicamente a 500°C. El comportamiento de los nanocatalizadores Fe<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>-500 se puede explicar por el incremento en el tamaño de partícula de los iones ferroso a la temperatura de 500°C.

# CAPÍTULO 5.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

nanocatalizadores $Fe^{-7}/IiO_2$ -70 y $Fe^{-7}/IiO_2$ -500.					
Nanocatalizador	λ (nm)	E <sub>g</sub> (eV)	υ (Hz) (x10 <sup>14</sup> )	Región Espectral	
TiO <sub>2</sub> -70	398.4	3.1	7.5	UV-VIS	
TiO <sub>2</sub> -500	413.9	3.0	7.2	UV-VIS	
Fe <sup>2+</sup> /TiO <sub>2</sub> -70	505.8	2.4	5.9	VIS (azul)	
Fe <sup>2+</sup> /TiO <sub>2</sub> -500	457.0	2.7	6.6	VIS (violeta)	

Tabla 1. Datos de las propiedades ópticas y electrónicas de los nanocatalizadores  $Fe^{2+}/TiO_2$ -70 y  $Fe^{2+}/TiO_2$ -500.

La excitación con radiación UV por parte de los nanocatalizadores, desde el punto de vista de la Teoría de Campo Ligando, corresponde a la transición del estado electrónico de no enlace ( $\eta$ ) y del estado electrónico Pi ( $\pi$ ), al estado final de Pi de anti enlace ( $\pi^*$ ). Desde el punto de vista de orbitales moleculares, el borde superior de la banda de valencia está compuesto por orbitales atómicos 2p del oxígeno, los cuales forman orbitales p de enlace, mientras que la parte más baja de la banda de conducción, las bandas se encuentran formadas principalmente por orbitales atómicos 4d del Ti.

# 5.3. Difracción de Rayos X (DRX).

En la figura 10 se presentan los difracto gramas de Rayos X de los nanocatalizadores  $Fe^{2+}/TiO_2$ -70 y  $Fe^{2+}/TiO_2$ -500. Las muestras fueron analizadas a temperatura ambiente en donde cada muestra se empaqueto en polvo en un contenedor de muestras de vidrio. La intensidad de la radiación se determinó por escaneo en pasos, en el intervalo de 2 $\Theta$  entre 10° y 80°. En el análisis se usaron los factores atómicos de dispersión par los átomos neutros de "International Tables for X-Ray Crystallography".

# CAPÍTULO 5.RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Figura. 10. Difractograma de los nanocatalizadores  $Fe^{2+}/TiO_2$ -70 y  $Fe^{2+}/TiO_2$ -500.

El nanocatalizador de  $Fe^{2+}/TiO_2$ -70 presenta una textura semiamorfo, tendiendo a la fase cristalina broquita correspondiente al arrastre de difracción de 2 Theta igual a 25.5°, el nanocatalizador de TiO<sub>2</sub> dopado con iones Fe<sup>2+</sup> a 500°C presenta en mayor proporción (88.68%) la fase cristalina rutilo cuya banda de difracción se localiza en 27.7°, seguida de la fase anatasa en una proporción de 46.23% hacia 2 Theta igual a 25.3° y en menor proporción (7. 71%) broquita en 25.5°. De acuerdo al estudio de DRX, se Puede establecer que el ion Fe<sup>2+</sup> tiende a estabilizar la fase broquita a 70°C, respecto al TiO<sub>2</sub> sin dopar, presentando una fase totalmente amorfa. Al incrementar la temperatura de 70°C a 500°C en el nanocatalizador de Fe<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>-70 se evidencian las fases cristalinas anatasa y rutilo, esto se debe a la presencia de la impureza de Fe<sup>2+</sup> en la malla del TiO<sub>2</sub>, el cual favorece más al rutilo, Solo se evidencia la fase anatasa para el nanocatalizador TiO<sub>2</sub>-500°C.

#### 5.4. Microscopia electrónica de Barrido (SEM).

El estudio textural de los nanocatalizadores de  $Fe^{2+}/TiO_2$ -70 y  $Fe^{2+}/TiO_2$ -500, se desarrolló con la técnica de Micrografía Electrónica de Barrido (SEM). La micrografía del nanocatalizador de  $Fe^{2+}/TiO_2$ -70 se muestra en la figura 11, en donde se observa partículas aglomeradas con un tamaño promedio de 60 nm.



Figura. 11. Micrografía del nanocatalizador de Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub>-5-70 a 45 000X

# CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSION

Al incrementar la temperatura del nanocatalizador  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ -5-70 a 500°C, se observan aglomerados de partículas semicristalinas con un tamaño promedio de partícula de 90 nm, de acuerdo a la micrografía de la figura 12.



Figura 12. *Micrografía del nanocatalizador de Fe<sup>3+</sup>/TiO*<sub>2</sub>-5-500 a 45 000X.

El aumento de tamaño de la partícula se debe a la contracción de la malla del nanocatalizador  $Fe^{2+}/TiO_2$ , hacia la estabilización de las fase meta estables del TiO<sub>2</sub>, de broquita a rutilo, como lo demuestra el estudio de DRX.

#### 5.5 Espectrómetro de energía dispersiva (EDS).

Los resultados por SEM-DES muestran de forma semicuantitativo el porcentaje de cada elemento (átomo) presente en los nanomateriales sintetizados a 70°C (Fe<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>-5-70) y 500°C (Fe<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>-5-500).

La tabla 2 muestra el porcentaje de masa y de átomos contenidos en el nanocatalizador de óxido de titanio dopado con iones  $Fe^{2+}$  a 70°C ( $Fe^{2+}/TiO_{2-}$ 5-70). Presentan un 49.05% en masa de titanio respecto a un 47.88% en masa de oxígeno y un porcentaje de masa de hierro de 3.07%.

# CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUCION

		=	
Elemento	% en masa	% en átomos	
Titanio (Ti)	49.05	71.46	
Oxígeno (O)	47.88	24.26	
Hierro	3.07	1.33	
Total	100		

Tabla 2. SEM-DES del nano catalizador  $Fe^{2+}/TiO_2$ -5-70.

La tabla 3 muestra el porcentaje de masa y de átomos contenidos en el nanocatalizador de  $Fe^{2+}/TiO_2$ -5-500. El 51.91% en masa de titanio respecto a un 45.37% en masa de oxígeno y un porcentaje de masa de hierro de 2.72%.

Elemento	% en masa	% en átomos		
Titanio (Ti)	51.91	71.46		
Oxígeno (O)	45.37	27.31		
Hierro	2.72	1.23		
Total	100			

Tabla 3. SEM-DES del nanocatalizador  $Fe^{2+}/TiO_2$ -5-500.

El incremento del porcentaje en masa de átomos de oxígeno podría deberse a la deshidoxilación sobre la superficie de grupos OH<sup>-</sup> y moléculas de agua. Descubriendo sitios con densidad de carga negativa (O<sup>2-</sup>) que estaban ocupados con dichas especies químicas y de forma similar los sitios con densidad de carga positiva (Ti<sup>4+</sup>). Respecto a la insignificante fluctuación en el porcentaje de masa para los iones de Fe<sup>2+</sup>, puede ser que dichos sitios estén interaccionando con moléculas o especies que aún no se desorben de la superficie del material.

# **CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES**

De acuerdo a los resultados de las diferentes caracterizaciones se tiene:

- 1. De la Difracción de Rayos X (DRX), se presenta la fase anatasa en el nanocatalizadores de  $TiO_2$ -70 y  $Fe^{2+}/TiO_2$ -5-70. La fase rutilo evoluciona en los nanocatalizadores tratados a 500°C.
- 2. Los resultados de los espectros de FTIR de los nanocatalizadores obtenidos, se muestran los modos de vibración de tipo alargamiento, flexión y deformación de los grupos funcionales característicos: OH<sup>-</sup>, C-H; C-H; C-O y Ti-O para el nanocatalizador de TiO<sub>2</sub>-70, así como para el catalizador que contiene el hierro a 500°C, pero las intensidades se ven muy disminuidas, debido al tratamiento térmico.
- 3. El nanocatalizador de  $TiO_2$ -70 y  $Fe^{2+}/TiO_2$ -5-70 presenta una deshidroxilación y condensación de los nanocatalizadores a 1 000°C.
- 4. De acuerdo a la Microscopia electrónica de Barrido (SEM), el tamaño promedio de las partícula de los nanocatalizadores de  $Fe^{2+}/TiO_2$ -5-70 es de 60 nm y aumenta a 90 nm cuando se le da el tratamiento térmico a 500°C.
- 5. Se identifican los iones ferrosos (Fe<sup>2+</sup>) en la malla del nanocatalizador a  $70^{\circ}$ C,  $500^{\circ}$ C y 1 000°C de acuerdo a los estudios de EDS.

# APÉNDICE A TECNICAS DE CARACTERIZACION

#### I. Espectroscopia Ultravioleta-Visible (Reluctancia Difusa).

La espectroscopia de UV-VIS con reflectancia difusa, es una técnica empleada sobre materiales para poder describir los comportamientos de tipo electrónicos que se pueden presentar en el interior de la estructura del sólido. Esta técnica basada en la incidencia de la radiación electromagnética (REM) sobre el sólido, barriendo (si así se desea) desde un intervalo de longitud de onda de 190-400 nm (región ultravioleta) a 400-900 nm (región visible). La espectroscopia UV-VIS, se basa en el estudio de transiciones electrónicas que se presentan en los materiales estudiados y denunciados en los espectros, por el incremento repentino de la absorbancia.

#### II. Especies absorbentes.

La absorción de radiación ultravioleta y visible por una especie M, puede considerarse como un proceso en dos etapas, la primera de las cuales corresponde a la excitación, indicada por la ecuación número 1.

$$M + hv \longrightarrow M^*$$
 (1)

Donde M\* representa la partícula atómica o molecular en su estado electrónico excitado que se produce como resultado de la absorción del fotón hv. Este estado excitado tiene un tiempo de excitación muy breve (10<sup>-8</sup> a 10<sup>-6</sup> s) y desaparece a través de algunos de los diferentes procesos de relajación. Los tiempos más comunes de relajación comprenden la conversión de la energía de excitación en calor, de acuerdo a la ecuación número 2.

$$M^* \longrightarrow M + calor$$
 (2)

También puede existir una relajación por descomposición de M\* para formar nuevas especies químicas; un proceso de este tipo, se denomina reacción Fotoquímica. La relajación también puede dar lugar a la reemisión de la radiación fluorescente o fosforescente.

La absorción de la radiación ultravioleta o visible, se produce por lo general como consecuencia de la excitación de los electrones de valencia; debido a esto, la longitud de onda de los picos de absorción se puede correlacionar con

los tipos de enlaces existentes en la especie que se estudia. Por tanto la espectroscopia de absorción resulta valiosa para la identificación de los grupos funcionales en una molécula y también proporciona un método bastante selectivo para el análisis cuantitativo de compuestos cuyos enlaces producen absorción. Puede presentar tres tipos de transición electrónica y clasificar las especies químicas capaces de absorber energía:

- 1. Los electrones  $\pi$ ,  $\sigma$  y n.
- 2. Los electrones d y f.
- 3. Los electrones de transferencia de carga.

# III. Especies químicas absorbentes que contienen electrones $\pi$ , $\sigma$ y n.

Las especies químicas de este grupo comprenden moléculas e iones orgánicos, así como varios aniones inorgánicos. Todos los compuestos orgánicos pueden absorber radiación electromagnética porque todos contienen electrones de valencia que puede ser excitado a niveles de mayor energía. Las energías de excitación asociadas con los electrones que forman la mayoría de los enlaces sencillos son altas; por tanto, la absorción por este tipo de electrón se limita a la región llamada ultravioleta en el vacío  $\lambda < 185$  nm, en esta región los compuestos de la atmosfera absorben fuertemente. Las dificultades experimentales asociadas con el ultravioleta al vacío son altas; como resultado de ello, la mayor parte de las investigaciones espectrofotométricas de compuestos orgánicos se realizan en la región de longitud de onda mayor de 185 nm. La absorción de radiación ultravioleta y visible de longitud de onda más larga se restringe a un número limitado de grupos funcionales (llamados cromóforos) que contienen electrones de valencia con energía de excitación relativamente baja (11).

Los electrones que contribuyen a las características de absorción de una molécula orgánica son:

- 1. Los que participan directamente en la formación de enlaces entre átomos y se asocian con más de un átomo.
- 2. Los electrones que están en los orbitales más externos, no enlazados o no compartidos, situados principalmente en átomos como oxígeno, azufre y nitrógeno.

Cuando se unen átomos iguales o diferentes, se forma un orbital molecular el cual es el resultado de la superposición de los orbitales atómicos de los elementos. Cuando se combinan dos orbitales atómicos, resulta un orbital molecular de enlace de baja energía o un orbital molecular anti enlace de alta energía. En el caso fundamental de las moléculas, los electrones ocupan el primero.

Los orbitales moleculares asociados con los enlaces sencillos en las moléculas orgánicas se nombran como orbitales sigma ( $\sigma$ ). Y los electrones correspondientes son electrones  $\sigma$ . Las distribuciones de densidad de carga de una orbital sigma poseen simetría de rotación alrededor del eje de enlace.

El doble enlace en las moléculas orgánicas contiene dos tipos de orbitales moleculares: un orbital sigma ( $\sigma$ ) correspondiente a uno de los pares de electrones de enlace, y un orbital molecular pi ( $\pi$ ) asociado con el otro. Los orbitales  $\pi$  se forman por la superposición paralela de orbitales atómicos p. La distribución de carga en este tipo de orbital se caracteriza por un plano nodal (región de baja densidad) a lo largo del eje del enlace y una densidad máxima en regiones situadas encima y debajo del plano. Además de los electrones  $\sigma$  y  $\pi$ , muchas moléculas orgánicas contienen electrones que no forman enlaces. Estos electrones no compartidos, se representan con el símbolo n.

Durante el proceso de absorción de la radiación por parte de una molécula, puede llevarse a cabo transiciones electrónicas entre ciertos niveles de energía, las transiciones comúnmente encontradas son cuatro tipos:

 $\sigma \rightarrow \sigma^*, n \rightarrow \sigma^* \land n \rightarrow \pi^* y \pi \overline{\tau}^*.$ 

Transiciones  $\sigma \longrightarrow \sigma^*$ . Aquí un electrón de un orbital de enlace  $\sigma$  de una molécula al absorber energía al correspondiente orbital de anti enlace. Se describe entonces la molécula cuya transición  $\sigma \longrightarrow \sigma^*$ . Con relación a las otras transiciones posibles, la energía requerida para inducir una transición  $\sigma \longrightarrow \sigma^*$  es grande y corresponde a la diferencia en energía entre los niveles  $\sigma \longrightarrow \sigma^*$  de las frecuencias radiantes de la región ultravioleta al vacío. Los máximos de absorción debidos a las transiciones  $\sigma \longrightarrow \sigma^*$ , nunca se observan en la región del ultravioleta habitualmente accesible y por este motivo no se consideran en detalle.

Transiciones  $n \longrightarrow \sigma^*$ . Los compuestos saturados que contienen átomos con pares de electrones compartidos (electrones sin enlace) pueden presentar

transiciones  $n \longrightarrow \sigma^*$ . Generalmente, estas transiciones requieren menos energía que las del tipo  $\sigma \longrightarrow \sigma^*$  y la longitud de onda en la que se presentan está en el intervalo de 150 nm a 250 nm; el mayor número de picos de absorción aparece por debajo de los 200 nm.

Los máximos de absorción para la formación del estado n,  $\sigma^*$  tienden a desplazarse hacia longitudes de onda más cortas en presencia de disolventes polares como agua o etanol. El número de grupos funcionales orgánicos con picos n $\longrightarrow \sigma^*$  en la región ultravioleta es relativamente pequeño.

Transiciones  $n \longrightarrow \pi^* \land \pi \longrightarrow \pi^*$ . La mayoría de las aplicaciones de la espectroscopia de absorción en compuestos orgánicos se basa en transiciones de electrones n y  $\pi$ , al estado excitado  $\pi^*$ , porque la energía requerida para estos procesos producen picos de absorción dentro de una región espectral experimentalmente accesible (200 nm a 700 nm). Ambas transiciones requieren la presencia de un grupo funcional insaturado para proporcionar los orbitales  $\pi$ . Hablando en el sentido estricto, el término cromóforo se aplica a estos centros absorbentes insaturados.

Las absortividades molares para los picos relacionados con la excitación al estado n al  $\pi^*$ , son por lo general, bajas y suelen caer dentro del intervalo de 10 a 100 L cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>; en cambio, los valores para las transiciones  $\pi \longrightarrow \pi^*$ , caen normalmente dentro del intervalo de 1000 a 10000 L cm<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>. Otra diferencia característica entre los dos picos de absorción es el efecto que ejerce el disolvente sobre la longitud de onda de los picos. Los picos que proceden de transiciones n $\longrightarrow \pi^*$  son desplazados generalmente a longitudes de onda más cortas (cambio hipsocrómico o azul) al aumentar la polaridad de disolvente. Normalmente, pero no siempre, se observa una tendencia inversa (cambio bato crómico o rojo) para las transiciones  $\pi \longrightarrow \pi^*$ . El efecto hipsocrómico surge evidentemente de la mayor solvatación del par de electrones no enlazados, que reduce la energía del orbital n. De acuerdo a la figura número 1.



Figura 1. Niveles de energía electrónicos de los orbitales moleculares

# IV. Absorción en la que participan los electrones d y f.

La mayoría de los iones de los metales de transición absorben en la región ultravioleta o visible del espectro. Para la serie de lantánidos y actinios, los procesos de absorción son el resultado de transiciones electrónicas de los electrones 4f y 5f; para los elementos de la primera y segunda serie de los metales de transición, los electrones responsables son los 3d y 4d.

La serie de los metales de transición se caracterizan por tener cinco orbitales d parciales ocupados, cada uno de ellos capaces de alojar a un par de electrones. Las características espectrales de los metales de transición suponen transiciones entre los distintos niveles de energía de estos orbitales d.

# V. Absorción por transferencia de carga.

Las especies que presentan absorción por transferencia de carga tienen particular importancia, ya que sus asertividades molares son muy altas. Así, estos complejos proporcionan unos medios de muy elevada sensibilidad para la detección y determinación de especies absorbentes. Muchos complejos inorgánicos presentan absorción por transferencia de carga y por ello se llaman complejos de transferencia de carga.

Para que un complejo presente un espectro de transferencia de carga, es necesario que uno de sus componentes tenga características de dador de electrones y el otro componente tenga propiedades de aceptor de electrones. La absorción de la radiación implica, entonces la transferencia de un electrón desde el dador hasta un orbital que está en gran parte asociado con el aceptor. Como consecuencia, el estado excitado es el resultado de un proceso tipo oxidación/reducción interno. En la mayoría de los complejos de transferencia de carga que incluyen un ion metálico, el metal actúa como aceptor de electrones. Los compuestos orgánicos forman complejos de transferencia de carga muy interesantes.

# VI. Absorción óptica.

Una técnica importante para medir la banda de energía prohibida de un semiconductor es la absorción de fotones incidentes por el material. En este experimento los fotones de longitud de onda seleccionados se hacen incidir en la muestra y la transmisión relativa de los diferentes fotones, puesto que se absorben fotones con energías mayores que la banda de energía prohibida mientras que los fotones con energías menores que la banda de energía prohibida, se trasmiten. Este experimento da una medida exacta de la banda de energía prohibida.

# VII. Transmisión y Absorción.

Un fotón con energía  $hv \ge Eg$  se puede absorber en un semiconductor. Puesto que la banda de valencia contiene muchos electrones y la banda de conducción tiene muchos estados vacíos a los cuales los electrones pueden ser excitados la probabilidad de absorción del fotón es alta como se indica en la figura número 8, un electrón excitado a la banda de conducción por absorción óptica, puede tener mayor energía que la usual para los electrones en la banda de conducción (casi todos los electrones están cerca de Ec a menos que la muestra este altamente dopada). Este electrón cede energía a la red por eventos de dispersión hasta que su velocidad alcanza la velocidad de equilibrio térmico de otros electrones de la banda de conducción. El electrón y hueco creados por procesos de absorción son portadores exceso; puesto que están en desequilibrio con su ambiente, ellos pueden eventualmente recombinarse. Mientras que los portadores de exceso existen en sus bandas respectivas, sin embargo son libres de contribuir a la conductividad del material.

Figura 2. A) Absorción óptica de un fotón hv > Eg: Un par electrón (EHP) se crea durante la absorción del fotón B) el electrón excitado sede energía a la

red por eventos de dispersión y C) el electrón se recombina con un hueco en la banda de valencia.



Figura 2. Experimento de absorción óptica, monocromador muestra y detector.

Un fotón con energía menor que Eg es incapaz de excitar a un electrón de la banda de valencia a la de conducción, en un semiconductor puro hay una absorción de fotones despreciable con hv < Eg. Una excepción a esta regla es que una cantidad pequeña de absorción puede ocurrir dentro de una banda (absorción de portadores libres); por ejemplo, un fotón con baja energía puede excitar temporalmente a un electrón a la banda de conducción a estos más altos dentro de la misma banda de conducción. En este proceso ningún portador en exceso se crea. Este componente de absorción es generalmente despreciable comparada con la excitación banda-banda (absorción intrínseca) por fotones de energías mayores y la mayoría de fotones con hy < Eg se trasmiten a través del material. Esto explica porque algunos materiales son tan transparentes en ciertos intervalos de longitud de onda. Nosotros somos capaces de ver a través de ciertos aislantes, tal como el NaCl, porque una banda de energía grande no contiene estados electrónicos excitados dentro del material. Si la banda de energía prohibida es de alrededor de 2 eV de ancho, solamente se trasmiten longitudes de onda largas (infrarrojo) y la parte roja del espectro visible; de otra manera una banda de energía prohibida de alrededor de 3 eV permite que se trasmitan el infrarrojo y el espectro visible completo.

#### VIII. Coeficiente de Absorción y Banda de energía prohibida.

Si un haz de fotones con hv > Eg incide en un semiconductor, habrá una cantidad previsible de absorción determinada por las propiedades del material, esperamos que la razón de la intensidad de luz trasmitida a la incidente

dependerá de la longitud de onda del fotón y del espesor de la muestra. Para calcular esta dependencia consideraremos que el haz de fotones tiene intensidad  $I_o$  (fotones/cm<sup>2</sup>s) está dirigido a la muestra de espesor  $\delta$ .

El haz contiene fotones solamente de longitud de onda  $\lambda$  seleccionada por un monocromador. Cuando el haz pasa a través de la muestra su intensidad a una distancia x de la superficie se puede calcular considerando la probabilidad de absorción dentro de cualquier incremento dx.

Puesto que un fotón que ha sobrevivido hasta x sin absorción no tiene memoria de que tan lejos ha viajado, su probabilidad de absorción es constante. Por lo tanto la disminución de intensidad  $\frac{-dl(x)}{dx}$  es proporcional a la intensidad restante en x. Ecuación número 3.

$$\frac{dl(x)}{dx} = \alpha l(x) \tag{3}$$

La solución de esta ecuación número 4 es

$$l(x) = l_0 e^{-\alpha} \tag{4}$$

Y la intensidad de la luz trasmitida a través de la muestra con espesor  $\delta$ , se establece en la ecuación número 5.

$$lt = 10e^{-\alpha\delta} \tag{5}$$

Al coeficiente  $\alpha$  se le llama constante de absorción o coeficiente de absorción y sus unidades son cm<sup>-1</sup>. Este coeficiente variará dependiendo de la longitud de onda del fotón índice y del material.

En una gráfica típica de  $\alpha$  vs longitud de onda hay una absorción despreciable para longitudes de onda largas (hv pequeña) y una absorción considerable para longitudes de onda menores que hc/Eg (donde c es la velocidad de la luz). En la mayoría de los casos el borde de absorción en la banda de energía prohibida es agudo y para semiconductores de banda de energía ancha se puede obtener una medida razonable de la Eg. Cuando en el monocromador se barre un intervalo de longitudes de onda, de largas a cortas, la luz se trasmite a través del semiconductor hasta que la absorción empieza a una longitud de onda razonablemente bien definida.

# IX. Difracción de Rayos X.

En este método, los electrones de los átomos ordenados en los cristales desvían los Rayos X originando patrones de difracción, a partir de los cuales se puede predecir la composición de las fases cristalinas, el estado de agregación y el tamaño de partículas metálicas.

Los Rayos x se producen cuando los electrones producidos por un filamento que se calienta y acelerados por una diferencia de potencial, Chocan contra un blanco metálico. Estos Rayos x tienen longitudes de onda del orden de 1 Å  $^{48}$ .

En 1905 Einstein explicó que la energía de un electrón expulsado por el proceso de fotoemisión podría ser calculada por la diferencia entre la energía de un fonón hv y la energía de enlace del electrón en el blanco.

En 1950 Siegbahn et. al., desarrollan un espectrofotómetro  $\beta$  de alta resolución, capaz de medir la energía cinética de los electrones con una precisión de una parte de  $10^{4}$  <sup>(50).</sup>

La espectroscopia electrónica de Rayos X (XPS), espectroscopia de ultravioleta de fotoemisión inducida y la espectroscopia electrónica de Auger (AES) comprenden una familia de técnicas de emisión de electrones, las cuales son una fuente de información sobre las superficies.

El espectrofotómetro  $\beta$ , es un monocromador de electrones, el cual, para un aparato dado, solo pasan los electrones con una energía cinética fija. Así el voltaje de barrido del espectrofotómetro  $\beta$  recorre un amplio rango de energía cinética de electrones emitidos. Una gráfica de señales detectadas contra la emisión de electrones es el espectro fotoeléctrico de Rayos X. El espectro consiste en una forma de picos sobre un fondo (blanco) creciente. Los picos corresponden a la gran cantidad de saltos de los estados electrónicos en el sistema.

Los Rayos X penetran el interior del sólido y la energía necesaria para que escape un electrón es de 100 a 1 500 ve sin que la pérdida de energía sea mayor de 0.5 a 3 nm. La emisión de electrones secundarios y pérdida inelástica dan información de los blancos en el espectro, pero la información llevada en los picos espectrales se aplica a una capa superficial delgada, debido al corto camino libre del electrón.

Desde entonces los electrones incluidos los picos, son éstos los que no pierden energía por colisiones inelásticas, sus energías de enlace pueden calcularse con ayuda de la ecuación de Einstein, escasamente modificada para conocer el contacto potencial existente entre la muestra y el espectrofotómetro  $\beta$ .

Con la ayuda de una tabla de energías de enlace de los electrones del caparazón, la posición de los picos usualmente establece los elementos y los niveles del caparazón sobre el origen de los electrones. Este análisis cualitativo de la superficie puede ser útil para identificar impurezas o posiciones desconocidas en los catalizadores.

Las tablas de enlace de energía electrónica dan la región esperada para un pico de electrones del caparazón en particular, pero la energía de enlace depende del estado químico de los átomos padres. Así la técnica XPS que en principio es capaz de identificar los estados químicos y el análisis cualitativos de capas superficiales cuyo grosor es de 0.5 a 3 nm.

#### X. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que nos permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. Sus análisis proporcionan datos como textura, tamaño y forma de la muestra. En la SEM se enfoca un estrecho haz de electrones de 50 a 100 Å de diámetro sobre una pequeña superficie de la muestra. Este haz barre sistemáticamente la superficie de la muestra, lo cual da origen a diferentes procesos, como la emisión de rayos X, de electrones secundarios y de electrones retro dispersados. Para construir la imagen de la muestra se analizan los electrones secundarios y retro dispersados. Los electrones secundarios se originan en la superficie de la muestra, mientras que los electrones retro dispersados se originan a partir de capas más internas y aportan información sobre la composición de la muestra. El contraste se origina debido a la orientación de las partículas. El detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite colectar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de los elementos en superficies pulidas. (Relación entre las propiedades fisicoquímicas y la actividad catalítica de sólidos con Mo, Bi-Mo o Pd, en distintas reacciones de oxidación (DO, OS y CCM).

# XI. ESPECTROFOTOMETRÍA DE ACOPLAMIENTO INDUCIDO (ICP).

La técnica de espectrometría de acoplamiento inducido con fuente de plasma (obtenido a partir de gas argón) es un sistema que induce la disociación y la excitación/ionización atómica. La luz emitida por los átomos/iones excitados es poli cromática por lo que se utiliza un policromador para poder medir simultáneamente la radiación emitida por la muestra a diferentes longitudes de onda. La identificación univoca de cada elemento requiere al menos, la caracterización de tres líneas espectrales del mismo. La determinación cuantitativa de cada elemento se realiza a partir de curvas de calibrad, en las que se presenta la intensidad de la luz emitida frente a la concentración, utilizando disoluciones estándar para cada uno de los elementos a identificar.

# XII. ESPECTROMETRÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADAS DE FOURIER (FTIR)

La espectroscopia infrarroja se ha convertido en un instrumento indispensable como fuente de datos estructurales de sustancias orgánicas. Este método se emplea de una forma rutinaria en el estudio de materiales desconocidos, tanto en bruto como en estado puro para obtener datos sobre grupos funcionales y otras características estructurales.

#### Bibliografía

[1]. O. A. Chimal "*Estudio Espectroscópico del Sistema Cu/TiO2 sol-gel*", tesis de maestría, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 1998.

[2]. R. H. Nielsen, J. H. Schlewitz, H. Nielsen, in: M. Grayson, D. Eckroth (Eds.), Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 24, 3rd de., Wiley, New York, 1984, p. 863.

[3]. Suyama, R., Toshifumi, A. Y Kume, S., Synthesis of the orthorhombic phase of ZrO2, Comm. Am. Ceram. Soc., 67, (12), 314 (1996).

[4]. E. C. Subbarao, H. S. Maitiand and K. K. Srivastava, Phys. Stat. Sol., (A), 21, 9 (1974).

[5]. D. A. Ward, E. Y. KO, Chem. Mat. 5, 956 (1993).

[6].T. López, J. Navarrete, R. Gómez, O. Novaro, F. Figueras, H. Armendaris, Appl. Catal. A., 125, 217 (1995).

[7].R. Suyama, T. Ashida, S. Kume, J. Am. Ceram. Soc., 68, c-134 (1985).

[8]. M. J. Torralvo, M. A. Alario, J. Soria, J. Catal., 86, 473 (1984).

[9]. G. T. Mamott, P. Barnes, S. E. Tarling, S. L. Jones, C. J. Norman, J. Mat. Sci., 26, 4054 (1991).

[10]. D. R. Acosta, O. Novaro, T. López, R. Gómez, J. Mat. Res., 10, 1397 (1995).

[11]. G. Glimblett, A. A. Rahman, K. S. W. Sing, J. Chem Tech. Biotechnol., 30, 51 (1980).

[12]. Suyama R, Toshifumi A., Y. Kume, S., "Synthesis of the orthorhombic phases of ZrO2", Comm. Am. Ceram. Soc., 67, (12), 314 (1996).
[13]. B. H. Davis, J. Am. Ceram. Soc., 67, C-168 (1984).

42

[14]. R. P. Denkewicz Jr K. S. TenHuisen, J. H. Adair, J. Mater. Res. 5, 2698 (1990).

[15]. J. H. Adair, R. P. Denkewicz, Ceram. Power Sci. 3, 25 (1990).

[16]. R. Srinivasan, M. B. Harris, S. F. Simpson, R. J. DeAngelis, B. H. Davis, J. Mater.Res., 3, 787 (1988).

[17]. Palacio Parada F. /Nanomaterial's/Phantoms Fundación/http://www. Phantomsnet .net Resources/files/Nanomateriales\_al.García Martínez J., Abellán G., Carrillo Adela I., Linares N. Nano materiales para aplicaciones avanzadas. Laboratorio de Nanotecnología Molecular. Dpto. Química Inorgánica, Universidad de Alicante. Actas 2006-2007. España.

[18] Casa abierta a los Tiempos Universidad Autónoma Metropolitana/30 Diciembre 2007/http://tessymarialopezgoerne.blogspot.com/2007/12/elproceso-sol-gel.html

[19]. Arce O., Aplicación del dióxido de titanio para mejorar la eficiencia del método SODIS, Universidad Mayor de San Simon, Pág 1-20., 2006.

[20]. D. A. Ward and E. Y. Ko, Chem. Mat., 5, 7, 956 (1993).

[21]. T. Mitsuhashi, M. Ichihara and U. Tatsuke, J. Am. Ceram. Soc., 57, 2, 97 (1974).

[22] A. N. Cormack and S. C. Parker, J. Am. Ceram. Soc., 73, 11, 3220 (1990).

[23]. R. C. Garvie, J. Phys. Chem., 69, 1238 (1965).

[24]. R. C. Garvie, J. Phys. Chem., 82, 218 (1978).

[25]. R. C. Garvie, M. F. Goss, J. Mater. Sci., 21, 1253 (1986).

[26]. Y. Murase, E. Kato, J. Am. Ceram. Soc., 66, 196 (1983).

[27]. R. Srinivasan, B. H. Davis, O. B. Cavin, C. R. Hubbard, J. Am. Ceram. Soc. 75, 1217 (1992).

[28].Ochoa Yasser. Síntesis de TiO2, fase anatasa, por el método Sol-gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia No 52 pp. 29-40. Marzo, 2010 Mendoza-Anaya D. Caracterización microestructural y morfología de TiO2 para aplicaciones termoluminiscentes. Revista Mexicana de Física 50 Suplemento 1, 12-16. Junio 2004.

[29].Mary Ann Fox, James K. Whitesel/ Química Orgánica 2a edición/ Editorial person education/ México. ISBN: 968-444-335-8 pág. 191-217, 2000.

[30]. Ochoa Yasser. Síntesis de TiO2, fase anatasa, por el método Sol-gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia No 52 pp. 29-40. Marzo, 2010 Mendoza-Anaya D. Caracterización microestructural y morfología de TiO2 para aplicaciones termoluminiscentes. Revista Mexicana de Física 50 Suplemento 1, 12-16. Junio 2004

[31]. Mary Ann Fox, James K. Whitesel/ Química Orgánica 2a edición/ Editorial person education/ México. ISBN: 968-444-335-8 pág. 191-217, 2000.