



UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS
MATERIALES

**“SÍNTESIS DE SEMICONDUCTORES NANOESTRUCTURADOS DE $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ PARA
DEGRADACIÓN DE PATÓGENOS VEGETALES”.**

Tesis para obtener el grado de maestro en metalurgia y ciencias de los materiales
presenta: I.M. JUANA REYES GALLEGOS

Director de Tesis
DRA. MARÍA EUGENIA CONTRERAS GARCÍA

Co- Asesor
Dr. RAFAEL SALGADO GARCIGLIA

Morelia Michoacán Agosto/2017

**SÍNTESIS DE SEMICONDUCTORES
NANOESTRUCTURADOS DE TiO₂-Al₂O₃ PARA
DEGRADACIÓN DE PATÓGENOS VEGETALES**

DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS

Gracias a Dios que nunca nos abandona.

Todo lo que hago es para aquellas personas que son importantes en mi vida, principalmente mi hijo, que mi único objetivo es enseñarle con el ejemplo de que es capaz de hacer lo que se proponga.

A mis padres que son mi mayor ejemplo a seguir y hermanos por formar parte de mi vida y que sepan que aunque no lo diga siempre estaré cuando me necesiten.

Agradezco al Instituto de Investigaciones en Metalurgia y Materiales por la oportunidad, a mis asesores la **Dra. Ma. Eugenia Contreras García** y el **Dr. Rafael Salgado Garciglia** por su tiempo, apoyo, compromiso y conocimiento en la realización de este proyecto.

Agradezco a los doctores, que no terminaría de mencionar para agradecerles personalmente por sus conocimientos, tiempo y disposición en ayudarme en cualquier momento que lo solicite, así como a los técnicos de los diferentes equipos utilizados y hasta los que no utilice, por brindarme su amistad, consejos y apoyo en la realización de esta investigación, principalmente al M.C. Héctor, por estar durante todo este tiempo.

A mis compañeros y amigos por su amistad, apoyo, solidaridad y confianza en las diferentes etapas del proceso, haciendo mi estancia más agradable.

A los administrativos que generalmente tienen una sonrisa y una palabra de bienvenida o despedida.

Agradecimientos especiales a:

A CONACYT por su apoyo económico como becaria durante esta investigación. Así como a la CIC-UMSNH

Al laboratorio de Biotecnología Vegetal del Instituto de Investigaciones Químico Biológicas de la UMSNH. Por su apoyo durante esta investigación.

Al Doc. Gonzalo Miramontes Gamboa y su proyecto de Ciencias Básicas del CONACYT #223500 así como al M.C. Jesús A. Vargas Correa, del área de Físico-Matemático de la UMSNH.

Al Dr. Mauricio Ortiz Gutiérrez y F.M. Marco Antonio Salgado Verusco del área de Físico-Matemático de la UMSNH.

ÍNDICE GENERAL

Contenido

<i>ABSTRACT</i>	x
<i>Capítulo I</i>	xi
<i>INTRODUCCIÓN</i>	xi
1.1 OBJETIVOS	xiii
1.1.1 Objetivo general	xiii
1.1.2 Objetivos particulares	xiii
1.2 JUSTIFICACIÓN	xiii
1.3 HIPÓTESIS	xiv
<i>Capítulo II</i>	I
<i>MARCO TEÓRICO</i>	I
2.1 SEMICONDUCTORES	2
2.2 CERÁMICOS	4
2.2.1 Dióxido de titanio (TiO ₂)	5
2.2.2 Óxido de aluminio (Al ₂ O ₃)	7
2.2.3 Óxidos mixtos del sistema TiO ₂ /Al ₂ O ₃	9
2.3 PROCESOS SOL-GEL	11
2.4 MICROONDAS	13
2.4.1 Calentamiento mediante Microondas	13
2.5 MATERIALES MESOPOROSO O AGENTES TENSOACTIVOS	14
2.5.1 Surfactantes o agentes tensoactivos	14
2.5.2 Adsorción en solidos mesoporosos	18
2.6 FOTOCATÁLISIS	20
2.7 ESTADO DEL ARTE	23
2.8 BIOLOGÍA DEL HONGO Botrytis cinerea	38
2.9 DISCUSIÓN GENERAL	42
<i>Capítulo 3</i>	43
<i>3.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</i>	43
3.1 SÍNTESIS DE SEMICONDUCTORES NANOESTRUCTURADOS	44
3.1.1 Materiales para síntesis	44
3.1.2 Ruta de síntesis para la obtención de nano partículas de Tio ₂ mesoporosos por Sol-Gel	44
3.2 PRUEBAS DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL SISTEMA MIXTO TIO ₂ /AL ₂ O ₃ EN LA ELIMINACIÓN DEL HONGO MOHO GRIS	47
3.2.1. Efecto fungicida sobre B. cinerea	48
3.3 CARACTERIZACIÓN	52
3.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	53
3.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	53
3.3.3 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA	53
3.3.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)	54
3.3.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN	54
3.3.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	54
3.3.7 TÉCNICA UV-VIS	54

Capítulo IV	56
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	56
4.1. SELECCIÓN DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS POR MEDIO DE LOS RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN	56
4.1.1. Caracterización del TiO ₂ por difracción de rayos X.....	56
4.1.2. Caracterización del TiO ₂ por medio de microscopio electrónico de barrido.....	60
4.1.3 Área específica mediante isotermas de adsorción-desorción.....	64
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS DE LOS ÓXIDOS	67
4.2.1. Caracterización del TiO ₂ -Al ₂ O ₃ por rayos X.....	68
4.2.2 Caracterización del sistema TiO ₂ -Al ₂ O ₃ por medio de microscopio electrónico de barrido.....	74
4.2.3 Isotermas de absorción-desorción. (BET).....	80
4.2.4 Espectroscopía Raman.....	82
4.2.5 Espectroscopía Infrarrojo.....	84
4.2.6 Espectroscopía UV-VIS.....	85
4.2.7 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	88
4.3. PRUEBAS BIOLÓGICAS PRELIMINARES	91
4.3.1 Efecto de TiO ₂ /Al ₂ O ₃ sobre crecimiento de B. cinerea.....	92
4.3.2 Experimento con esporas.....	98
4.3.3 Experimento en plantas.....	99
DISCUSIÓN GENERAL	101
REFERENCIAS	106

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2 1 Estructura de bandas en materiales de tipo: a) conductor, b) semiconductor, c) aislante.[16].....	3
Figura 2. 2 Configuración de las estructuras cristalinas de TiO ₂ :A) Anatasa; B) Rutilo y C) Brookita.[18].....	5
Figura 2. 3 La estructura de la anatasa donde se indica la longitud del enlace y ángulos de coordinación de los átomos de Ti y el apilamiento de los octaedros en la estructura.[23]...	7
Figura 2. 4 Estructura Cristalina de α-Al ₂ O ₃ (a).[18]. En la fase de α-Al ₂ O ₃ , los círculos grandes representan oxígeno, los círculos negros son de aluminio, pequeños círculos vacíos son intersticios octaédricos desocupados (b).[24].....	8
Figura 2. 5 Diagrama binario de TiO ₂ -Al ₂ O ₃ propuesto por Goldberg en 1968.[33].....	10
Figura 2. 6 En química sol-gel, precursores moleculares se convierten en partículas de tamaño manométrico, para formar una suspensión coloidal, o sol. El gel puede ser procesado por diversos métodos de secado para desarrollar materiales con propiedades distintas. [38].....	13
Figura 2. 7 Variación de la Tensión Superficial con la Concentración de tensoactivo. [42].....	16
Figura 2. 8 Diagrama ternario representativo de la diferentes estructuras de agregación en un sistema aceite/tensoactivo/agua. Adaptado de [Davies, 1994].[42].....	17

Figura 2. 9 Según la clasificación de la IUPAC. a) Los seis tipos de isothermas de adsorción y b) tipo de histeresis. [43].....	20
Figura 2. 10 Esquema de la foto-excitación del TiO_2 con luz UV. [46]	22
Figura 2. 11 Efecto de $TiO_2 / H_2O_2 / UVA$ en proteínas purificadas. (a) Cada proteína se expuso a luz UVA durante 2 h con agitación. Las bandas 1 - 5 contenían reacciones de control no tratadas. En las vías 6-10, se añadieron a la reacción 2 g de TiO_2 (b) Cada proteína se mantuvo en la oscuridad en presencia de 2 g de TiO_2 las muestras se iluminaron como en (a). Las proteínas se tiñeron con azul y se analizaron. Cada carril contenía 3 mg de proteína. Carriles: 1 y 6, BSA; 2 y 7, MBP - rhuPrP; 3 y 8, rhuPrP; 4 y 9, rPrP ovina; 5 y 10, rPrP bovina. M, estándares de masa molecular.[48]	25
Figura 2. 12 Degradación del azul de metileno con TiO_2 Aldrich expresada en concentración con relación del tiempo, a) 90 min. sin radiación UV y 60 min. con radiación UV. b) 24 horas sin radiación UV y 90 min. con radiación UV. [49]	26
Figura 2. 13 Degradación del azul de metileno utilizando TiO_2 Degussa P25, expresada en concentración con relación del tiempo, a) 24 horas sin radiación y 90 min radiada con UV. b) 96 horas sin radiación y 90 min radiada con UV. [49]	26
Figura 2. 14 Degradación fotocatalítica del 4-clorofenol utilizando TiO_2 Aldrich, a) 96 horas sin radiación UV y 90 min con radiación UV. b) 7 días sin radiación UV y 90 min con radiación UV.[49].....	26
Figura 2. 15 Degradación del 4-clorofenol utilizando TiO_2 Degussa P25, expresada en concentración con relación del tiempo, a) 24 horas sin y 90 min con radiación UV. b) 7 días sin y 90 min con luz UV.[49].....	27
Figura 2. 16 Efecto del tiempo de irradiación sobre la decoloración de naranja. El $TiO_2-Al_2O_3$ compuesto y TiO_2 puro, ambos se calcinaron a $500^\circ C$. [51]	29
Figura 2. 17 Efecto del tiempo de irradiación UV en naranja de metilo. [52]	30
Figura 2. 18 a) Muestra la eficacia fotónica de los nanocompuestos de $Al_2O_3-TiO_2$ y UV-100 para la fotodegradación de imazapir. b) Cambio de la concentración de imazapir en función del tiempo de iluminación utilizando nanopartículas de TiO_2 y $TiO_2-Al_2O_3$ mesoporosas y UV-100.[53]	31
Figura 2. 19 Evolución de <i>E. coli</i> en la oscuridad después de la desinfección solar: sin catalizador, (a), con TiO_2 / del sistema de luz solar (b). [55].....	32
Figura 2. 20 a) Inactivación de <i>E. coli</i> en presencia de diferentes catalizadores de TiO_2 dopados con Mn. b) inactivación de <i>K. pneumoniae</i> con TiO_2 dopado con Co. [56]	32
Figura 2. 21 Degradación fotocatalítica del colorante azul mezclilla en presencia de TiO_2-Al 4%(79% de degradación), TiO_2-Al 3.5%(77% de degradación), TiO_2-Al 3%(74% de degradación) y Degussa P25 (80% de degradación).[57]	33
Figura 2.22 Patrones XRD de películas de titanio mesoporosas: (a) sintetizadas; Calcinado en (b) $300^\circ C$ y (c) $350^\circ C$. [59].....	34

Figura 2. 23 Patrones de XRD a bajos ángulos de óxidos mixtos de; A) TiO_2 calcinado a (a) 300°C y 400°C. B) Ti-Al calcinado (a) 400 °C y (b) 780 °C. C) Ti–Zr calcinada (a) 400 °C y (b) 700 °C. D) Ti–Nb calcinada a (a) 400 °C and (b) 630 °C [60]	35
Figura 2. 24 Difractogramas a bajo ángulo de los materiales mesoporosos calcinados a) MCM-41, b) FeMCM-41(50), c) SBA-15, d) FeSBA-15(50), e) FeMCM-41(20) y f) FeMCM-41(10). [61]	36
Figura 2 25 Patrones de XRD patrones de (curva A) sintetizado Tergitol 15-S-12 templado MSU-1 Sílice y (curva B) MSU-1 sílice calcinada a 873 K en aire durante 4 horas[62]	37
Figura 2. 26 XRD de formas sintetizadas y calcinadas (600 °C) de un tamiz molecular de sílice MSU-H ensamblado a partir de silicato de sodio y Pluronic P123 (EO20PO70EO20) en condiciones de pH neutro a 60 °C[63]	38
Figura 2. 27 Esporas de <i>B. cinerea</i> (moho gris) y crecimiento de micelio en agar-papa-dextrosa. [65]	40
Figura 2. 28 Fresa contaminada con <i>B. cinerea</i> en dos diferentes etapas de la enfermedad: a) temprana y b) avanzada.[65]	41
Figura 2. 29 Formas de reproducción del moho gris. [67]	41
Figura 3. 1 Ruta de síntesis sol-gel para la mezcla de óxidos mesoporos y su efectividad como fungicida.....	43
Figura 3. 2 Ruta de síntesis por el método sol-gel para la obtencion de TiO_2	45
Figura 3. 3 Suspensiones y preparación de los experimentos en cajas Petri.....	49
Figura 3. 4 a) Cajas Petri en luz y b) oscuridad así como las irradiadas (etiqueta roja) en luz y oscuridad.	49
Figura 3. 5 muestras de hongo con a) medio PD y b) suspensión de titania.....	50
Figura 3. 6 a) Muestra de PD con hongo y muestra de titania con hongo y b) filtración del hongo	51
Figura 4. 1. DRX de TiO_2 , a diferentes temperaturas de calcinación, todos los picos que se observan son de fase anatasa.	57
Figura 4. 2 Difractograma de las diferentes muestras que se hicieron variando el paso y el ángulo 2θ de las corridas para obtención de la curva de los mesoporos.....	59
Figura 4. 3 Muestras de TiO_2 calcinadas a 500°C con los diferentes porcentajes de Tween 20 con 4 h de agitación y 6 min de microondas. a) (TiO_2 ; 0.5; 4; 6) b) (TiO_2 ; 0.75; 4; 6) c) (TiO_2 ; 1; 4; 6).	60
Figura 4. 4 Muestras de TiO_2 calcinadas a 500°C con los diferentes tiempos de agitación, con 1% de Tween 20 y 4 min de microondas. : a) (TiO_2 ; 1; 2; 4), b) (TiO_2 ; 1; 4; 4), c) (TiO_2 ; 1; 6; 4),	62
Figura 4. 5 Muestras de TiO_2 calcinadas a 500°C con los diferentes tiempos de microondas, con 1 % de T20, 2h de agitación. a) (TiO_2 ; 1; 2; 6), b) (TiO_2 ; 1; 2; 4), c) (TiO_2 ; 0.75; 2; 2).	63

Figura 4. 6 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la titania.	65
Figura 4 7 Distribución de tamaño de poro.	67
Figura 4. 8 DRX de muestras a bajos ángulos de las mezclas de titania-alúmina, para la obtención de la curva de mesoporos.	69
Figura 4. 9 Patrón de DRX, de TiO_2 con los diferentes porcentajes de alúmina, todos los picos que se observan son de fase anatasa.	70
Figura 4. 10 Refinamiento Rietveld de los óxidos de titania-alúmina. a) Ti-Al3 b) Ti-Al 6 c) Ti-Al 9.	73
Figura. 4 11 Imágenes de MEB de la muestra en polvo de Ti-Al3, y el tamaño de poro aproximado.	74
Figura 4. 12 Mapeo de la distribución del Ti (rojo), O (Azul), y Al (verde) en los polvos de Ti-Al3. b) espectro EDS.	75
Figura 4. 13 Imágenes de MEB de la muestra en polvo de Ti-Al6, y la medición de poros.	76
Figura 4. 14 Mapeo y Análisis EDS de TiO_2 con 6% de Al.	77
Figura 4. 15 Imágenes de MEB de la muestra en polvo de Ti-Al9, y la medición de poros.	78
Figura 4. 16 a) Imagen del MEB y b) Mapeo de la imagen del MEB, de la muestra en polvo de Ti-Al9.	78
Figura 4. 17 Representa a) El Análisis EDS de Ti-Al9 del segregado y b) El análisis del área general.	79
Figura 4. 18 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la mezcla de titania/alúmina.	81
Figura 4. 19 Distribución de tamaño de poro.	81
Figura 4. 20 Espectro Raman de las mezclas de los óxidos TiO_2/Al_2O_3	83
Figura 4 21 Espectro infrarrojo de sistemas de TiO_2 y $TiO_2-Al_2O_3$	84
Figura 4 22 Espectro de a) transmitancia y b) absorbancia de las muestras titania/alúmina.	86
Figura 4. 23 Curva de energía para obtener el band gap.	87
Figura 4. 24 Modo STEM (campo oscuro) de muestras de titania/alúmina a) 20 nm, b) 10 nm, c) 200 nm.	88
Figura 4. 25 Imágenes de alta resolución con desenfoque mostrando la estructura mesoporosa alrededor de partículas que conforman los óxidos mixtos de titania/alúmina. a) Ti-Al9 b) Ti-Al6 c) Ti-Al3 d) TiO_2	89
Figura 4. 26 Imagen obtenida por MET de alta resolución de nanopartículas de titania con el espaciamiento interplanar junto con la transformada de Fourier correspondientes a la tarjeta COD 9008213.	90
Figura 4. 27 a) Triplicado de radiación UV más luz solar y b) luz solar	92
Figura 4. 28 Resultados del efecto fungicida de las suspensiones titania/alúmina sobre el crecimiento de micelio de <i>B. cinerea</i>	93
Figura 4 29. <i>B. cinerea</i> , resultado de experimento bajo agitación constante de control y titania (1Ti).	94
Figura 4 30 El efecto fungicida de las suspensiones titania/alúmina sobre el crecimiento de <i>B. cinerea</i> en medio líquido	94

Figura 4. 31 Experimento en la incubadora con H₂O₂, imagen representativa del a) crecimiento del hongo con uv + oscuridad, b) del crecimiento del hongo con uv + luz de los diferentes experimentos, c) el crecimiento del experimento y sus diferentes exposiciones de Ti-Al6. . 96

Figura 4. 32 Pruebas de efecto fúngico de medio con las mezclas en polvo de titania/alúmina en micelio..... 97

Figura 4. 33 Pruebas de efecto fúngico de suspensiones de titania/alúmina con esporas. 98

Figura 4 34 a) Infección de las plantas de fresas y b) 10 días después de la infección 100

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1.- Parámetros de las estructuras de TiO₂[18, 20]..... 6

Tabla. 2.2. Distribución de los cultivos ambientales positivos de las superficies tratadas frente a las no tratadas en el MRSA versus el no-MRSA. [53]..... 27

Tabla 2.3. Superficie específica BET de fotocatalizadores compuestos de TiO₂- Al₂O₃ calcinados a diferentes temperaturas [59]..... 28

Tabla 2.4. Área superficial específica de materiales compuestos de TiO₂- Al₂O₃ con diferentes n(Ti)/n(Al).[55] 29

Tabla 3. 1 Concentraciones molares, para una solución de 50 ml, de los diferentes reactivos utilizados para conformar los soles de Ti y las relaciones Ti/Al estudiadas.[70] 46

Tabla 3.2 Listado de condiciones estudiadas de los diferentes parámetros de síntesis. 46

Tabla 3.3 Listado de las Mezclas de TiO₂/Al₂O₃ estudiadas..... 47

Tabla 4.1 Resultados del análisis por BET para las muestras sintetizadas por sol-gel. 66

Tabla 4.2. Comparación de parámetros de red.....70

Tabla 4.3 Resultados de las muestras del BET..... 82

Tabla 4.4 Valores del band gap de los sistemas titania-alúmina. 87

RESUMEN

Una gran cantidad de estudios e investigaciones de los procesos fotoquímicos en fase heterogénea se han desarrollado, en distintos compuestos como fotocatalizadores. El dióxido de titanio se ha mostrado como el más efectivo fotocatalizador para degradar contaminantes mediante el proceso de oxidación. En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de los óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃, sintetizados por el método sol-gel asistido por microondas, utilizando como surfactante el agente direccionante Tween 20 para la obtención de una nanoestructura mesoporosa, utilizando como precursores el tetrabutoxido de titanio y tri-sec butóxido de aluminio. El gel obtenido por microondas fue calcinado a diferentes temperaturas (400°C, 500°C y 600°C) para obtener la fase anatasa de TiO₂ y dopado con diferentes cantidades de alúmina, con el fin de emplearlos como fotocatalizadores en la degradación de patógenos vegetales. En la síntesis de los materiales se encontró que la temperatura a la que se encuentra la fase anatasa es a 500°C, los parámetros de síntesis de 4 h de agitación y 4 min de tratamiento con microondas fueron donde se muestra una mayor área superficial. Estas condiciones se utilizaron para la síntesis de los óxidos mixtos. La mezcla de los óxidos TiO₂-Al₂O₃ dio como resultado la obtención de agregados nanoestructurados mesoporosos en fase anatasa, comprobado por la caracterización en MEB, DRX, Raman e Infrarrojo, donde se muestran los picos y las bandas característicos de la fase anatasa, así como su composición química. Mediante las técnicas utilizadas para la caracterización no se encontró evidencia de segregación de fases de alúmina por lo que se concluye que, por el método de síntesis empleado, se logró que la alúmina entrara en solución sólida en la fase anatasa de la titania en todas las concentraciones aquí estudiadas. Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante Difracción de rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopía Electrónica de Transmisión, Espectroscopía Infrarroja y Raman y Área Superficial Específica. Para determinar la funcionalidad los fotocatalizadores, se realizaron pruebas preliminares, mediante su aplicación en ensayos *in vitro* sobre el crecimiento del hongo fitopatógeno *Botrytis cinerea*, así como en plantas de fresa inoculadas, cultivadas en invernadero.

Palabras clave: Fotocatalizadores, Nanoestructurado Mesoporosos, Sol-gel, Fitopatógeno.

ABSTRACT

Among photochemical processes in heterogeneous phase, titanium dioxide has been shown to be the most effective photocatalyst to degrade contaminants by the oxidation process. In this work, TiO₂-Al₂O₃ mixed oxides were synthesized by the microwave assisted sol-gel method using titanium tetrabutoxide and aluminum tri-sec-butoxide as precursors and using Tween 20 surfactant to obtain a mesoporous nanostructure, the obtained gels were calcined at various temperatures (400°C, 500°C and 600°C), in order to use them as photocatalysts in the degradation of plant pathogens. In the synthesis of the materials it was found that the temperature at which the anatase phase is obtained was 500°C, the parameters of synthesis of 4 h of stirring and 4 min of treatment with microwave were showing a greater surface area. These conditions were used for the synthesis of the mixed oxides. The mixture of TiO₂-Al₂O₃ oxides resulted in the obtention of mesoporous nanostructured aggregates in the anatase phase, verified by the characterization in MEB, DRX, Raman and Infrared Spectroscopies, showing the characteristic peaks and bands of the anatase phase, as well as their chemical composition. The techniques used for characterization were X-ray diffraction, Scanning Electron Microscopy, Transmission Electron Microscopy Infrared and Raman Spectroscopy, and Specific Surface Area measurement, no evidence of alumina phases segregation was found. Probing that with the synthesis method used, it was possible that the alumina entered solid solution in the anatase phase of Titania in all the concentrations studied here. To determine functionality of the obtained photocatalysts, preliminary tests were carried out using *in vitro* assays on the growth of the phytopathogen fungus *Botrytis cinerea*, as well they were applied in inoculated strawberry plants, grown in greenhouse.

Keywords: Photocatalyst, Nanostructured, Mesoporous, Sol-gel, Phytopathogen.

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

El hombre, los materiales y la ciencia han evolucionado en el transcurso del tiempo y continúan haciéndolo. El mundo actual es de cambios dinámicos y los materiales no son la excepción. El objetivo principal de la ciencia de los materiales es el conocimiento básico de la estructura interna, las propiedades y la elaboración de materiales con aplicaciones específicas. En las últimas décadas surgieron varias iniciativas interesantes de los materiales que revolucionaron el futuro de la ciencia. Los materiales como dispositivos inteligentes a escala de tamaño micrométrico, y nanomateriales, son dos clases que modificaron profundamente a todas las industrias. Los materiales pueden ser metálicos, poliméricos, cerámicos, o compuestos. [1] Conceptualmente, la nanotecnología se refiere a las actividades científicas y tecnológicas llevadas a cabo a escala atómica y molecular, a los principios científicos y a las nuevas propiedades que pueden comprenderse y controlarse cuando se interviene a dicha escala.[2]

A menudo se mencionan términos tales como compuestos nanocristalinos, nanomateriales, nano estructuras, nanocompuestos, nanotecnología, nanociencia, nanotubos, nanopartículas, etc. y resulta casi infinita la cantidad de palabras con el prefijo que involucra al nanómetro. El desarrollo de esta disciplina se produce a partir de las propuestas de Richard Feynman, quien es considerado el padre de la "nanociencia", con premio Nobel de Física, quien en 1959 propuso fabricar productos en base a un reordenamiento a escala de átomos y moléculas. La nanotecnología, por lo tanto, es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a escala nano, y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nanoescala. [3]

Actualmente, las ciencias e ingenierías modernas de nanomateriales forman un campo complejo y muy demandante para científicos de diversas disciplinas. Con la síntesis de nuevos materiales de dimensiones nanométricas es necesario entender sus propiedades y buscar además aplicaciones prácticas que contribuyan al desarrollo y bienestar de la sociedad. Es por eso que una de las áreas que requiere más atención es la fitopatología. Porque al igual que los seres humanos y los animales, las plantas están sujetas a enfermedades. A fin de mantener un suministro de alimentos suficientes para la población mundial, es necesario que los involucrados en la producción de plantas, contribuyan para encontrar formas de combatir las enfermedades que son capaces de

destruir los cultivos en gran escala. Hay muchas ramas de la ciencia que participan en el control de enfermedades de las plantas. Entre ellos se encuentran la biología, bioquímica, biotecnología, ciencia en suelos, la genética y mejoramiento de plantas, la meteorología, la micología (hongos), nematología (nematodos), virología (virus), y la fitología. La química, la física, y las estadísticas también juegan un papel en el mantenimiento científico de sanidad vegetal. El estudio de las enfermedades de las plantas se llama fitopatología.[4]

Las enfermedades más comunes de las plantas cultivadas son la marchitez bacteriana, el chancro del castaño, tizón de la papa, el tizón del arroz, la roya, mildiú veloso, el cornezuelo, nudo de la raíz y la del mosaico del tabaco, sin embargo hay más de 50,000 enfermedades que atacan a las plantas. Éstas pueden ser categorizadas como aniquiladoras, devastadoras, limitantes o debilitantes. Como el término sugiere, las enfermedades aniquiladoras pueden borrar totalmente un cultivo, mientras que una enfermedad devastadora puede ser grave durante un tiempo y luego desaparece.

Durante los últimos 50 años, se combaten las enfermedades de las plantas a través del uso de métodos modernos de gestión agrícola, como, la fertilización de cultivos, técnicas de riego y control de plagas, que han hecho posible que se puedan producir suficiente comida para alimentar a la población y tener excedentes para la exportación. Sin embargo, el uso de plaguicidas, fungicidas, herbicidas, fertilizantes y otros productos químicos para el control de enfermedades de las plantas también plantean riesgos ambientales significativos, el aire, agua y suelo pueden saturarse con los productos químicos que pueden ser dañinos para la salud humana y para el ecosistema en general.[4]

Las enfermedades de las plantas pueden ser infecciosas (se transmiten de una planta a otra) por insectos, bacterias, nemátodos, virus, y fitoplasmas o no infecciosas que se refieren generalmente como trastornos, causados por factores abióticos, como la temperatura, la luz, agentes químicos y agua o deficiencias de nutrientes.[5]

Se está investigando la aplicación de los denominados “procesos de oxidación avanzada”, basados en la generación de especies reactivas del oxígeno (ROS), de ataque poco selectivo, que son capaces de mineralizar los contaminantes orgánicos e inorgánicos. Entre los tratamientos de oxidación avanzada, destaca la fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio como catalizador. En la última década, los avances de la nanotecnología han permitido desarrollar nuevos productos con base de TiO₂ que ha aumentado significativamente su efectividad fotocatalítica.[6]

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo general

Obtener nanopartículas de titania/alúmina por el método sol-gel asistido por microondas y probar *in vitro* y en plantas el efecto biostático de un hongo fitopatógeno.

1.1.2 Objetivos particulares

- 1.- Obtener una suspensión precursora de TiO₂/Al₂O₃ mediante una reacción de hidrólisis de butóxido de titania y tri sec butóxido de aluminio para la obtención de agregados de óxidos mixtos.
- 2.- Formar agregados mesoporosos de titania/alúmina en fase anatasa.
- 3.- Probar *in vitro* la actividad biostática del nanoestructurado obtenido.
- 4.- Evaluar la efectividad de la fotocatalisis en la degradación del organismo fitopatógeno.

1.2 JUSTIFICACIÓN

El siglo XX ha sido un siglo de enormes progresos científicos y tecnológicos, con avances en áreas muy variadas y con gran impacto, un ejemplo son los nanotubos de carbono, los fulerenos y un abanico de estructuras de autoensamblaje y de partículas de tamaño nanométrico llenas de promesas gracias a sus extraordinarias e inesperadas propiedades, dando así comienzo a un esfuerzo mundial en nanotecnología.[7]

Actualmente hay una cantidad enorme de investigaciones en el mundo para perfeccionar, afinar y descubrir técnicas experimentales que produzcan nanoestructuras. Los catalizadores nanoestructurados obtienen mayor reactividad (actividad química) que los normales, además, si se fabrican con materiales nanoestructurados, se les puede conferir propiedades catalíticas con un incremento del área superficial. El dióxido de titanio es un semiconductor con diversas aplicaciones y en el campo de la fotocatalisis ha demostrado una gran eficiencia en la degradación de contaminantes. Además, al incorporar iones dopantes aumenta el desempeño fotocatalítico.[8]

Las enfermedades de las plantas han causado graves pérdidas a los seres humanos de varias maneras. Por ejemplo, el hambre y el desarraigo de las familias como resultado de la hambruna como fue el caso de Irlanda durante la primera mitad del siglo XIX, causada por la infección de tizón tardío en la patata (1845-1849). Ya que no hay programas de gestión para enfermedades específicas, porque estas pueden variar dependiendo de las circunstancias de la cosecha, su

ubicación, gravedad de la enfermedad, las regulaciones y otros factores. La mayoría de los países tienen algún organismo como el Servicio de Extensión Agrícola o el Departamento de Estado de Agricultura, que formula y promulga las recomendaciones de manejo de enfermedades para ese país. La participación de estos organismos es especialmente importante, en las prácticas incluyen algún componente regulado, tales como pesticidas o garantías. Las estrategias, tácticas y técnicas utilizadas en el manejo de enfermedades pueden agruparse en uno o más propios de principios generales de acción. Diferencias entre estos principios a menudo no son claras. El sistema más simple consiste en dos principios, la prevención y la terapia. [9]

Los nanomateriales hoy en día son diseñados para que posean propiedades específicas. Por lo que en este trabajo se propone, el uso de la síntesis de agregados nanoestructurados de TiO₂/Al₂O₃ por el método sol-gel asistido por microondas para evaluar la actividad fotocatalítica del sistema en la eliminación *in situ* de un organismo patógeno vegetal; el hongo *Botrytis Cinerea* y como medio de excitación será la luz solar, también evaluar la aplicación de los agregados en plantas y probar la efectividad de la fotocatalisis en la degradación del organismo. La alúmina estabilizará la fase anatasa, reducirá la banda prohibida de la titania y mejorará la efectividad fotocatalítica.

1.3 HIPÓTESIS

El TiO₂ es un material semiconductor, utilizado como fotocatalizador, ha mostrado ser efectivo para degradar contaminantes mediante el proceso de oxidación, especialmente en fase anatasa. El estudio de las propiedades estructurales y superficiales de los óxidos mixtos de TiO₂, ha permitido el desarrollo y mejora de diversos materiales para su aplicación catalítica. Mediante el método sol-gel y el uso de surfactante asistido por microondas se desarrollara un agregado mesoporoso de semiconductores mixtos TiO₂/Al₂O₃ con actividad fotocatalítica.

La adición de la Al₂O₃ conducirá a la obtención de una mayor porosidad y área específica, estabilizará la fase anatasa de la titania y reducirá su *band gap* haciéndolo fotosensible en el rango de luz ultravioleta a luz visible, mejorando así sus propiedades fotocatalíticas por radiación de luz solar, lo que permitirá tener un efecto biostático sobre el organismo fitopatógeno en concentraciones muy reducida.

Capítulo II

MARCO TEÓRICO

Nanociencia es el estudio de los fenómenos y la manipulación de materiales a escala nanométrica. Nanotecnología es el diseño, caracterización y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas complejos mediante el control de la forma, el tamaño y las propiedades de la materia a escala nanométrica. Puesto que el término “nanotecnología” abarca un amplio rango de herramientas, técnicas y potenciales aplicaciones, algunos científicos encuentran más apropiado llamarlas nanotecnologías, y entre las disciplinas que convergen en ellas se encuentran la química, la física, la biología, la medicina y la ingeniería, entre otras. [10]

El comportamiento de los materiales con dimensiones en el rango de los nanómetros está regido por las leyes de la mecánica cuántica. Los sistemas con esas dimensiones constan de un número reducido de átomos, al menos en una de sus dimensiones. La mecánica cuántica, proviene del hecho de que en el mundo atómico todo está constituido por pequeños paquetes o *quanta*, trátase de la materia (electrones, nucleones, etc.), la radiación electromagnética (fotones), los movimientos térmicos de los átomos en torno a puntos de equilibrio (fonones), la transmisión de energía magnética (magnones), etc. En la escala de nanómetros, los efectos de confinamiento cuántico dominan las propiedades electrónicas y ópticas de los sistemas bajo estudio. Esto, a su vez, permite estimular la respuesta de estos sistemas para aplicaciones específicas. [11]

A través de la nanotecnología se imagina la posibilidad de acceder a nanoestructuras de fases metaestables con propiedades tales como superconductividad o magnetismo, o de crear instrumentos miniaturizados, como sensores biológicos que alerten de enfermedades en estadios tempranos, nano-robots que puedan reparar un daño interno y remover toxinas de nuestro organismo, o llevar a escala nanométrica sensores de toxinas en el ambiente. En todo caso, la síntesis y procesamiento de nanomateriales es el punto esencial para el desarrollo de la nanotecnología. El estudio de nuevas propiedades físicas y aplicaciones de nanomateriales solo es posible cuando estos materiales son sintetizados en las dimensiones, forma, estructura y composición química deseadas. [2]

Las nanopartículas pueden ser producidas por diferentes métodos químicos y biológicos, los métodos químicos se utilizan comercialmente, ya que la nanotecnología puede proporcionar la

comprensión, sin precedentes, sobre los materiales y dispositivos, e impacta muchos campos. Mediante el uso de la estructura a escala nanométrica como una variable física sintonizable, se pueden ampliar considerablemente la gama de rendimiento de los productos químicos y materiales existentes, como los cerámicos y metales nanoestructurados que han mejorado en gran medida las propiedades mecánicas.[12] Los nanomateriales pueden ser potencialmente utilizados en la protección de cultivos, sobre los agentes patógenos de una manera similar a los pesticidas químicos, o, los nanomateriales se pueden utilizar como vehículo de los ingredientes activos de pesticidas, que inducen de defensa del huésped, etc. Debido al tamaño ultra-pequeño, las nanopartículas pueden golpear las partículas de virus / objetivo y pueden abrir un nuevo campo de control de virus en las plantas.[13] Hay muchos tipos de nanomateriales producidos intencionalmente, y se espera una gran variedad de otros para aparecer en el futuro.[14]

Las investigaciones realizadas en materiales nanoestructurados (amorfo o cristalinos) han generado una enorme expectativa en la producción de estos materiales debido a sus propiedades químicas y físicas a escala nanométrica. Las diferencias se deben a que los materiales nanoestructurados presentan mayor volumen específico y regiones interfaciales altamente desordenadas conocidos como estados de superficie. De tal forma, que las propiedades químicas y físicas de los materiales nanoestructurados se clasifican en aquellas que están determinadas por sus interfaces, o bien aquellas que son originadas por el tamaño de cristalito. Particularmente atractiva es la posibilidad de que, debido a su dependencia con el tamaño de cristal, las propiedades físicas y químicas, tales como eléctricas, ópticas, magnéticas, fotoquímicas, texturales, catalíticas, electrocatalíticas, o alguna otra, puedan ser controladas para mejorar el desempeño del material. [15]

2.1 SEMICONDUCTORES

En función de sus propiedades eléctricas, los materiales se clasifican en tres grupos; conductores, semiconductores, y aislantes. En la Figura 2.1 se puede observar como diferenciar un material conductor de un semiconductor y un aislante dependiendo del posicionamiento de bandas de las bandas de valencia y de conducción. En el primer caso se puede ver un traslape de las bandas de valencia y conducción, por lo tanto hay libre movimiento de electrones, comportamiento típico de un metal.

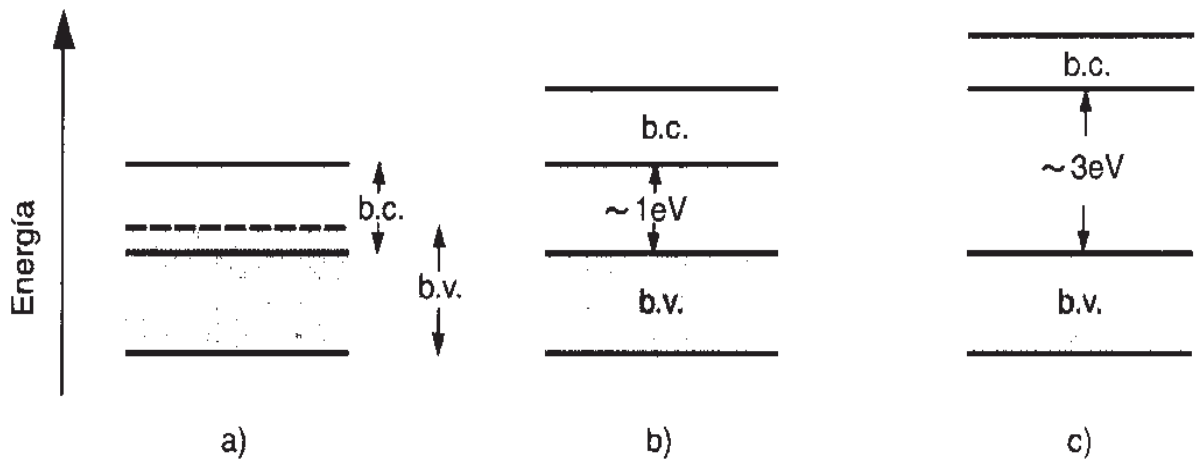


Figura 2 1 Estructura de bandas en materiales de tipo: a) conductor, b) semiconductor, c) aislante. [16]

El segundo caso se encuentran separadas dichas bandas, ocasionando que el flujo de electrones sea muy poca u ocurra solo bajo ciertas condiciones a estos se les llama semiconductores. Los semiconductores forman un grupo de materiales que presentan un comportamiento intermedio entre los conductores y los aislantes. Sin embargo, la conductividad de estos materiales es una función creciente con la temperatura de forma que a la temperatura ambiente la mayoría de los semiconductores presentan una conductividad apreciable, aunque siempre es menor que la de un metal. Incluso a una temperatura dada, es posible variar a voluntad la conductividad de estos materiales si se les añade una cantidad controlada de impurezas de determinados elementos químicos. En el tercer caso la separación de ambas bandas es muy grande y no permite transportar electrones a la banda de conducción aun con incremento de temperatura, por lo tanto, presenta mayor resistencia que un semiconductor. El valor de band gap para materiales semiconductores comúnmente es menor a 3 eV , mientras que para materiales aislantes es mayor de 3 hasta 5 eV , un caso extremo, de este tipo de materiales, es el diamante una barrera de energía de 6 eV , para este aislante no es posible ganar energía por absorción de fotones por lo que es totalmente transparente a la luz visible.

Es precisamente, la posición del nivel de Fermi que puede desplazarse a valores mayores o inferiores de energía mediante la sustitución de parte de los átomos del sólido por impurezas o bien por la presencia de defectos en la red esta característica la que ha permitido desarrollar una gran variedad de componentes y dispositivos basados en los materiales semiconductores [16] Si el

semiconductor no contiene impurezas que modifiquen la conductividad (aportando electrones o huecos), se dice que el semiconductor es intrínseco y a la concentración de electrones (o de huecos) se le denomina concentración intrínseca de portadores. Por el contrario, los semiconductores dopados contienen impurezas para modificar de forma controlada la conductividad. Los átomos de las impurezas substituyen a los átomos del semiconductor: Según las impurezas que introduzcamos, obtenemos dos tipos de semiconductores dopados (tipo N y tipo P).[17]

Semiconductor tipo negativo (N). Tiene impureza donadora: impureza de valencia mayor, es decir tiene un electrón extra que no participan en el enlace y que queda por tanto muy débil ligado al propio átomo, por esta razón a temperaturas próximas a la del medio ambiente este electrón recibe suficiente energía térmica para romper su enlace, quedando en completa libertad para moverse a través del cristal. Éste queda ionizado con carga positiva.

Semiconductor tipo positivo (P). Tiene impurezas aceptadoras: impureza de valencia menor, es decir le falta un electrón o tiene un hueco, que aparecen en la banda de valencia a la temperatura ambiente un numero de huecos aproximadamente igual al de átomos de impurezas debido a la excitación de electrones desde la banda de valencia a los niveles de energía correspondientes a los átomos de impureza. El átomo de impureza queda ionizado, con carga negativa.

Los fotocatalizadores de mayor interés son los materiales semiconductores, por su capacidad de generar pares electrón-hueco, con un tiempo de vida lo suficientemente largo para participar en reacciones REDOX superficiales. A temperaturas de 0 K y en el estado fundamental, el potencial químico de los electrones de valencia se designa como Energía de Fermi (EF), nivel que constituye el umbral energético por encima del cual no existe ocupación electrónica.[16]

2.2 CERÁMICOS

Los óxidos de cerámica representan el grupo más extenso de materiales cerámicos producidos hoy, se dividen en "tradicionales" y "avanzados". Los cerámicos avanzados requieren una mayor calidad y alta pureza de las materias primas, así como el control cuidadoso de las condiciones de procesamiento y microestructura de los materiales. Los óxidos encontrados en estas cerámicas incluyen principalmente óxidos de metales tales como aluminio, zirconio, titanio y elementos de tierras raras. Así como los que recientemente se han convertido en un tema de interés para la

comunidad cerámica debido a sus propiedades interesantes, como TiO_2 , ZnO , CeO , y Y_2O_3 . Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos semiconductores como el TiO_2 en diferentes formas alotrópicas o compuestos ternarios tales como titanatos o espinelas.[18]

2.2.1 Dióxido de titanio (TiO_2)

El TiO_2 se presenta en la naturaleza comúnmente en tres fases cristalinas como se muestra en la Figura 2.2, a pesar que presentan estructuras similares con cadenas de TiO_6 donde cada átomo de Ti^{4+} está rodeado de seis átomos de O^{2-} formando octaedros, diferenciándose una de la otra por la distorsión de cada octaedro y por el acomodo de sus celdas unitarias.

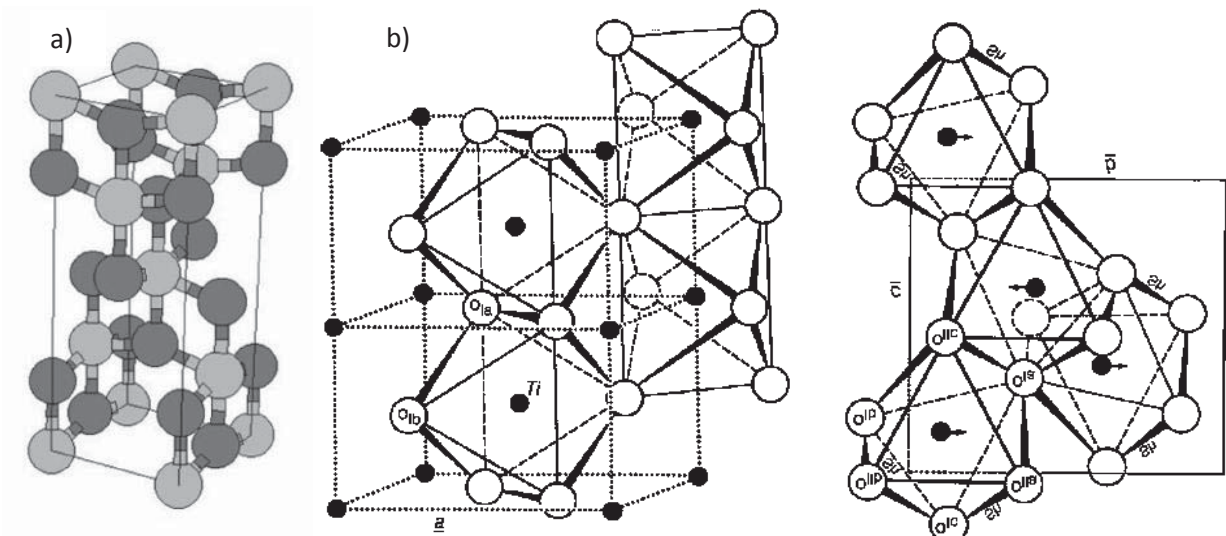


Figura 2. 2 Configuración de las estructuras cristalinas de TiO_2 :A) Anatasa;B) Rutilo y C) Brookita.[18]

La anatasa y rutilo presentan estructura tetragonal, la diferencia entre ambas es que los ejes de los vértices de la estructura anatasa son más largos y sus octaedros se conectan principalmente por sus vértices, mientras que en los octaedros de rutilo se unen por sus aristas.

Como lo requiere la regla electrostática de valencia, cada átomo de O es compartido por tres octaedros. Para el rutilo y el TiO_2 de alta presión (brookita), cada octaedro tiene dos lados comunes con otros octaedros, mientras que en la brookita son tres y en la anatasa cuatro los lados compartidos por octaedros. Se ha demostrado experimentalmente que la fase anatasa presenta

más alta actividad fotocatalítica comparada con las otras dos fases cristalina. [18, 19] En la Tabla 2.1 se presentan los parámetros de las estructuras de TiO₂ en cada una de las fases cristalinas.

Tabla 2.1.- Parámetros de las estructuras de TiO₂[18, 20]

Radio atómico (nm)		Radio iónico (nm)					
O	0.066 (covalente)	O (-2)	0.140				
Ti	0.146 (metálico)	Ti (+4)	0.064				
Fase	Estructura cristalina	Grupo espacial	Parámetros de red				
			a	b	c	c/a	β (°)
Anatasa	Tetragonal	$D_{4h}^{14} - P4_2/mmm$	0.373	---	0.937	2.51	---
Rutilo	Tetragonal	$D_{4h}^{19} - I4_1/amd$	0.458	---	0.295	0.64	---
Brookita	Ortorrónica	$D_{2h}^{15} - Pbca$	0.543	0.9166	0.5135	0.944	---
β-TiO ₂	Monoclinica	$C2/m (12)$	1.216	0.3735	0.6513	0.533	107.3

Por lo anterior, el rutilo y la fase de alta presión son las formas más estables del TiO₂, por ello muchos compuestos cristalizan presentando estos dos tipos de estructuras, mientras que muy pocos ejemplos se conocen de materiales metaestables que presentan estructuras anatasa y brookita.[20, 21]

A pesar de que la brecha de energía experimental de la anatasa es 3.2 eV, en comparación con el rutilo de 3.0 eV, el rendimiento fotocatalítico de anatasa generalmente se considera superior a la del rutilo aunque este sea más estable.[22]

El dióxido de titanio (TiO₂), especialmente en fase anatasa, es ampliamente utilizado como fotocatalizador por sus propiedades ópticas y electrónicas, bajo costo, estabilidad química y baja toxicidad, principalmente.

Un gran número de trabajos han reportado que es un buen fotocatalizador debido a que posee un adecuado valor de banda prohibida, que bajo luz UV genera pares de electrones y agujeros en TiO₂.

Estos reducen y oxidan respectivamente cualquier sustancia adsorbida sobre la superficie de la anatasa, produciendo así los radicales OH⁻ Y O²⁻. Que son capaces de descomponer la mayoría de los compuestos orgánicos y matar las bacterias; Por consiguiente, esto representa un gran potencial para que los cristales de anatasa se utilicen en la purificación de agua y aire, o como remediación de aguas residuales. En la Figura 2.3 puede apreciarse de mejor manera el arreglo octaédrico de ambas estructuras en forma tridimensional.

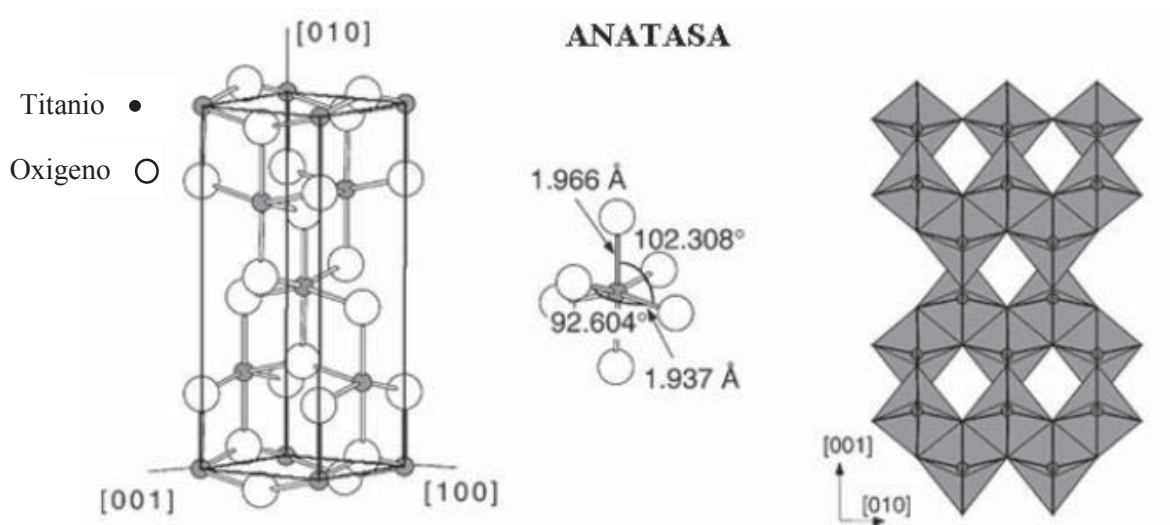


Figura 2. 3 La estructura de la anatasa donde se indica la longitud del enlace y ángulos de coordinación de los átomos de Ti y el apilamiento de los octaedros en la estructura.[23]

Además, es utilizado como pigmento blanco, por sus propiedades de dispersión, recubrimiento anticorrosivo, sensor de gases, absorbente de rayos UV en productos cosméticos y de manera general en la industria cerámica. Polvos de dióxido de titanio han sido obtenidos utilizando diversos métodos, entre ellos: síntesis química en fase vapor, hidrotérmica, precipitación controlada y el denominado proceso sol-gel, entre otros [18, 21].

2.2.2 Óxido de aluminio (Al_2O_3)

El óxido de aluminio puro es relativamente raro, pero se puede encontrar en forma de cristal único, cuando se utiliza como una piedra preciosa en su azulado (zafiro) o rojo (rubí, debido a la mezcla de cromo). La alúmina policristalina es el más utilizado como cerámica para aplicaciones estructurales. La única modificación cristalográfica termodinámicamente estable de la alúmina es $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, o corindón.

En la Figura 2.4 (a) se muestra la estructura del corindón que tiene una red cristalina hexagonal con los parámetros celulares de $a = 4.754 \text{ \AA}$ y $c = 12.99 \text{ \AA}$. Los iones O^{2-} se disponen en disposición hexagonal cerrada, con los cationes Al^{3+} ocupando dos tercios de las posiciones intersticiales octaédricas, la Figura 2.4 (b) muestra el plano basal para la fase de α -alúmina y la disposición para las capas de oxígeno y aluminio. La ubicación del catión vacante se utiliza para describir la disposición de los tres tipos diferentes de capas catiónicas en la serie a-b-c-a-b-c.[18].

La disposición completa de los aniones y cationes que forman la celda unitaria para la fase de α -alúmina es A-a-B-b-A-c-B-a-A-b-B-c-A. Los parámetros de red para la estructura hexagonal son ($a_0 = 4.7589 \times 10^{-8}$ cm y $c_0 = 12.991 \times 10^{-8}$ cm) y el radio iónico para el ion de aluminio es de 0.053 nm y es de 0.138 nm para los iones de oxígeno. [24]

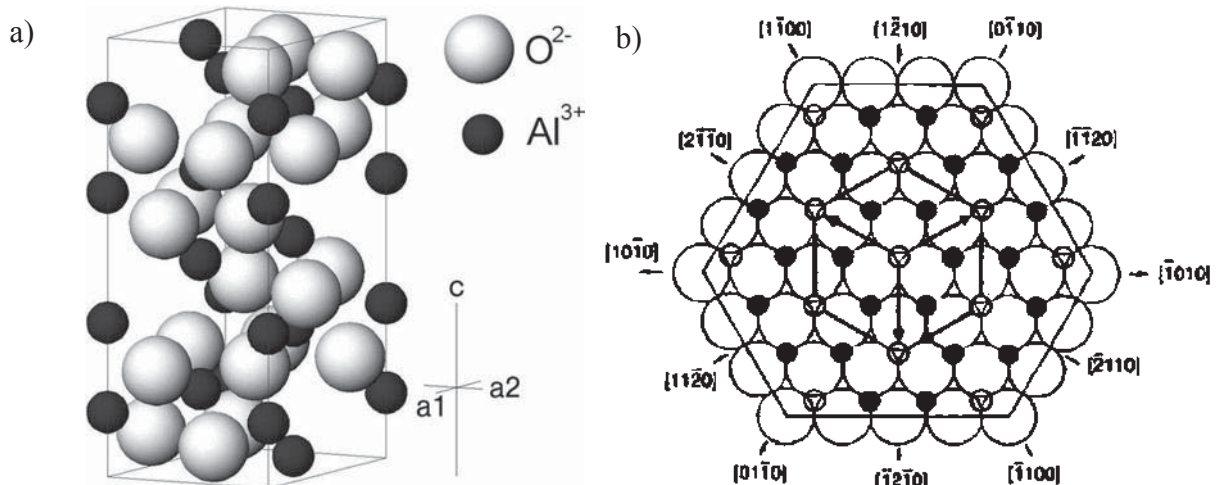


Figura 2. 4 Estructura Cristalina de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a).[18]. En la fase de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, los círculos grandes representan oxígeno, los círculos negros son de aluminio, pequeños círculos vacíos son intersticios octaédricos desocupados (b).[24]

La alúmina es un soporte anfótero con abundante cantidad de grupos OH superficiales. Existen varias modificaciones cristalinas de Al_2O_3 entre los 200 y 1200°C. Las formas más comunes son la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es una de las sustancias más duras. La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es un óxido metaestable y no se encuentra de forma natural, se caracteriza por formar partículas de tamaño pequeño, porosas y de gran superficie. Debido a esta propiedad es utilizado como absorbente, catalizador o soporte para el tratamiento de contaminantes. [25].

Las propiedades eléctricas de la alúmina lo hacen adaptable para su uso en muchas aplicaciones ya que es un material dieléctrico de baja pérdida, la constante dieléctrica lo coloca bien dentro del rango de aislamiento con un valor de 8.1 a 1 MHz, están influenciadas por la presencia de impurezas de los límites de grano, especialmente de los álcalis, hierro y titanio.[18] También es un semiconductor que presenta propiedades ópticas y catalíticas, de gran aplicación, es además un cerámico considerado de alta tecnología con amplias aplicaciones como material estructural debido a sus buenas propiedades mecánicas. [26]

2.2.3 Óxidos mixtos del sistema $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

El dióxido de Titanio, TiO_2 , es actualmente uno de los semiconductores más investigado y utilizado en una amplia gama de procesos, incluyendo conversión y almacenamiento de energía solar, síntesis orgánica, desinfección y mineralización de compuestos orgánicos. En fotocatalisis es el semiconductor más usado, ya que es química y biológicamente inerte, no es tóxico, es estable a la corrosión fotoquímica y química, posee un gap de energía de 3.2e.v., es abundante y barato. Una desventaja del uso del TiO_2 como fotocatalizador es que absorbe solo luz UV de ≤ 387 nm y hay una fracción significativa de la radiación solar que no es usada en reacciones de fotocatalisis con TiO_2 . Una forma de extender su rango de foto-absorción es el dopaje del TiO_2 con iones metálicos. La introducción de dopantes ayuda a reducir el gap de energía, incrementando su sensibilidad espectral hacia la luz visible, lo que permite la utilización de la radiación visible además de la ultravioleta y esto conlleva a una disminución en los costos derivados por el uso de lámparas de radiación UV. La selección de dopantes se hace considerando que sus radios iónicos sean cercanos a los del Ti^{4+} y con relativa facilidad podrían incorporarse a la estructura cristalina del TiO_2 . [27]

Los elementos de aleación cambian la temperatura de transformación alotrópica y pueden dividirse en cuatro grupos, α -estabilizadores [Al, O, N, C], β -estabilizadores (que se divide en 2: β -isomorfos [V, Mo, Nb, Ta] y β -eutectoide [Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Si]) y neutralizadores [Zr, Sn]. Las propiedades de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dependen fuertemente de la concentración de TiO_2 , del método de preparación y de la temperatura de calcinación. El óxido de aluminio en su fase alfa proporciona buena porosidad y área superficial para una buena dispersión del catalizador, el TiO_2 proporciona estabilidad al catalizador. [28]

La adición de otros óxidos puede mejorar las propiedades del TiO_2 , tanto en textura como en resistencia térmica. En este sentido, la adición de Al_2O_3 que tiene propiedades de textura más estable puede conducir a catalizadores con propiedades catalíticas interesantes. [29] Tanto Al_2O_3 como TiO_2 se usan como catalizadores individuales para muchos procesos químicos y poseen varias ventajas. En particular, TiO_2 tiene alta actividad fotocatalítica bajo irradiación UV pero un área de superficie específica relativamente pequeña, mientras que Al_2O_3 ofrece una superficie específica más grande y una alta estabilidad térmica, pero no tiene buenas propiedades fotocatalíticas. La alta actividad de las dispersiones de semiconductores, es difícil de predecir porque depende de muchos factores: el procedimiento de síntesis, composición, estructura,

adsorción selectiva, tamaño de partícula, porosidad, morfología y otros. Aumentando el contenido de Al se informó que aumenta la superficie específica de los compuestos, para garantizar la mesoporosidad a temperaturas de hasta 800°C , y en algunos casos para mejorar su proceso de oxidación avanzado en el rango visible.[30]

Hong Wei y col, mencionan que el óxido compuesto de titania-alúmina es una estructura compleja y con propiedades bajo condiciones en reacción.[31] Si partimos de el diagrama binario de titanio-aluminio mostrado por Karabi y col, de Massalski, donde el diagrama muestra que el aluminio tiene una solubilidad máxima de alrededor de 7 % en peso en el titanio a una temperatura de 500°C .[32] El diagrama binario Fig.2.5 presenta las fases solidas en equilibrio en el sistema titania/alúmina, donde hasta alrededor de 1100°C no se observa algún compuesto o fase que no sea la mezcla de los óxidos, independientemente de la concentración molar de los elementos.

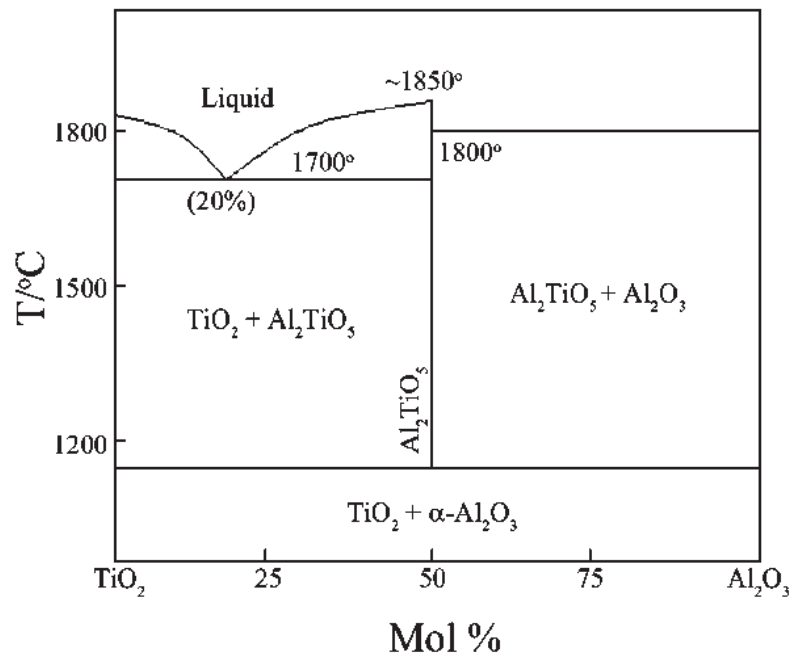


Figura 2. 5 Diagrama binario de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ propuesto por Goldberg en 1968.[33]

Pero siguiendo por Kear y col, en el trabajo llevado a cabo en la fusión de plasma y la homogeneización de una alimentación de polvo de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (50/50), seguido por la rápida solidificación de las partículas fundidas en agua fría, demostraron mediante el análisis de probetas que los polvos obtenidos tenían aproximadamente un 50% de contenido amorfo, 40% de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ en estado metaestable con tamaño de grano alrededor de 20-30 nm y 10 % de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

con tamaño de grano de 60-80 nm abajo de 1000°C, a partir de esta temperatura encontraron la primera fase intermedia al parecer tiene una estructura desconocida, a 1200°C , aparece una fase tetragonal también metaestable y, además, se descompone a 1400°C en el de dos fases en equilibrio, que consiste en una mezcla aproximadamente 1:1 α- Al₂O₃ (escala micrométrica) y α - Al₂O₃ que coprecipita con el Al₂O₃· TiO₂. [34]

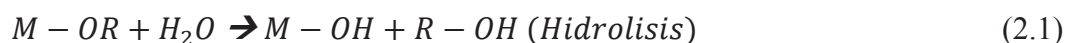
Las ventajas del sistema mixto de TiO₂/Al₂O₃, en relación a la fase de titanio pura:

- ❖ Los óxidos mixtos presentan una alta área específica y porosidad mayor en relación a la TiO₂.
- ❖ Cumplen la función de estabilizador de fase, ya que evita la transformación de anatasa a rutilo.[35]

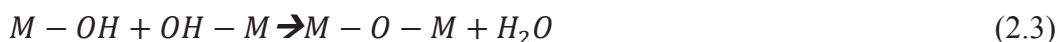
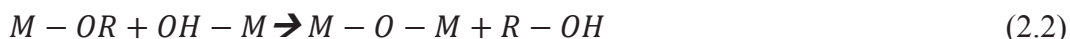
2.3 PROCESOS SOL-GEL

El proceso sol-gel es una reacción química que parte de un ion o un compuesto molecular y forma una red tridimensional a través de la formación de enlaces de oxígeno entre los iones y la liberación de agua u otras moléculas pequeñas.[36] El sol-gel puede producirse a partir de precursores inorgánicos u orgánicos (por ejemplo, nitratos o alcóxidos). Los alcóxidos metálicos son miembros de la familia de los meta / orgánicos, que tienen un ligando orgánico unido a un átomo de metal o metaloide. Los alcóxidos metálicos M(OR)_z son precursores populares porque reaccionan fácilmente con el agua, son en general muy reactivos debido a la presencia de grupos OR altamente electronegativos que estabilizan M en su estado de oxidación más alto y hacen que M sea muy susceptible al ataque nucleofílico. [37]

En el proceso acuoso sol-gel, la especie formada en la primera etapa es un enlace M-OH que no es estable y reacciona con otras especies. Este primer paso se llama hidrólisis. En una segunda etapa, el grupo M-OH lábil se condensa con otros grupos M-OH o M-OR (si los alcóxidos son los precursores en la etapa sol-gel) para formar enlaces M-O-M bajo liberación de agua o alcohol, así, se forma una red tridimensional. Generalmente, las especies producidas no se condensan completamente en este proceso controlado cinéticamente, pero aún incluyen agua o grupos OH.



Una vez que ocurre la hidrólisis la reacción de condensación guiará la formación de hidróxidos u óxidos hidratados.



Estructuralmente, la hidrólisis y condensación conducen primero a partículas sólidas que están suspendidas en el líquido, llamado sol. Sin embargo, las partículas contienen en sus grupos de superficie todavía activos en etapas de condensación y por lo tanto, se reticulan a un gel. Esta última se define como una red sólida que contiene líquido en sus poros. Normalmente se aplican ácidos o bases como catalizadores para acelerar el proceso sol-gel. Los catalizadores tienen un impacto importante en la estructura final de la red derivada. Este comportamiento diferente se basa en la compleja interacción entre las velocidades relativas de hidrólisis y condensación influenciadas por los catalizadores.

La transición sol-gel depende de la cantidad de precursor, agua, catalizador, temperatura y pH. El material sólido final tiene muchos grupos OH superficiales, que pueden estabilizarse mediante enlaces de hidrógeno con el disolvente y el agua residual. Además, después de la gelificación, todavía hay muchos grupos alcóxido residuales y grupos OH no condensados presentes en el material. En la etapa de envejecimiento, estos grupos reaccionan entre sí para formar más agua y alcoholes. Por lo tanto, el tiempo de envejecimiento tiene un impacto importante en las propiedades texturales del material. La condensación adicional, conduce a una densificación del material y por lo tanto a una contracción del gel. El envejecimiento puede ser acelerado por el aumento de las temperaturas. Pero esto también puede conducir a la formación de grietas en los geles puros [36]

En comparación con las fuentes convencionales de materias primas cerámicas, a menudo, los precursores químicos sintéticos son una fuente uniforme y reproducible de materias primas que pueden ser hechos muy puros a través de diversos medios sintéticos. Las bajas temperaturas de procesamiento, que resultan del control microestructural (por ejemplo, superficies superficiales elevadas y tamaños de poros pequeños), expanden las regiones de formación de vidrio evitando la cristalización o separación de fases, poniendo a disposición del tecnólogo nuevos materiales. En el sentido opuesto, el control microestructural resulta de bajas temperaturas de procesamiento, puesto que se conservan las estructuras porosas y metaestables creadas en solución, lo que conduce a aplicaciones en filtración, aislamiento, separaciones, sensores y superficies antirreflectantes. Las

desventajas del proceso de sol-gel incluyen el costo de las materias primas, el encogimiento que acompaña al secado y la sinterización, y los tiempos de procesamiento.[37] En la Figura 2.6 se muestra de manera general la ruta a seguir para el proceso de sol-gel en sus diferentes etapas y los diversos tipos de productos, obtenidas directamente del estado de gel (por ejemplo, monolitos, películas, fibras y polvos), para alguna aplicación o propiedad en especial que se busque.

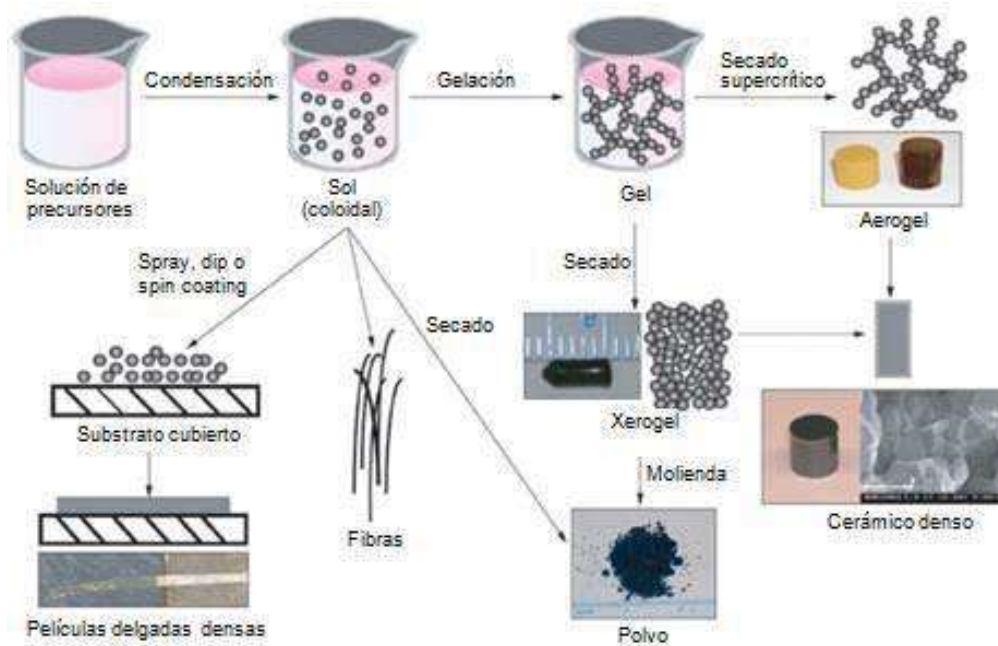


Figura 2. 6 En química sol-gel, precursores moleculares se convierten en partículas de tamaño manométrico, para formar una suspensión coloidal, o sol. El gel puede ser procesado por diversos métodos de secado para desarrollar materiales con propiedades distintas. [38]

2.4 MICROONDAS

El intervalo de frecuencias de las microondas va desde 109 Hz hasta 3×10^{11} Hz y las correspondientes longitudes de onda desde 30 cm hasta 1 mm. Los hornos de microondas también utilizan radiación de este tipo, con una longitud de onda de 12.2 cm, para calentar alimentos. La energía de los fotones de microondas va desde 4×10^{-5} eV hasta 10^{-3} eV. [29]

2.4.1 Calentamiento mediante Microondas

El calentamiento con microondas se refiere al uso de ondas electromagnéticas de ciertas frecuencias para generar calor en un material. El calentamiento por microondas resulta de la

conversión de la energía de microondas en calor por fricción de las moléculas debido a la rápida fluctuación en el campo electromagnético, generando calor por calentamiento dieléctrico, lo que en términos simples involucra la conversión de energía eléctrica en calor. En comparación con otros métodos de calentamiento tradicionales, las principales ventajas de uso de microondas son la penetración de calor inmediata, la reducción en el tiempo de calentamiento y el ahorro de energía [30].

En el caso del procesamiento sol-gel asistido por microondas, este tratamiento contribuirá a aumentar la cinética de las reacciones de condensación de una manera homogénea y controlada, resultando en un proceso de envejecimiento acelerado en el que se obtendrá una estructura homogénea y estable con mayor área superficial específica con mayor ordenamiento estructural, lográndose en muchos casos la obtención de fases cristalinas altamente ordenadas.

2.5 MATERIALES MESOPOROSOS Y AGENTES TENSOACTIVOS

La porosidad de un material se podría definir como la medida de sus espacios vacíos, esto es, de los poros que lo constituyen. La palabra “poro” proviene del término latino *pórus*, y éste a su vez del griego *πόρος* (poros), el cual significa paso-pasado-pasaje. Esta definición claramente permite imaginar el papel de un poro como un pasadizo o camino entre la superficie externa e interna de un sólido, permitiendo el paso de gases o vapores, dentro, a través o fuera del propio sistema poroso [39]

Los poros están clasificados por la IUPAC (por sus siglas en inglés de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.) de acuerdo a su tamaño de diámetro en: microporos (< 2 nm), mesoporos (2 nm – 50 nm) y macroporos (> 50 nm). Una de las características principales de estos materiales es el incremento de la transferencia de masa debido a su alta área superficial, traducándose esto en una fotocatalisis más efectiva. Para lograr la formación de estructuras mesoporosas en ocasiones se hace uso de templantes, agentes direccionantes o surfactantes. [40]

2.5.1 *Surfactantes o agentes tensoactivos*

Los surfactantes, *Surf* (superficie), *act* (activo) y *ant* (ante), o también llamados agentes tensoactivos. El término genérico descriptivo para los materiales que se adsorben preferentemente

en las interfaces como resultado de la presencia de unidades estructurales liófilas y liofóbicas, la adsorción generalmente dando como resultado la alteración de las propiedades superficiales o interfaciales del sistema. Tensión superficial. La propiedad de un líquido evidenciado por la presencia aparente de una delgada membrana elástica a lo largo de la interface entre el líquido y una fase de vapor, dando como resultado una contracción de la interface y reducción de la zona de interface.

Los surfactantes son generalmente compuestos orgánicos anfífilicos, la "cabeza" se refiere al grupo solubilizante-el grupo liofílico o hidrofílico, y la "cola", se refiere al grupo liofóbico o hidrofóbico en agua. En agua, el grupo hidrofóbico o hidrófobo es generalmente un grupo de hidrocarburo de cadena larga, por ejemplo, un fluorocarbono, una cadena polimérica corta o una cadena de siloxano de tamaño suficiente para producir las características de solubilidad deseadas cuando está unido a un grupo hidrófilo adecuado. En sistemas acuosos, el grupo hidrófilo (la cabeza) será iónico o altamente polar, de modo que puede actuar como una funcionalidad solubilizante. En un disolvente no polar tal como hexano, los mismos grupos, en teoría, funcionarán en sentido opuesto. A medida que varía la temperatura, la presión o el entorno de disolvente de un tensoactivo (por ejemplo, adición de co-solvente, cambios de pH o la adición de electrolitos en sistemas acuosos), pueden producirse alteraciones significativas en la solución y las propiedades interfaciales del tensoactivo.

La clasificación química más útil de los agentes tensoactivos se basa en la naturaleza del hidrófilo, con subgrupos basados en la naturaleza del hidrófobo o cola.

Las cuatro clases básicas de tensoactivos se definen como:

1. Aniónico. El hidrófilo es un grupo cargado negativamente tal como carboxilo, sulfato o fosfato.
2. Catiónico: el hidrófilo tiene una carga positiva, como por ejemplo, los haluros de amonio.
3. No iónico: El hidrófilo no tiene carga, pero deriva su solubilidad en agua a partir de grupos altamente polares tales como polioxietileno.
4. Anfótero. La molécula contiene, o puede contener potencialmente, una carga negativa y una carga positiva.

En general, la naturaleza de los grupos hidrófobos puede ser significativamente más variada que para el hidrófilo, muy a menudo son grupos de hidrocarburos de cadena larga. La medición de la tensión superficial de una solución tensoactivo es posiblemente una de las propiedades físicas más comunes de tales soluciones usadas para caracterizar las propiedades de los tensoactivos en

general. En una discusión sobre el rendimiento de un tensioactivo en la reducción de la tensión superficial de una solución, es necesario considerar dos aspectos del proceso: (1) la concentración de tensioactivo requerida para producir una reducción dada de la tensión superficial y (2) el máximo de la tensión superficial que puede obtenerse, independientemente de la concentración de tensioactivo presente [41].

En solución, los tensioactivos tienden a ubicarse en las interfaces del sistema, quedando muy pocos en solución, de tal modo que la concentración de saturación es baja. Si se sigue aumentando la concentración de tensioactivo, estos no precipitan, sino que se asocian entre ellos formando unas estructuras llamadas micelas. Estas estructuras se forman debido a que la parte liofóbica de la cadena prefiere asociarse con otras partes liofóbicas, que permanece en solución. [42] Como se muestra en la Figura 2.7. que a medida que aumenta la concentración del tensioactivo llegar a un punto en que se satura y ya no aumentará la tensión superficial, se mantendrá constante.

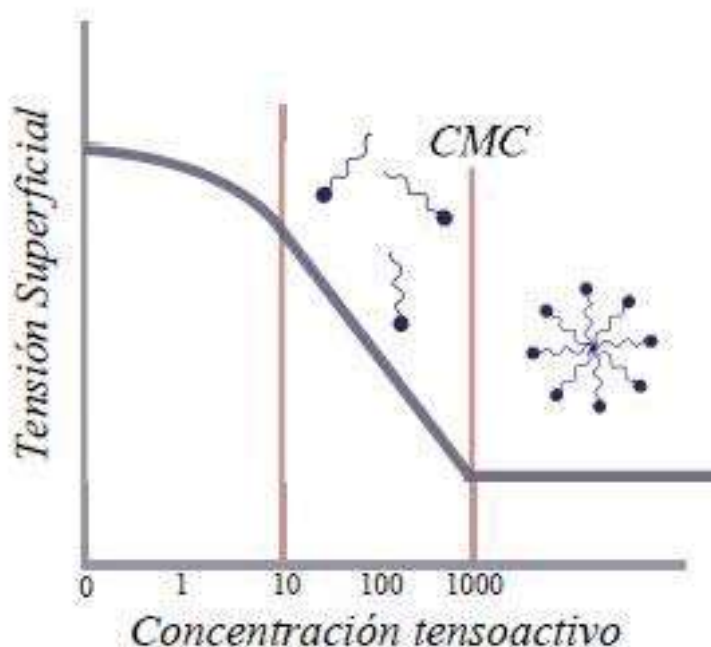


Figura 2. 7 Variación de la Tensión Superficial con la Concentración de tensioactivo. [42]

La concentración a la cual ocurre este fenómeno (inicio de formación de micelas) es conocida como Concentración Micelar Crítica (CMC). Este no se entiende como un valor puntual sino como un rango. La forma de hallar experimentalmente la CMC se asocia al cambio de tensión superficial que sufre el líquido al ir aumentando la concentración de tensioactivo. A medida que se va

concentrando la solución con el tensoactivo, éste se va a la superficie y disminuye la tensión superficial de la solución. Sin embargo, cuando el seno y la superficie de la solución se saturan de tensoactivo, éste comienza a formar micelas y por tanto la solución mantendrá constante su tensión superficial sin importar el exceso de tensoactivo que se siga agregando.

Las regiones dentro del diagrama se refieren a las diferentes formas de aglomeración del tensoactivo y de las estructuras que forman. Davis [Davies, 1994] discute cómo el parámetro de empaquetamiento afecta el carácter hidrófilo-lipófilo de los surfactantes, así como la temperatura de Kraft y de transición de fase PIT (Temperatura a la cual la emulsión pasa de ser O/W a W/O o viceversa). Así mismo demuestra el comportamiento de un sistema genérico compuesto por una fase acuosa, oleosa y un surfactante, describiendo las posibles estructuras formadas en un diagrama ternario [42]. En la Figura 2.8. Davies explica las concentraciones requeridas para obtener alguna estructura en especial, por ejemplo las micelas esféricas que son objeto de este trabajo, se forman a bajas concentraciones de la fase oleosa, y bajas concentraciones de surfactante.

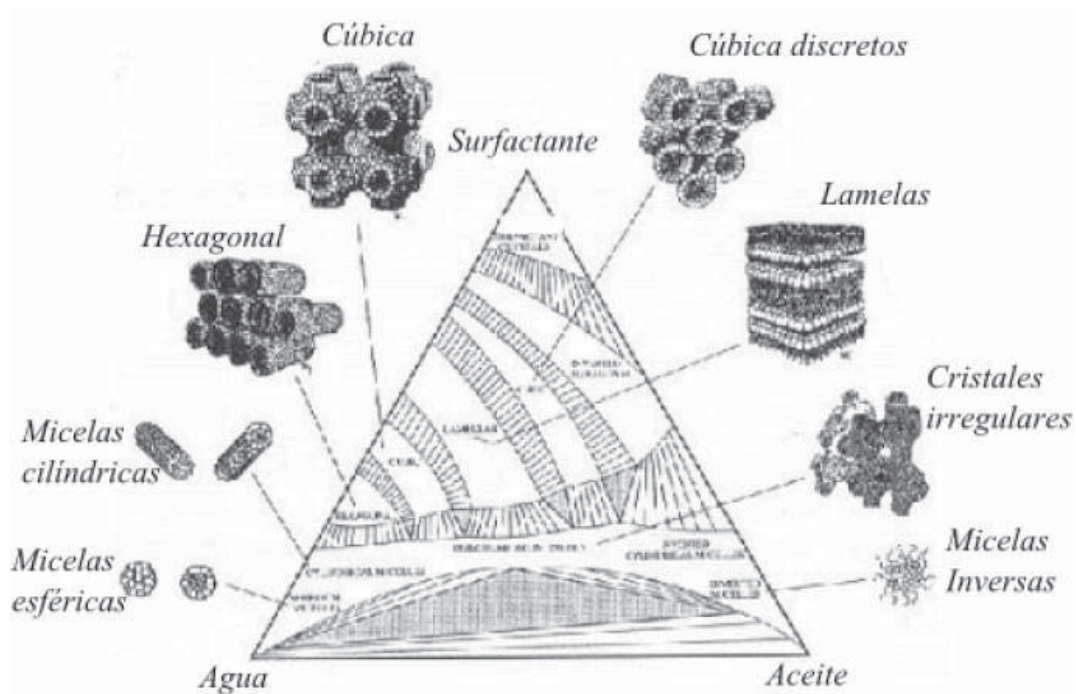


Figura 2. 8 Diagrama ternario representativo de la diferentes estructuras de agregación en un sistema aceite/tensoactivo/agua. Adaptado de [Davies, 1994].[42]

Con los surfactantes se obtienen estos materiales mesoporosos, donde las áreas superficiales de estos materiales pueden ser extremadamente altas, $>1000 \text{ m}^2/\text{g}$., un volumen de poros así como una distribución homogénea de tamaños de poros. La utilidad de estos materiales se manifiesta en sus

mesoestructuras que permiten el acceso de las moléculas a las superficies interiores y cavidades que refuerzan su actividad catalítica y su capacidad adsorbente, confiriéndoles propiedades de gran interés como catalizadores adsorbentes y soportes. [39]

Un gran número de diferentes enfoques de síntesis para la preparación de materiales mesoporosos ha sido reportado en la literatura desde el primer desarrollo de materiales mesoporosos ordenados en la década de 1990s.[43]

La difracción de rayos X es uno de los métodos más importantes y más poderosos para la investigación de materiales. Este método se basa en la difracción de los rayos X por los electrones de los átomos, para estudiar las posiciones relativas de átomos en estructuras periódicas.

Para bajos ángulos o bien difracción por reflexión de electrones de alta energía, el ángulo de incidencia es menor a 5° con respecto a la superficie, por lo que, limita la penetración del haz electrónico. Sin embargo el fenómeno de retrodispersión elástica, en sí, asegura una alta sensibilidad a la superficie en un sólido, solo que la estructura periódica es bidimensional, ya que la sección transversal correspondiente a la interacción del electrón con la coraza electrónica de los átomos, es mayor. Esto ayuda a proporcionar un alto grado de especificidad o sensibilidad de los átomos en la superficie. Esta difracción revela características de simetría de la malla unitaria de la red recíproca y a partir de esta información se puede deducir la simetría y tamaño de la celda unitaria, y determina estructuras de superficie.[44] La presencia de estos picos en la región menor a 5° representa una periodicidad bidimensional, y se debe a una serie regular de poros con diámetros en el rango de nanómetro. Que generalmente muestran la formación de una estructura hexagonal altamente ordenada.

Una parte importante de los mesoporos son las especies direccionantes o surfactantes, que pueden minimizar o aumentar la formación de micelas. De ahí la formación de diferentes tipos de familias de mesoporos. Las primeras familias de materiales mesoporosos fueron HMS y MCM-41 sintetizadas a partir de surfactantes.[45]

2.5.2 Adsorción en sólidos mesoporosos

El término *adsorción* parece haber sido introducido por Kaiser¹ en 1881 para connotar la condensación de gases sobre superficies libres, en 1909, McBain propuso el término *sorción* para

abarcar tres tipos de fenómenos: la adsorción sobre las superficies, la absorción dentro del sólido y la *condensación capilar* que ocurre en el interior de los poros.

Cuando un sólido poroso, es expuesto en un recipiente cerrado a un gas a una presión dada, el sólido comienza a adsorber al gas. El proceso es acompañado de un aumento en el peso del sólido y una disminución de la presión. Esto continúa hasta que luego de un tiempo la presión se estabiliza en un valor p y el peso del sólido alcanza su valor máximo. A partir de la caída de presión, conociendo los volúmenes de la muestra y el recipiente y utilizando la ley del gas ideal podemos determinar la cantidad de gas adsorbido. La adsorción se produce por las fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas del gas. Básicamente estas fuerzas son de dos clases: físicas y químicas, las que dan lugar a la *fisiadsorción* y a la *quimisorción* respectivamente.

En la literatura del área podemos encontrar miles de isotermas de adsorción medidas sobre una amplia variedad de sólidos porosos. A pesar de tal diversidad la mayoría de estas isotermas, las cuales son el resultado de una adsorción física, pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación de la IUPAC. *Tipo I* : Esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos. *Tipo II*: Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor incrementa progresivamente y empieza la formación de las capas multimoleculares (*multicapas*). *Tipo III*: Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. En la práctica no es común encontrarse con este tipo de isotermas. *Tipo IV*: Es característica de los sólidos mesoporosos. *Tipo V*: Igual que la Tipo III, esta clase de isotermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isotermas. *Tipo VI*: Es la menos común de todas las isotermas. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema. Sin embargo, la mayoría de las isotermas de materiales mesoporosos con ciclo de histéresis pueden ser agrupadas según la clasificación de la IUPAC en: La tipo H1, que se asocia a una distribución de poros muy angosto (poros cilíndricos abiertos y cerrados) o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí. En contraste, la tipo H2 es la más común se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en un plateau pronunciado. Las tipos H3 y H4 se obtienen al trabajar con aglomerados de poros de placas paralelas presentan un plateau a presiones altas, por lo que a veces es difícil determinar la rama de desorción. La tipo H4 tiene

la distribución de tamaño en el rango de los microporos. [46] En la figura 2.9 se muestra la clasificación según la IUPAC de los tipos de isothermas así como la clasificación de la histéresis asociada con la forma del poro.

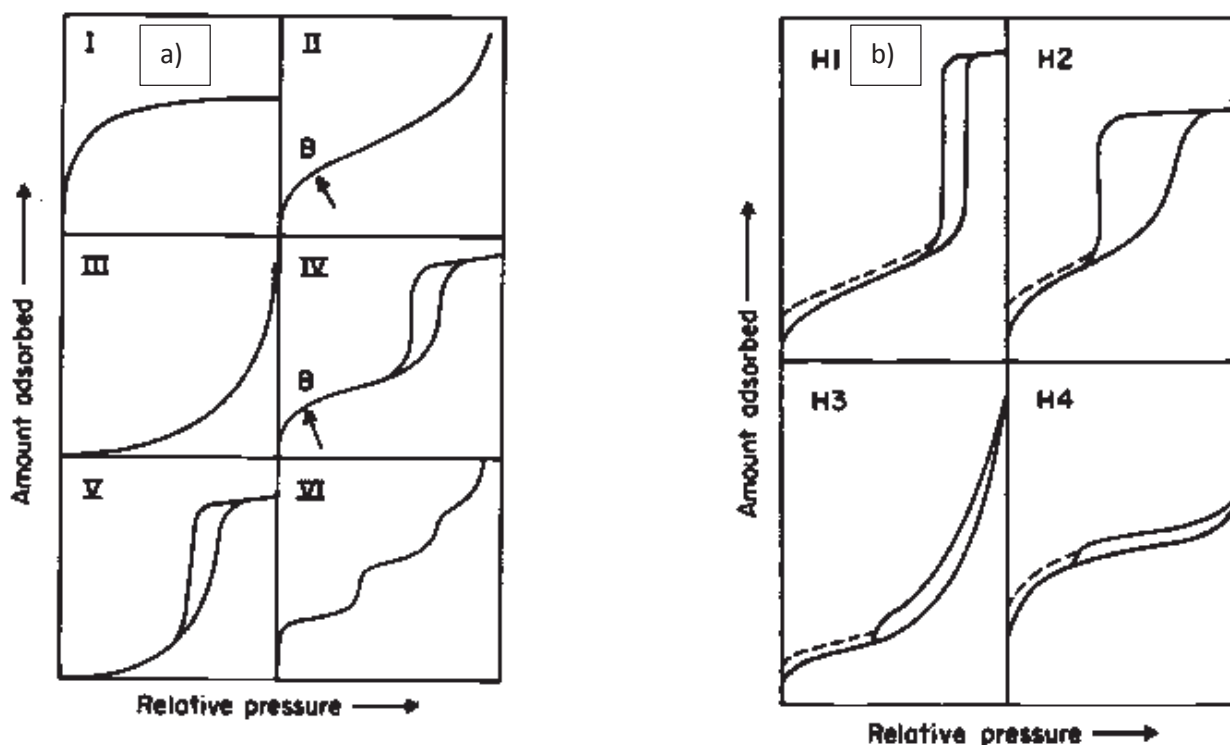


Figura 2. 9 Según la clasificación de la IUPAC. a) Los seis tipos de isothermas de adsorción y b) tipo de histéresis. [46]

2.6 FOTOCATÁLISIS

Un catalizador es una sustancia que al disminuir la energía de activación de la reacción hace que esta se realice más rápido, sin ser consumido en el proceso. Debido a que el catalizador no se consume en el proceso, cada molécula de catalizador puede participar en muchos ciclos consecutivos, por lo que sólo necesitamos una pequeña cantidad de catalizador con respecto al sustrato.

Hay muchos tipos diferentes de catalizadores, van desde el protón, H⁺, a través de ácidos de Lewis, complejos organometálicos, polímeros orgánicos e inorgánicos, y las enzimas. Para simplificar las cosas, dividimos la catálisis en tres categorías: catálisis homogénea, catálisis heterogénea y biocatálisis. Aunque los catalizadores y las condiciones del proceso en cada categoría pueden ser muy diferentes, los principios de la catálisis son los mismos. En catálisis

heterogénea, se definen a menudo por sitio activo, o por gramo de catalizador es porque no sabe exactamente cuántas moléculas del catalizador hay en la superficie.[47]

Por otra parte, la fotocatalisis se define como el proceso mediante el cual un fotocatalizador es activado por la presencia de luz haciendo que sus electrones de valencia pasen a la banda de conducción creando un ambiente altamente oxidante en su superficie, llamado también “Procesos Avanzados de Oxidación”, PAOs, de la terminología inglesa (Advanced Oxidation Processes, (AOPs)), fueron definidos por Glaze en 1987, se trata, de procesos físico-químicos capaces de producir la degradación de las moléculas orgánicas mediante el ataque a enlaces estructurales de compuestos contaminantes. Para que estos cambios se produzcan, es necesaria la generación de especies transitorias de alto poder oxidante, como es el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), los cuales son altamente inestables debido a su elevada reactividad, lo que conlleva su generación “in situ” por medio de distintos procesos.

Las características más relevantes de los PAOs están relacionadas con su enorme potencial para alcanzar elevados grados de mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de compuestos inorgánicos al tratarse de procesos de oxidación no selectivos, hecho especialmente interesante si se quiere evitar la formación de subproductos más tóxicos que los contaminantes de partida. La IUPAC define el término fotocatalisis como la reacción catalítica que implica la absorción de luz por medio de un catalizador o sustrato (IUPAC). Esta definición implica dos tipos de reacciones: a) una debida a la excitación directa del semiconductor, de manera que éste absorba los fotones usados en el proceso; y/o b) una segunda reacción debida a la excitación de moléculas contaminantes adsorbidas sobre la superficie del catalizador que a su vez podrían ceder electrones al catalizador. El primer caso es el más habitual y al que generalmente se hace referencia cuando se utiliza el término fotocatalisis heterogénea. Entre los distintos fotocatalizadores utilizados en los procesos fotocatalíticos destacan los materiales semiconductores de banda ancha, estos óxidos metálicos son económicamente asequibles, contienen elementos relativamente abundantes en la naturaleza y pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar.

Sin embargo, el material que ha presentado una mayor actividad fotocatalítica en la mayoría de los estudios llevados a cabo en fotocatalisis es el TiO₂. Además de su relativamente alta actividad, el TiO₂ presenta otras propiedades deseables en un fotocatalizador: estabilidad frente a la corrosión, baja toxicidad y bajo costo. Por otro lado, tiene el inconveniente de el ancho de la

banda prohibida (denominada *band gap* o salto de banda), el cual corresponde a la región del espectro electromagnético del ultravioleta cercano, de manera que absorbe sólo una pequeña parte del espectro solar.[48] La Fig. 2.10 muestra el esquema del proceso de excitación de un fotocatalizador sólido, para la generación de un par electrón-hueco cuando se encuentra expuesta a radiación visible o UV, lo que origina reacciones simultáneas de oxidación-reducción en diferentes zonas entrando en contacto con un contaminante y su mineralización.

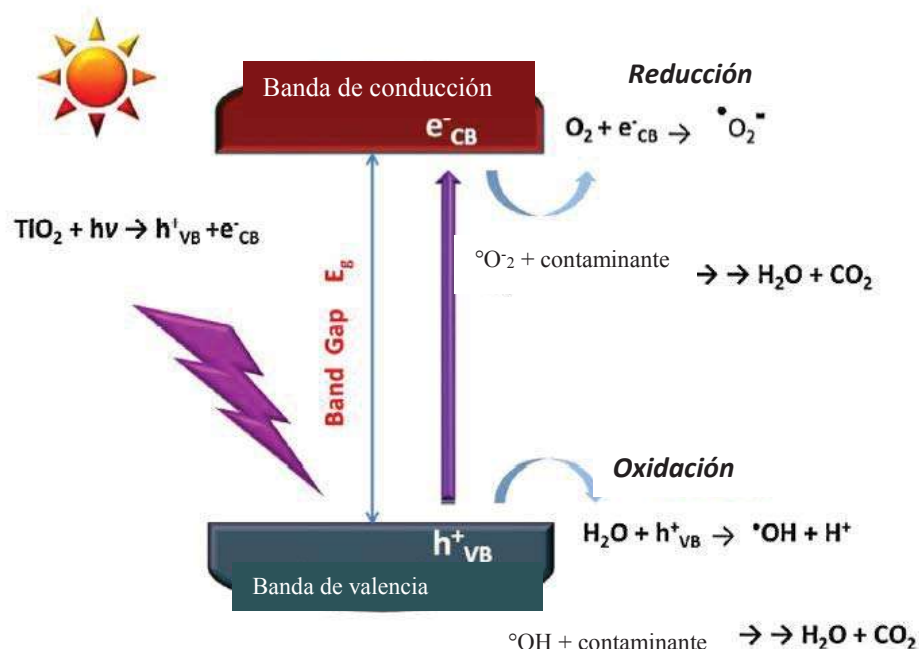


Figura 2. 10 Esquema de la foto-excitación del TiO₂ con luz UV. [49]

Para que estos cambios se produzcan, es necesaria la generación de especies transitorias de alto poder oxidante, como es el radical hidroxilo (OH●). Este radical tiene un potencial redox de 2.80 eV. Algunos ejemplos típicos de POAs son los tratamientos con ozono (O₃), peróxido de hidrógeno (H₂O₂), radiaciones UV y TiO₂, y el reactivo Fenton (H₂O₂/Fe²⁺). Los radicales OH● generados en disolución son los responsables de la oxidación de los compuestos orgánicos. Un POA que es una alternativa al tratamiento convencional de aguas residuales es la oxidación fotocatalítica, la cual ha despertado gran interés debido a que las investigaciones han mostrado la degradación de contaminantes disueltos en el agua.

La fotocatalisis es un proceso mediante el cual un fotón de energía $h\nu$ es absorbido por un catalizador. Este fotón absorbido promueve la formación de estados excitados de los electrones dentro del semiconductor. Los electrones pasan de la banda de valencia a la banda de conducción,

generando pares hueco-electrón que migran a la superficie del catalizador donde oxidan y reducen a las especies con que están en contacto. Los pares hueco-electrón deben permanecer cierto tiempo en la superficie del semiconductor para que éstos puedan interactuar con las diferentes especies químicas y se tengan un mayor número de eventos. La energía de los fotones que irradian al semiconductor debe de ser igual o mayor a la banda prohibida de éste para que se puedan promover los electrones a niveles superiores de energía. La eficiencia de un proceso fotocatalítico se relaciona con el número de eventos por fotón absorbido y se puede reducir por la recombinación de los pares hueco-electrón generados. Unos se recombinan en el seno del material y otros llegarán a la superficie y es ahí donde servirán como centros activos para que se lleve a cabo el proceso fotocatalítico [40].

La radiación con un haz de contenido energético apropiado sobre partículas semiconductoras, es capaz de generar una serie de agentes oxidantes y reductores con una vida media y reactividad suficientes para entrar en contacto con los contaminantes (inorgánicos y orgánicos), a través de la interface sólido-fluido portador, y transformarlos en productos de menor riesgo ambiental. En el caso de los contaminantes de naturaleza orgánica pueden provocar, incluso su completa mineralización [20].

2.7 ESTADO DEL ARTE

En esta sección se hace una recopilación de tesis, artículos de investigación, etc., que se han realizado sobre la fase anatasa de TiO₂ y su actividad fotocatalítica en la eliminación e inactivación de diferentes materiales orgánicos e inorgánicos.

(Blake D M, y col. 1999). en su artículo se hacen un recuento de las investigaciones desde 1985 a 1998, sobre la actividad fotocatalítica del TiO₂ en la eliminación de diferentes compuestos orgánicos e inorgánicos, donde la fase más activa fotocatalíticamente es la fase cristalina de anatasa en el que se han hecho pruebas en diferentes tipos de aplicaciones como:

En aplicaciones dentales en las que, la adherencia bacteriana oral plantea un gran desafío para la higiene dental. El dióxido de titanio se encontró que es uno de los materiales más activos de los implantes antibacterianos in vivo. Se han probado cepillos de dientes activados por luz basados en procesos fotocatalíticos y se ha comprobado que controlan la placa dental.

En células tumorales como células HeLa (carcinoma cervical) que fueron eliminadas por exposición a la luz de una lámpara de arco de mercurio no filtrada de 500 W en presencia de TiO₂ (P25). Los tumores causados por trasplante de células HeLa en ratones fueron suprimidos por irradiación con luz de 300-400 nm en presencia de TiO₂. Los efectos observados fueron más rápidos cuando las células fueron expuestas a 100 mg/ml de TiO₂ que para 10 mg / ml. En un estudio más reciente, las células de leucemia monocítica U937 humana se trataron con 1 mg/ml de TiO₂ coloidal (10 nm) en medio RPMI 1640 con irradiación con luz UV (300-400 nm). Alrededor del 80% de las células se sacrificaron después de 10 minutos de iluminación y se obtuvo eliminación completa después de 30 minutos. Las células tratadas con TiO₂ mostraron la fragmentación del ADN.

En virus de la polio 1 se eliminó en un 99.9% en efluentes residuales secundarios después de 30 minutos de irradiación con una luz negra de 40 W. El fago MS2 fue destruido al 90% en tampón fosfato con TiO₂ (P25) y una luz negra de 15 W. La matanza aumentó a 99.9% cuando se añadió sulfato ferroso. El fago PL-1 de *Lactobacillus* se desactivó a una velocidad ligeramente mayor que en la oscuridad en presencia de Cleansand-205 (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ y plata).

Daño Fotocatalítico a las Moléculas Celulares. Se ha observado la oxidación fotocatalítica de una gama de compuestos orgánicos. TiO₂ ha mostrado una alta actividad en la adsorción de L-aminoácidos básicos en una solución acuosa. El TiO₂ es capaz de absorber e inactivar varias bacteriocinas del sobrenadante del cultivo. Es evidentemente, el daño del ADN y del ARN causado por la oxidación fotocatalítica del TiO₂. El ADN en las células humanas normales y las células cancerosas también pueden ser dañados por el TiO₂ iluminado.

Estudios de Toxicidad de Partículas de TiO₂. En dos estudios epidemiológicos de 1576 y 2477 trabajadores expuestos a partículas de TiO₂ no muestra asociación estadísticamente significativa entre la exposición al TiO₂ y el riesgo de cáncer de pulmón y enfermedades respiratorias crónicas. Sin embargo, algunos cambios patológicos como fibrosis pulmonar y necrosis cutánea pueden estar asociados con la exposición directa a grandes cantidades de partículas de TiO₂. No está claro si el efecto de la luz ultravioleta o visible está involucrado en estos casos. Generalmente, se considera que el TiO₂ es un mineral inerte, no patógeno. Normalmente, en ausencia de luz UV, ni la anatasa ni el rutilo presentan mucha actividad biológica. Sin embargo, con la irradiación con luz UV las partículas de TiO₂ presentan una citotoxicidad significativa y potencial fotogenotoxicidad.[50]

Paspaltsis y col. (2006) demostraron que el tratamiento *in vitro* fotocatalítico de TiO₂ es efectivo para la destrucción de moléculas de ácido nucleico, así como las proteínas. El hecho de que TiO₂, en presencia de la luz UVA, oxida y destruye sustancias orgánicas incluyendo proteínas y ácidos nucleicos, sugiere que causaría la indistinguible inactivación de cualquier tipo de componente orgánico. Se ha demostrado que el tratamiento fotocatalítico TiO₂ es eficaz *in vitro* para la destrucción de moléculas de ácido nucleico así como proteínas. Los experimentos realizados en laboratorio mostraron degradación de ácidos nucleicos (datos no mostrados) y proteína del prion (PrP) recombinantes purificadas y proteína del prion de *scrapie* (PrPSc), como se muestra en la figura 2.11, que al ser tratadas con TiO₂ y radiación ultravioleta hubo inactivación total de Priones.

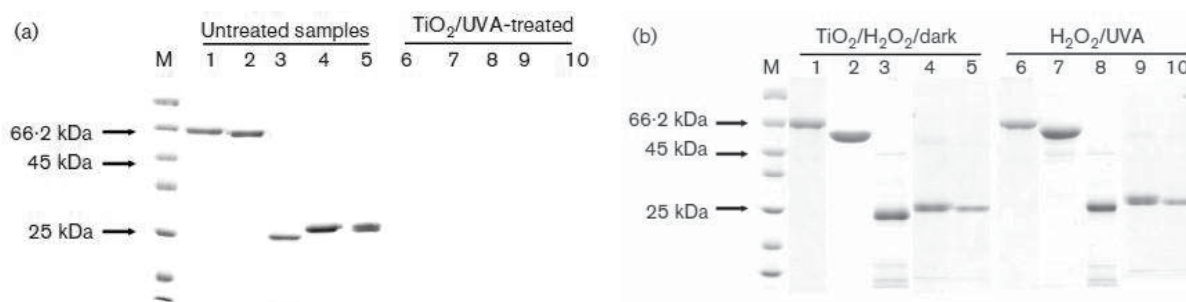


Figura 2. 11 Efecto de TiO₂ / H₂O₂ / UVA en proteínas purificadas. (a) Cada proteína se expuso a luz UVA durante 2 h con agitación. Las bandas 1 - 5 contenían reacciones de control no tratadas. En las vías 6-10, se añadieron a la reacción 2 g de TiO₂ (b) Cada proteína se mantuvo en la oscuridad en presencia de 2 g de TiO₂ las muestras se iluminaron como en (a). Las proteínas se tiñeron con azul y se analizaron. Cada carril contenía 3 mg de proteína. Carriles: 1 y 6, BSA; 2 y 7, MBP - rhuPrP; 3 y 8, rhuPrP; 4 y 9, rPrP ovina; 5 y 10, rPrP bovina. M, estándares de masa molecular. [51]

El hecho de que TiO₂, en presencia de luz UVA, oxida y destruye no específicamente sustancias orgánicas incluyendo proteínas y ácidos nucleicos sugiere que causaría la inactivación indistinguible de cualquier tipo de componente orgánico que pudiera también estar implicado en la patogenia de enfermedades priónicas o encefalopatías espongiformes transmisibles (EET). Además, se ha encontrado que el TiO₂ es eficaz contra bacterias y virus. Esta propiedad puede verse como un beneficio secundario muy importante en paralelo con su uso en el campo de la inactivación de priones. [51]

Hernández, (2010) estudió el efecto de la radiación gama ⁶⁰Co sobre la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio (TiO₂ degussa con 79% de anatasa y Aldrich de 100% anatasa.) a diferentes dosis de radiación gama de ⁶⁰Co. Posteriormente realizó experimentos de fotocatalisis al azul de metileno

y 4-clorofenol, con radiación UV; para comparar el TiO_2 irradiado y sin irradiar. Como se muestran en las figuras de 2.12-2.15 en la degradación de azul metileno.

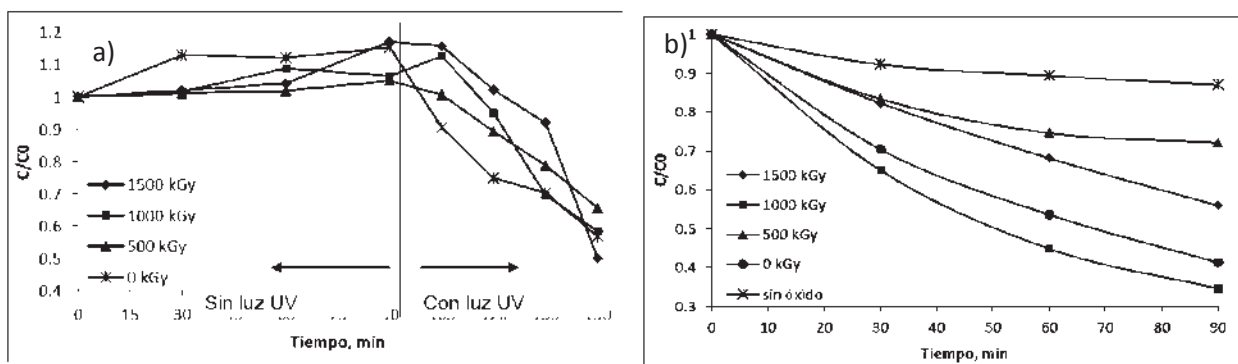


Figura 2. 12 Degradación del azul de metileno con TiO_2 Aldrich expresada en concentración con relación del tiempo, a) 90 min. sin radiación UV y 60 min. con radiación UV. b) 24 horas sin radiación UV y 90 min. con radiación UV. [52]

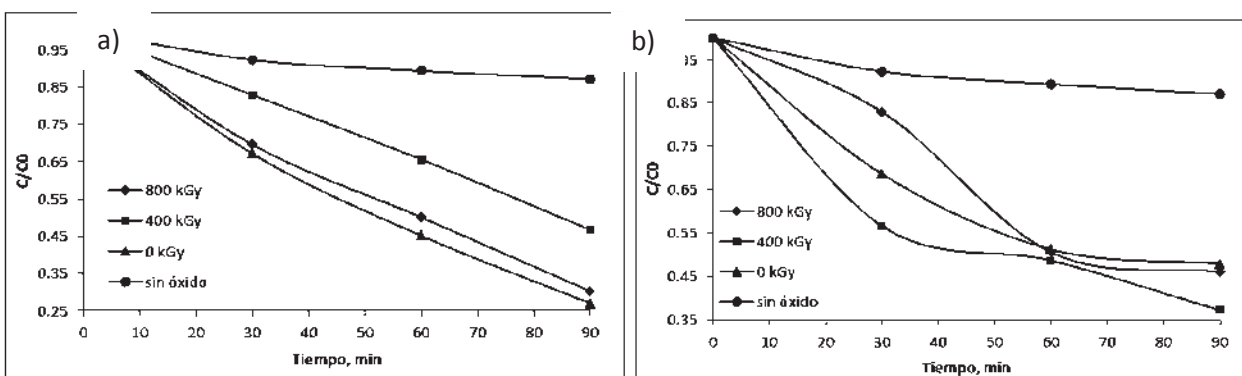


Figura 2. 13 Degradación del azul de metileno utilizando TiO_2 Degussa P25, expresada en concentración con relación del tiempo, a) 24 horas sin radiación y 90 min radiada con UV. b) 96 horas sin radiación y 90 min radiada con UV. [52]

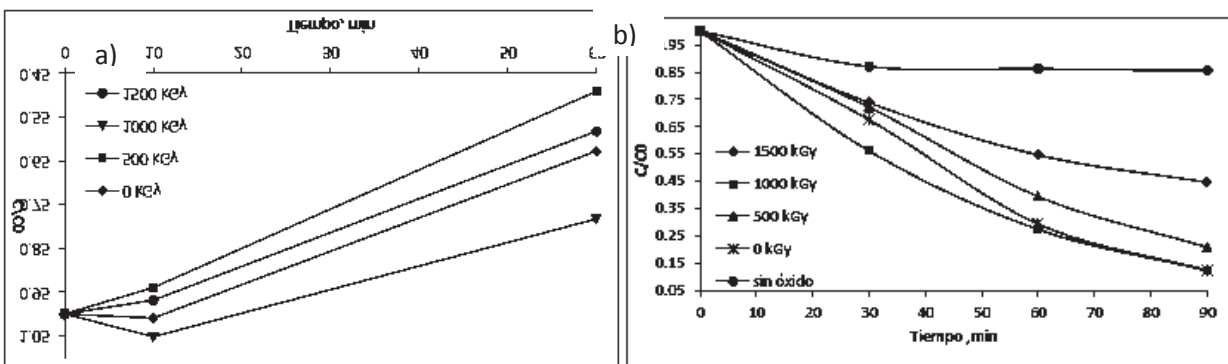


Figura 2. 14 Degradación fotocatalítica del 4-clorofenol utilizando TiO_2 Aldrich, a) 96 horas sin radiación UV y 90 min con radiación UV. b) 7 días sin radiación UV y 90 min con radiación UV. [52]

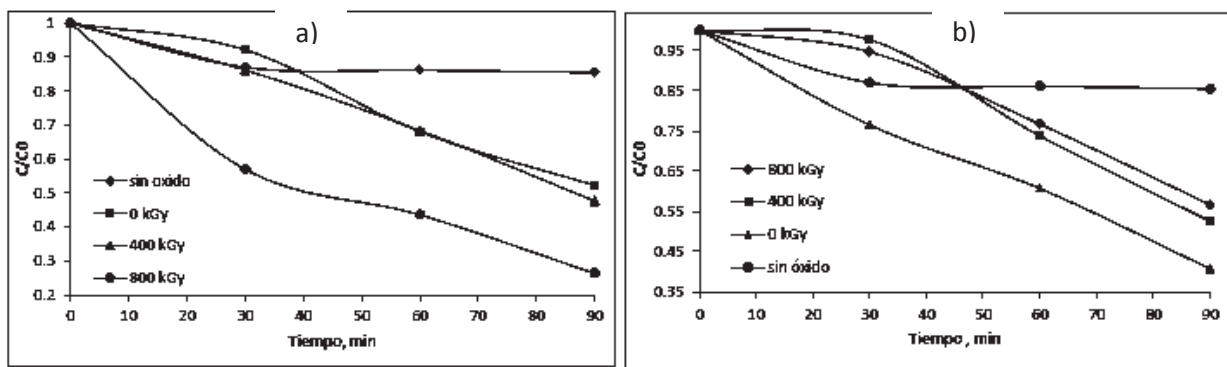


Figura 2. 15 Degradación del 4-clorofenol utilizando TiO₂ Degussa P25, expresada en concentración con relación del tiempo, a) 24 horas sin y 90 min con radiación UV. b) 7 días sin y 90 min con luz UV. [52]

Se favorece la degradación de los compuestos en la fotocatalisis heterogénea utilizando dióxido de titanio irradiado, porque la degradación aumenta de 6 a 8 ppm para el 4-clorofenol y de 10 a 12 ppm para el azul de metileno. Donde concluyó que la radiación gama ⁶⁰Co no presenta una relación directa respecto a la degradación de los compuestos ya que existen variaciones no significativas entre los materiales irradiados y no irradiados. [52]

Leng and col. (2013) examinaron la eficacia de TiO₂ como complemento a la limpieza en la prevención de la contaminación del medio ambiente después de la exposición a los pacientes con y sin “*Staphylococcus aureus* resistente a la meticilina” (MRSA). También se examinó la prevalencia de MRSA y “Gram multi-resistentes bacilos negativo” (MRGNB) en diferentes superficies en el hospital. En la Tabla 2.2 se explican los resultados de la prevalencia global de la contaminación ambiental durante 24 meses fue del 11%.

Tabla. 2.2. Distribución de los cultivos ambientales positivos de las superficies tratadas frente a las no tratadas en el MRSA versus el no-MRSA. [53]

		Culture positive Freq (%)	Culture negative Freq (%)	Total Freq (%)	p-value (Chi Square Test)
MRSA environment (Ad hoc sampling)	Treated surface	6 (12.0%)	44 (88.0%)	50 (100%)	0.621
	Untreated surface	62 (14.6%)	363 (85.4%)	425 (100%)	
Non-MRSA environment (Planned sampling)	Treated surface	0 (0.0%)	85 (100%)	85 (100%)	0.051
	Untreated surface	6 (4.3%)	132 (95.7%)	138 (100%)	

Sin embargo, la contaminación ambiental fue mayor en superficies no tratadas (12,1% contra 4,4% en las superficies tratadas) y muestras del ambiente de MRSA (14,1% contra 3,5% para el muestreo planificado de un ambiente que no es *Staphylococcus aureus* resistente a la meticilina). La eficacia del TiO₂ en prevención de la contaminación en un entorno expuesto a los pacientes SARM fue sólo del 17.8 %.

Este estudio fue diseñado para examinar la eficacia de TiO₂ durante 24 meses en lugar de evaluar su eficacia en la reducción de la contaminación ambiental inmediatamente después del tratamiento, la información proporciona información útil sobre la eficacia de TiO₂ en el hospital. Hubo una prevalencia muy baja de GNB entre las muestras ambientales y esto limitó los hallazgos del estudio a los principalmente de “*Staphylococcus aureus* resistente a la meticilina” MRSA. El análisis multivariado sugirió que la exposición del medio ambiente a los pacientes con *Staphylococcus aureus* resistente a la meticilina fue el único factor independiente que influye en los resultados positivos. [53]

Wenjie y col. (2013, 2015) en 2013 prepararon por sol-gel compuesto de TiO₂-Al₂O₃ donde comprobaron que los materiales se componen de TiO₂ anatasa y Al₂O₃ amorfo, a mayor contenido de Al₂O₃ menor tamaño de poro y mayor área superficial. El resultado muestra que el área superficial específica disminuye con el aumento de la temperatura de calcinación. La existencia de Al₂O₃ hace que las energías de enlace se desplacen al extremo de mayor energía.

Analizaron la actividad fotocatalítica de los diferentes tiempo de calcinación con la degradación de naranja de metilo, encontrando que tiene una mayor actividad fotocatalítica 500°C, también obtuvieron el área superficial más alta a 450°C como se muestra en la Tabla 2.3.

El compuesto de TiO₂- Al₂O₃ contiene mesoporos que se distribuyen en el intervalo entre 10 nm y 20 nm. La muestra calcinada a 500°C muestra tanto la máxima capacidad de adsorción como la actividad fotocatalítica mostrados en la figura 2.16

Tabla 2.3. Superficie específica BET de fotocatalizadores compuestos de TiO₂- Al₂O₃ calcinados a diferentes temperaturas. [54]

Temperatura °C	400	450	500	550	600
Área superficial específica m²/g	137.1	107.6	99.2	80.5	77.2

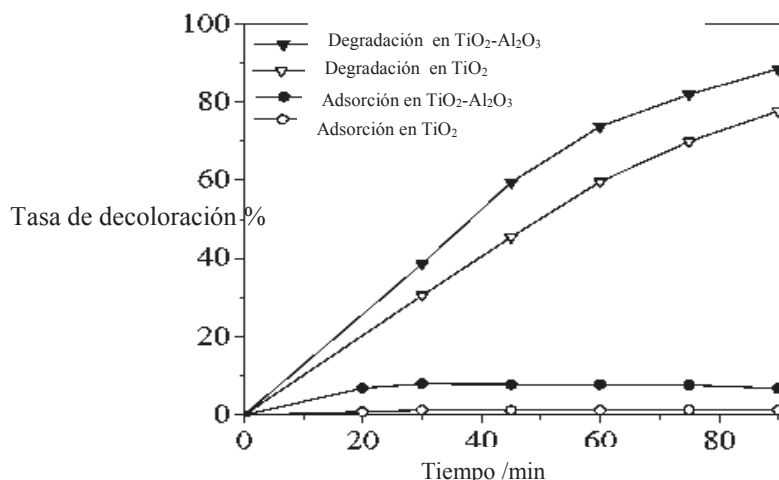


Figura 2. 16 Efecto del tiempo de irradiación sobre la decoloración de naranja. El TiO₂- Al₂O₃ compuesto y TiO₂ puro, ambos se calcinaron a 500°C. [54]

Wenjie y col. en 2015 sintetizaron mezclas de TiO₂- Al₂O₃ revelaron que las mezclas tiene una estructura cristalina en fase anatasa y la variación de la concentración de Al₂O₃ (de 6, 8, 10, 12 y 14) tiene muy poco efecto sobre el tamaño de los cristales de TiO₂ y morfología de la superficie.

También el área superficial específica disminuye conforme aumenta la relación Ti-Al a medida que aumenta el porcentaje de Al₂O₃ el área superficial disminuye como se muestra en la Tabla 2.4, ellos mencionan que el tamaño de cristal es más pequeño en la mezcla de titania/alúmina por lo tanto el tamaño de cristal no está relacionado con el área superficial, por lo que le atribuyen esta reducción de área a que la alúmina amorfa distribuida en la red de la titania da lugar a un vacío siendo este la principal causa de la disminución de área superficial.

Tabla 2.4. Área superficial específica de materiales compuestos de TiO₂- Al₂O₃ con diferentes n(Ti)/n(Al).[55]

% Al ₂ O ₃ n(Ti)/n(Al)	6	8	10	12	14
Area superficial (m ² .g ⁻¹)	114.6	105.3	102.9	99.2	83.4

Analizaron la decoloración de naranja de metilo y encontraron que ocurre a través de dos vías diferentes, degradación fotocatalítica y adsorción sobre fotocatalizador, se investigaron las dos vías del compuesto de TiO₂-Al₂O₃ con tiempo de irradiación prolongado, como se muestra en la Figura 2.17.

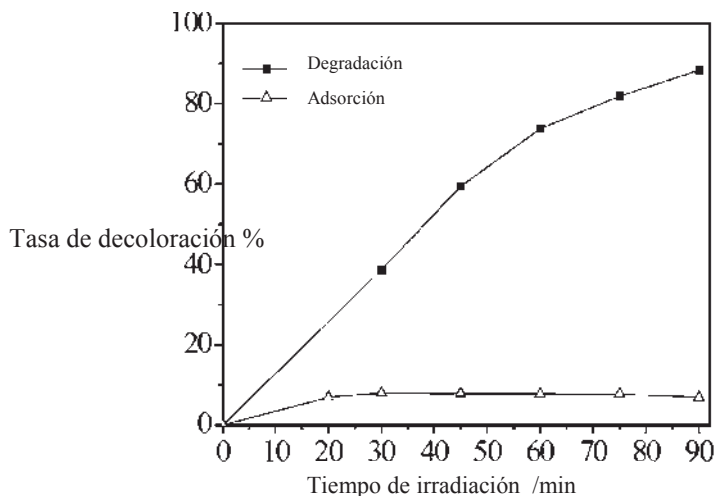


Figura 2. 17 Efecto del tiempo de irradiación UV en naranja de metilo. [55]

Wenji y col, mencionan que el área superficial y el tamaño del cristal son responsables de la capacidad de absorción y está estrechamente relacionado con la actividad fotocatalítica argumentando que en un área superficial grande tiene una reacción acelerada y un tamaño de partícula pequeña conduce al tiempo medio de difusión de electrones y orificios fotogenerados. La capacidad de adsorción y fotocatalítica se estudió mediante la eficacia de adsorción y eliminación de naranja de Metilo, donde el compuesto de Al₂O₃-TiO₂ después de 90 minutos de irradiación de UV tiene gran capacidad de adsorción de alrededor de 8 % y una alta actividad fotocatalítica en la degradación del naranja de Metilo del 88.4 %.[54, 55]

(Ismail y col. 2015) sintetizaron por sol-gel Nanocompuestos de Al₂O₃-TiO₂ mesoporosos a diferentes contenidos de Al₂O₃ (0-5 % en peso.) obteniendo la fase anatasa altamente cristalina con bajos contenidos de alumina (0-2 %), los nanocompuestos obtenidos con fase amorfa a 3-5 % en peso de alumina, con estructura mesoporosa de 2-10 nm, el área superficial incremento conforme aumento el porcentaje de alumina de 0 - 5 %, y evaluaron la actividad fotocatalítica de los nanocompuestos en la degradación de herbicida imazapir y comparados con la radiación UV, como se muestra en la Figura 2.18. El área superficial se aumentó de 174 m² / g a 325 m² / g mediante el aumento de contenido de Al₂O₃ de 0 a 5%. Los resultados muestra que el nanocompuesto de Al₂O₃-TiO₂ al 2% se considera el óptimo fotocatalizador para la mayor eficiencia fotocatalítica, también todos los nanocompuestos preparados TiO₂ / Al₂O₃ se mostraron

como fotocatalizadores eficientes, excepto el 5% y el 3% que tuvieron poca actividad fotocatalítica seguida por la radiación UV.[56]

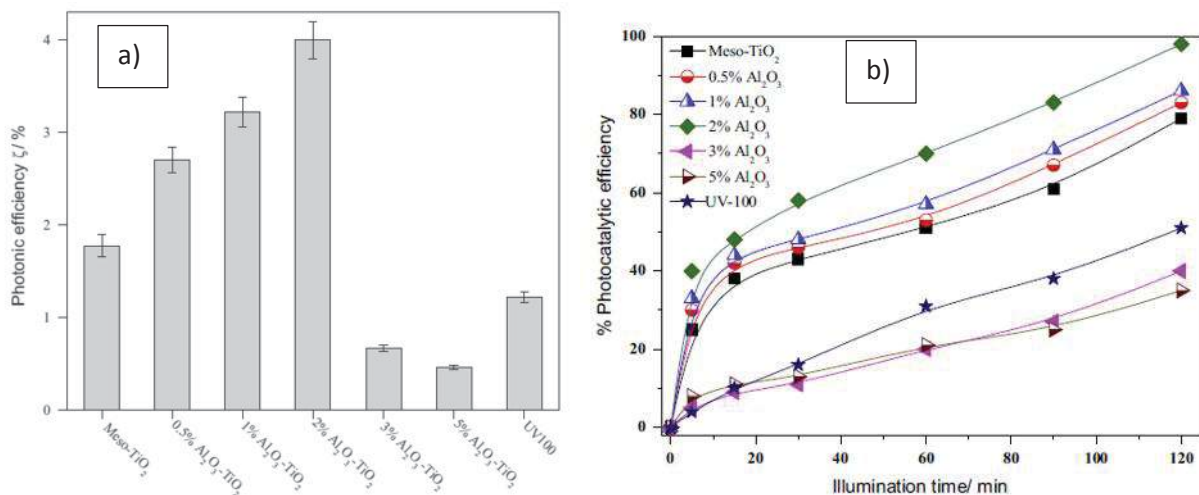


Figura 2. 18 a) Muestra la eficacia fotónica de los nanocompuestos de Al₂O₃-TiO₂ y UV-100 para la fotodegradación de imazapir. b) Cambio de la concentración de imazapir en función del tiempo de iluminación utilizando nanopartículas de TiO₂ y TiO₂-Al₂O₃ mesoporosas y UV-100 [56].

En la literatura [57-59] se propone comparar la fotocátalisis de TiO₂ con algunos otros métodos en la degradación de tres patógenos bacterianos comunes en agua contaminada, *Escherichia coli*, *Salmonella enterica* serovar *Enteritidis* y *Pseudomonas aeruginosa*, y hongos patógenos como *Fusarium solani* y *Fusarium anthophilum*.

Tabla 2.5.- Recuentos bacterianos (CFU ml⁻¹ ± S.D.) Antes y después de 2 horas de exposición a TiO₂ y luz UVA o luz UVA sola. [57]

Bacteria	TiO ₂ photocatalysis		UVA light only	
	Initial count	Final count	Initial count	Final count
<i>E. coli</i>	5.2 × 10 ⁶	150	8.0 × 10 ⁶	50
<i>S. enteritidis</i>	1.7 × 10 ⁷	825	1.3 × 10 ⁷	4.0 × 10 ³
<i>Ps. aeruginosa</i>	1.0 × 10 ⁷	1016	1.1 × 10 ⁷	50

Para realizar las pruebas se irradiaron las colonias de bacterias en presencia o no de TiO₂, el recuento de células viables disminuyó con el tiempo y después de 120 min una reducción de orden de 4 log en números bacterianos fue observadas en las tres cepas como se muestra en la Tabla 2.5, encontrando que el TiO₂ es una tecnología más eficaz que la radiación UV en la desinfección de agua contaminada. También los resultados sugieren que cuando se usa luz UV, los microorganismos pueden reactivarse, lo que no parece ocurrir en el sistema fotocatalítico TiO₂. [57]

También Peter y col, activaron al TiO_2 como fotocatalizador para la eliminación de Microorganismos y cianotoxinas contaminates de agua, con respecto a las cianotoxinas como las microcistinas, la fotocátalisis con TiO_2 ha demostrado ser particularmente eficaz en comparación con los procesos tradicionales de tratamiento de agua, como el carbón activado o la cloración. Para este tratamiento de agua contaminada de *E. coli* con la actividad fotocatalítica del TiO_2 se realizó en un reactor irradiado bajo luz solar directa, se monitoreo la población bacteriana y se obtuvieron las gráficas de la Figura 2.19, que muestra los resultados de desinfección residual.

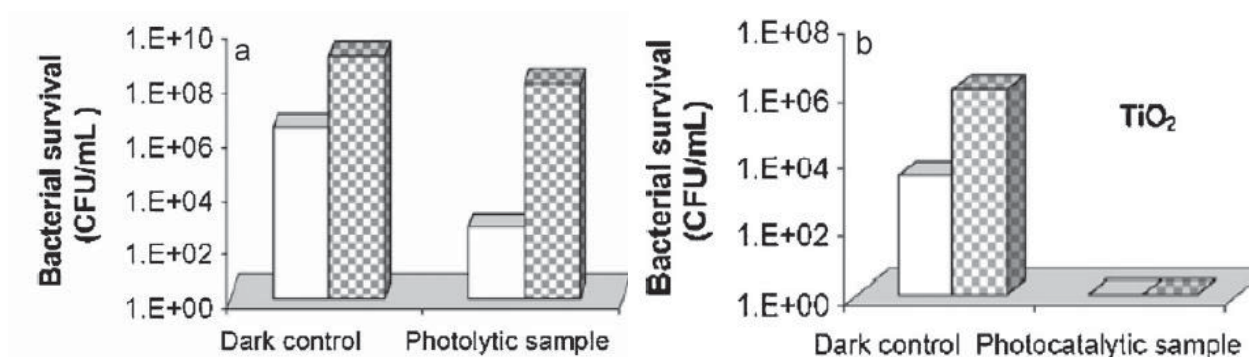


Figura 2. 19 Evolución de *E. coli* en la oscuridad después de la desinfección solar: sin catalizador, (a), con TiO_2 / del sistema de luz solar (b). [58]

Este trabajo informó un efecto de desinfección residual en el que la disminución en el número de bacterias continuó en la oscuridad después de que el fototratamiento cesara. La fotocátalisis TiO_2 demostró ser particularmente eficaz en comparación de agua tradicional, procesos tales como carbono o cloración activada. [58]

Veniere y col, (2014) estudian la inactivación del *E. coli* y *Klebsiella pneumoniae* en agua por medio de fotocátalisis heterogénea bajo irradiación solar simulada pero el TiO_2 fue dopado con Mn y Co, la concentración del dopante fue de 0.02 -1 % en peso, se irradiación con luz solar simulada por 60 min, los resultados se muestran en la Figura 2.20 donde se encontró que la titania dopada tenía una mayor actividad fotocatalítica con respecto a la titania pura. El TiO_2 dopado con metal se desplazó el borde de absorción óptica al visible aumentó significativamente (por un factor de 2-3) la actividad fotocatalítica de TiO_2 bajo la irradiación solar, en términos de la inactivación de ambas bacterias. Las concentraciones de dopantes afectaron el proceso total hasta un nivel adecuado, mientras que un aumento más allá de 0.3% Co mostró un aumento significativo de las tasas de desinfección. [59]

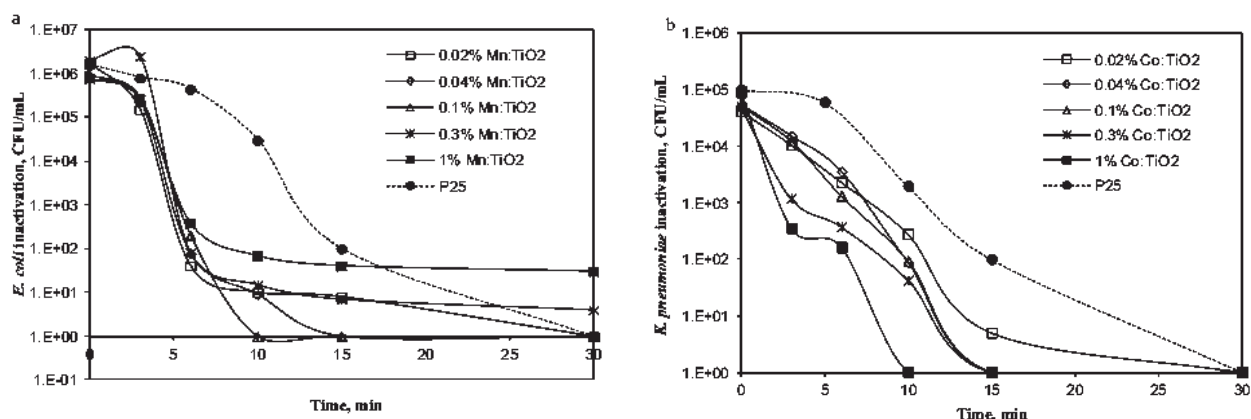


Figura 2. 20 a) Inactivación de *E. coli* en presencia de diferentes catalizadores de TiO_2 dopados con Mn. b) inactivación de *K. pneumoniae* con TiO_2 dopado con Co. [59]

Valdez, DIG. (2015) Sintetizo dióxido de titanio por el método sol-gel, impregnándose de cobre y aluminio a 3, 3.5 y 4%, por el método de impregnación por humedad incipiente y evaluó la degradación fotocatalítica de un colorante azul mezclilla. Comparando los catalizadores preparados, el que demostró mayor degradación fotocatalítica fue el $\text{TiO}_2\text{-Al}$ 4%, como se muestra en la Figura 2.21.

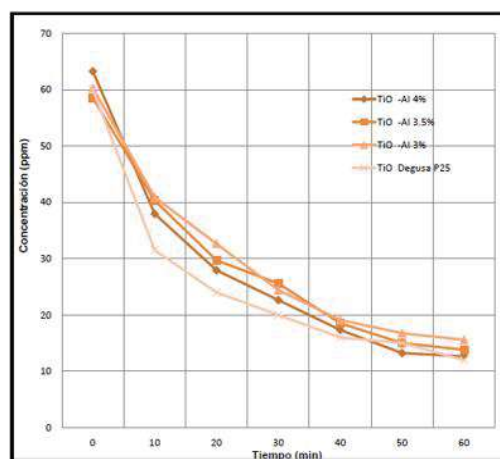


Figura 2. 21 Degradación fotocatalítica del colorante azul mezclilla en presencia de $\text{TiO}_2\text{-Al}$ 4%(79% de degradación), $\text{TiO}_2\text{-Al}$ 3.5%(77% de degradación), $\text{TiO}_2\text{-Al}$ 3%(74% de degradación) y Degussa P25 (80% de degradación).[60]

Con los datos obtenidos se demostró que los catalizadores dopados con aluminio fueron más eficientes para la degradación de colorante azul mezclilla. Comparando los catalizadores preparados, el que demostró mayor degradación fotocatalítica fue el $\text{TiO}_2\text{-Al}$ 4%. El catalizador comercial (Degussa P25) demuestra una degradación de 80% y el catalizador preparado $\text{TiO}_2\text{-Al}$

4% muestra una degradación de 79% lo que lo hace figurar como óptimo catalizador y eficiente. [60]

Zacarias (2013) sintetizó por sol-gel, los diferentes recubrimientos de TiO_2 para la inactivación fotocatalítica de esporas de *Bacillus subtilis* secos dispersados sobre películas de TiO_2 bajo radiación UV-A. Se ensayaron tres clases de recubrimientos de TiO_2 , el primero con TiO_2 Degussa P-25, el segundo con TiO_2 Sol-Gel y el tercer recubrimiento con Sol-Gel/Degussa P-25, dopando con plata. Los resultados mostraron una reducción significativa de la viabilidad de las esporas inmovilizadas en las placas cubiertas de TiO_2 después del período de irradiación (3 órdenes de magnitud después de 24 horas bajo 2.44 mW cm^{-2} de irradiación continua), confirmando la viabilidad de la inactivación fotocatalítica de esporos como una tecnología de desinfección. Se evaluó y comparó la velocidad de inactivación de recubrimientos de TiO_2 dopados con diferentes concentraciones de plata, la cual posee una reconocida actividad antibacteriana. Al recubrimiento TiO_2 Degussa P-25 con 2 capas se le depositaron diferentes concentraciones de Ag y se ensayó su actividad para inactivar esporos. Los resultados experimentales mostraron que existe una concentración óptima de Ag que aumenta notablemente la velocidad de inactivación de los esporos. [61]

Zhao y col, (2003) desarrollaron un material mesoestructurado siguiendo el concepto de Micelar-templante, sintetizando polvos de titanio por el método sol-gel. La Figura 2.22 muestra los patrones XRD de películas de titanio mesoporosas sintetizadas y calcinadas.

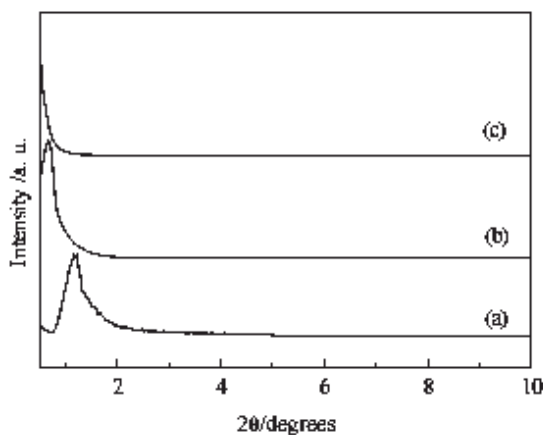


Figura 2 22 Patrones XRD de películas de titanio mesoporosas: (a) sintetizadas; Calcinado en (b) $300 \text{ }^\circ\text{C}$ y (c) $350 \text{ }^\circ\text{C}$. [62]

Sintetizaron una película de titanio mesoporosa usando copolímero tribloque no iónico como molde de surfactante eliminado por extracción con etanol y seguido de calcinaciones a $400\text{ }^\circ\text{C}$. Los resultados de los análisis SAXRD, TEM, FT-IR y Auger indican que el surfactante se elimina completamente por extracción con etanol y seguido por calcinación a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y la película exhibe una mesoestructura ordenada superior. Se pueden observar picos intensos y agudos bien definidos en la Fig. (a) y (b) con espaciamientos de 77 y 133 \AA , respectivamente, lo que sugiere que existen órdenes bien definidas en las películas antes y después de la calcinación a $300\text{ }^\circ\text{C}$. [62]

Junko y col, (2005) sintetizaron mezclas de óxidos mesoporoso de TiO_2 por sol-gel, usando un copolímero de bloques, y una calcinación a $400\text{ }^\circ\text{C}$. En la figura 2.23 se muestran los patrones a bajos ángulos de óxidos mixtos.

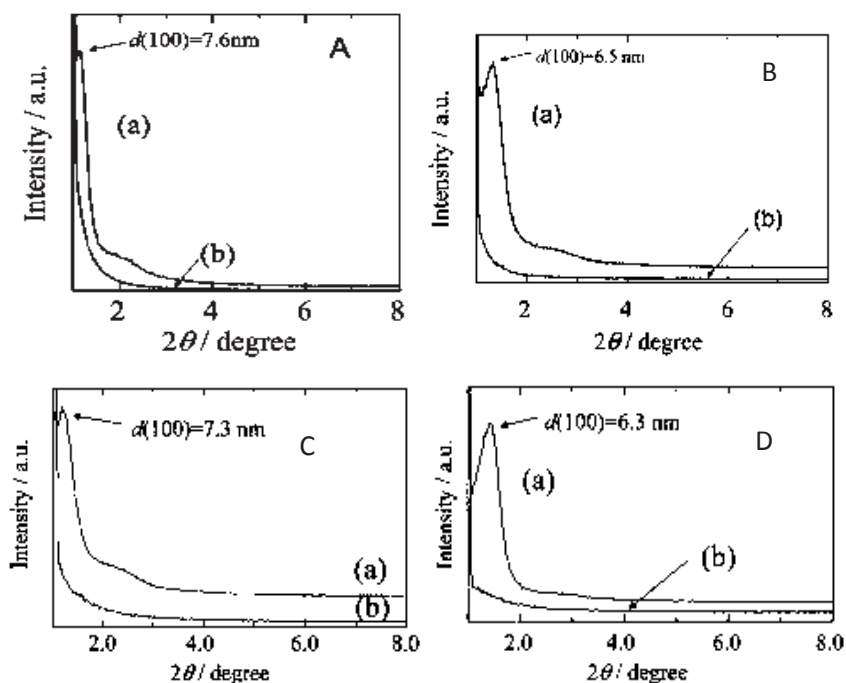


Figura 2. 23 Patrones de XRD a bajos ángulos de óxidos mixtos de; A) TiO_2 calcinado a (a) $300\text{ }^\circ\text{C}$ y $400\text{ }^\circ\text{C}$. B) Ti-Al calcinado (a) $400\text{ }^\circ\text{C}$ y (b) $780\text{ }^\circ\text{C}$. C) Ti-Zr calcinada (a) $400\text{ }^\circ\text{C}$ y (b) $700\text{ }^\circ\text{C}$. D) Ti-Nb calcinada a (a) $400\text{ }^\circ\text{C}$ and (b) $630\text{ }^\circ\text{C}$ [63]

La adición de metales tri-, tetra- y pentavalentes (Al, Zr y Nb) a óxido de Ti en la fase amorfa en la relación $\text{Ti: M51: 2 (M5Al, Zr o Nb)}$ aumenta la estabilidad térmica del material, elevando la temperatura de cristalización por encima de la de TiO_2 puro. Se confirmó por DRX a alto ángulos que los materiales formaban fases de óxidos mezclados de Al_2TiO_5 , TiZr_2O_6 y TiNb_2O_7 sin separación de fases por calcinación a $630\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$, demostrando la mezcla homogénea de óxidos

con elemento (Al, Zr o Nb) a nivel atómico. Se espera así que los óxidos mixtos de Ti mesoporosos sean útiles como catalizadores o soportes catalíticos debido a su alta estabilidad térmica.[63]

Soto y col. (2016) sintetizaron materiales mesoporoso de las familias MCM-41 y SBA-15 fueron caracterizados por diversas técnicas y mostraron estructura hexagonal altamente ordenada, morfología definida y elevadas áreas específicas. En la figura 2.24 se muestra diferentes difractogramas de materiales mesoporos de diferentes clasificaciones de familia.

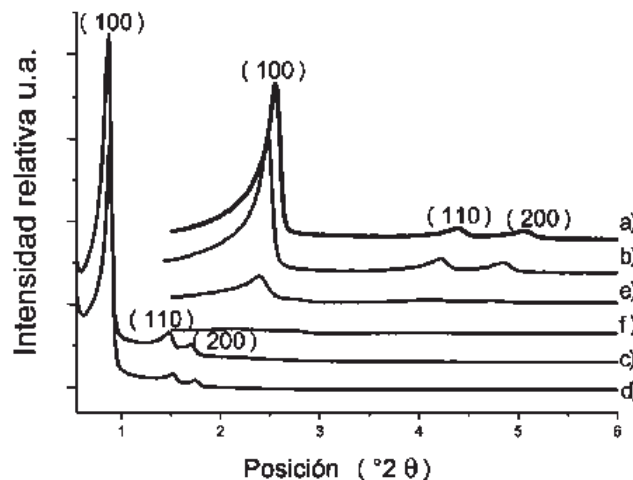


Figura 2. 24 Difractogramas a bajo ángulo de los materiales mesoporosos calcinados a) MCM-41, b) FeMCM-41(50), c) SBA-15, d) FeSBA-15(50), e) FeMCM-41(20) y f) FeMCM-41(10). [45]

Donde concluyen que los materiales SBA-15 modificados con hierro mostraron mayor capacidad de adsorción, diámetros y espesores de pared mayores a los de la MCM-41, por ende son más estables y permiten la entrada de gases más fácilmente.[45]

Bagshaw y col. (1995) [64] Sintetizaron y calcinaron estructuras mesoporosas de sílice con un surfactante de polietileno (Tergitol 15-S-12) se muestran en la Fig. 2.25, el patrón de DRX contiene un pico de difracción amplio centrado a 4.6 nm y un hombro ancho a 1.5 nm. Se han observado patrones de difracción análogos para las mesoestructuras hexagonales tipo MSU-1. Mencionando que los tensioactivos no iónicos forman micelas esféricas a mellizas o gusanos flexibles. La mayoría de los materiales de MSU presentan sólo ordenamiento estructural hexagonal y se llaman estructuras de almacén de agujero de gusano y se prepara con templante no iónico en un entorno neutro en contraste con SBA-15 que se preparan en medio ácido.

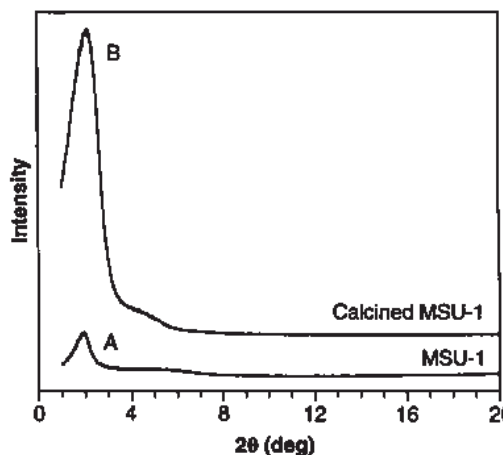


Figura 2 25 Patrones de XRD patrones de (curva A) sintetizado Tergitol 15-S-12 templado MSU-1 Sílice y (curva B) MSU-1 sílice calcinada a 873 K en aire durante 4 horas[64]

Ahora bien, se reconoce que la ampliación de las reflexiones de orden superior proviene de la falta de un orden cristalográfico de largo alcance o de efectos de tamaño finito. Tras la eliminación de la plantilla por calcinación, la separación basal disminuye a 4.1 nm y la intensidad de dispersión aumenta sustancialmente, lo que sugiere que el proceso de calcinación puede promover la reticulación de siloxano y, de este modo, mejorar el ordenamiento de la estructura de óxidos.[64] Kim y col. (2000) [65] sintetizaron sílices de estructura hexagonal porosa de la familia MSU-H y MSU-F con un surfactante no iónico, ellos mencionan que se presentan reflexiones hkl consistentes con simetría hexagonal bidimensional y dimensiones de celda unitaria. Ellos también concluyen que las mesoestructuras MSU-H son iso-estructurales con SBA-15. Los autores de los difractogramas a bajos ángulos sugieren que en las estructuras hexagonales aparecen las reflexiones en los planos (100), (110) y (200) cuanto más intenso es el plano (100) mayor ordenamiento hexagonal, este comportamiento fue obtenido en las mezclas de óxidos de titania-alúmina, por lo que se le atribuye un ordenamiento poroso hexagonal. Como se ha visto el TiO_2 es un fotocatalizador eficiente en la eliminación de virus, bacterias y hongos fáciles de identificar y de eliminar, también se ha probado su efectividad en contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos, la mayoría de las rutas de obtención de TiO_2 es por sol-gel, se obtiene la síntesis y se deja envejecer por varias horas o días para la reacción de hidrólisis y condensación, también se utiliza algún tipo de catalizador (generalmente ácidos o bases) para acelera o retardar la reacciones o para subir y bajar el pH.

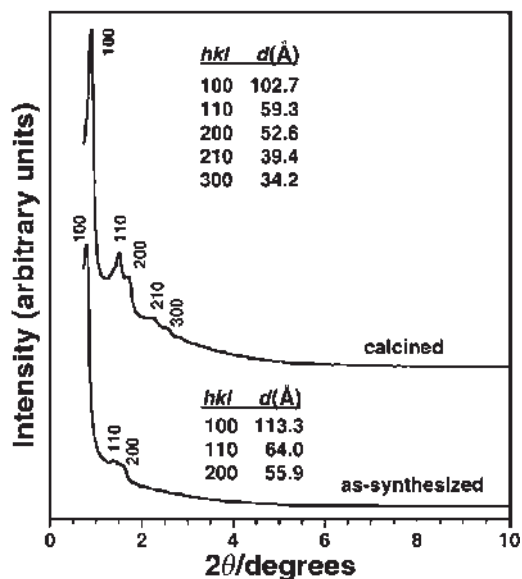


Figura 2. 26 XRD de formas sintetizadas y calcinadas (600°C) de un tamiz molecular de sílice MSU-H ensamblado a partir de silicato de sodio y Pluronic P123 (EO20PO70EO20) en condiciones de pH neutro a 60°C [65]

La propuesta que se presenta en esta investigación es hacer el proceso sol-gel a temperatura ambiente y acelerar las reacciones de hidrólisis y condensación por medio del horno de microondas, sin utilizar algún tipo de catalizador que pueda modificar la estructura o el pH de la síntesis. Y aplicarlo para la eliminación de un hongo fuerte llamado *Botrytis cinerea*, este patógeno puede atacar al cultivo en cualquier estado de desarrollo del mismo y puede infectar cualquier parte de la planta, es un hongo muy versátil que puede hacer uso de diferentes mecanismos para infectar la planta y ha causado la eliminación de plantas completas.

2.8 BIOLOGÍA DEL HONGO *Botrytis cinerea*

La fitopatología tiene su origen de las palabras. **Fito** planta **Phatos** enfermedad y **Logos** estudio. Se ocupa principalmente en la interacción entre la planta o huésped, el patógeno o causante de la alteración y las condiciones microambientales que circundan la planta o cultivo y que afecta el funcionamiento de las plantas. [66]

Una amplia gama de hongos han sido caracterizados como causantes del deterioro patológico en una variedad de productos, siendo las especies más comunes: *Alternaria*, *Botrytis*, *Diplodia*, *Monolinia*, *Penicillium*, *Colletotrichum*, *Phomopsis*, *Fusarium*, *Rhizopus* y *Mucor*.

Existen diferentes métodos que pueden ser usados para el control de fitopatógenos, dentro de los cuales está la aplicación de fungicidas químicos, tratamientos térmicos, aplicación de aceites esenciales de plantas, entre otros. Estos microorganismos constituyen un grupo de gran importancia en la agricultura debido a su gran número y su enorme capacidad de reproducción. Estos hongos ocasionan grandes pérdidas económicas y aumentan, además, los costos de producción, al tener que establecer medidas para tratar de controlarlos. [67]

El agente causal del moho gris es *Botrytis cinerea* cuyo significado es “grupo de uvas” puede actuar como saprófito (Organismo que obtiene su alimento a partir de la materia orgánica de otros organismos, muertos o en descomposición.) y ha sido considerado de alta importancia ya que afecta un amplio número de cultivos especialmente aquellos de alto valor como ornamentales, hortalizas y frutales alrededor del mundo. El patógeno *Botrytis* para su desarrollo produce un micelio gris provisto de conidióforos ramificados que se desarrollan libres sobre la superficie de los tejidos infectados, es unicelular, incoloro o de color gris, para la esporulación, liberación de las esporas y proceso de infección se requiere una temperatura de 18° C a 23° C, cualquier hoja que presente un color sospechoso, pardo o amarillento en medio de hojas verdes, nos avisa de que hay tejido afectado más adentro. El ciclo se desarrolla en menos de 24 h, desde que ocurre la inoculación hasta el desarrollo de los síntomas. Produce también esclerocios en forma de barra o hemisferio debajo de la cutícula o la epidermis del huésped y se aferra firmemente.

B. cinerea hiberna en el suelo en forma de esclerocios o de micelio resistente y puede permanecer sobre los restos de vegetales hasta que encuentre las condiciones favorables para su desarrollo, dada su característica de patógeno saprófito ocasiona la muerte del tejido luego de su infección, las colonias afectan hojas, frutos, tocones de tallos secos y pétalos de las flores (patogénico).[66, 68]

Con condiciones favorables los esclerocios pueden evolucionar de dos formas:

- En forma de apotecios que encierran los ascos y ascosporas(propagación sexual)
- En forma de conidióforo que es la evolución más frecuente (reproducción asexual)
- En este caso el inoculo primario son las conidias que son liberadas gracias a mecanismos higroscópicos.[66]

Sin control efectivo pre y pos cosecha ocasiona grandes pérdidas económicas pues afecta la productividad no solo en términos de cantidad sino de calidad del producto cosechado. Sin condiciones favorables puede invernar como esclerocios y micelio resistente, en plantas vivas

restos de cosecha, restos de poda. El micelio resistente tendrá capacidad de reproducción, resistencia y diseminación, convirtiéndolo en una fuente de inóculo muy importante para la siguiente temporada o zonas de cultivos aledañas. Con condiciones favorables los esclerocios (estructura de origen fúngico, de consistencia dura y desarrollada para resistencia a condiciones desfavorables, germina en condiciones favorables) pueden evolucionar de dos formas:

- En forma de apotecios (Estructura en los de tipo más complejo, aparece de fuera hacia dentro: contiene las hifas y los conidios) que encierran los ascos y ascosporas (propagación sexual)
- En forma de conidióforo (portador de conidios) que es la evolución más frecuente (reproducción asexual). En este caso el inóculo primario son las conidias, que son liberadas gracias a mecanismos higroscópicos.

El micelio joven de este hongo es septado, con rama, y básicamente sin color. Cuando este hongo se cultiva en agar de dextrosa de papa (un substrato conocido por su acrónimo PDA en inglés), primeramente produce micelio blanco y después se torna gris, indicativo de la formación de esporas. Las estructuras que producen las esporas son ramificadas, hasta 5 mm de alto, y un color gris ligero a oscuro. Aún con magnificación baja del microscopio, pueden observarse los racimos de esporas, muy parecidos a los racimos de uva (Fig. 2.27). Generalmente, la infección por *B. cinerea* inicia como una mancha de color marrón ligero a gris como se muestra en la Fig. 2.28, sin ningún margen distinto alrededor del área afectada. Esta mancha mantiene una textura firme en cuanto crece, en frutos cubiertos por el moho gris de *B. cinerea* se mantiene su forma original sin deshacerse. En la Figura 2.29 se describen los tipos de reproducción.

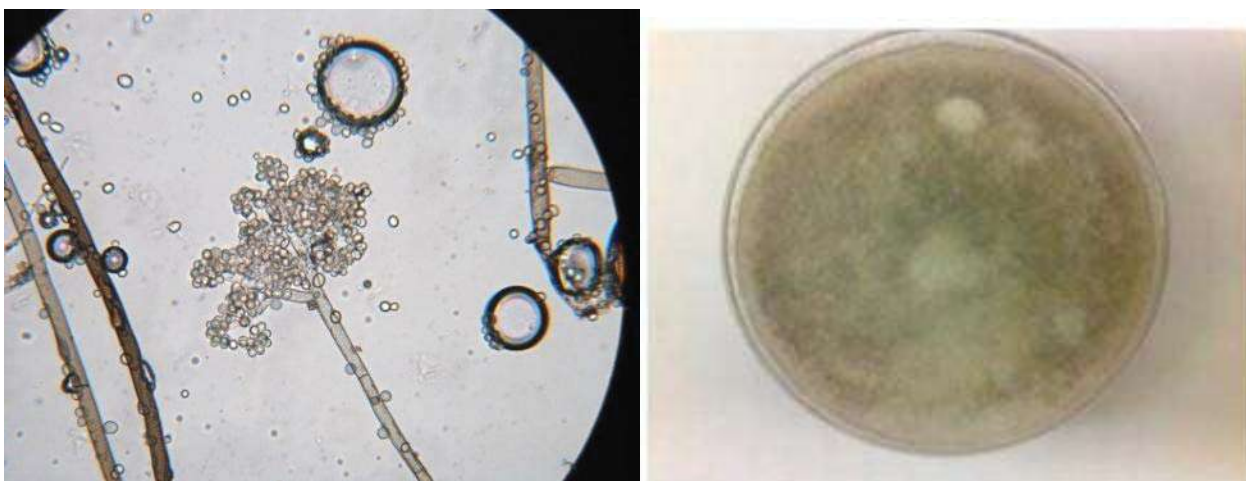


Figura 2. 27 Esporas de *B. cinerea* (moho gris) y crecimiento de micelio en agar-papa-dextrosa. [67]

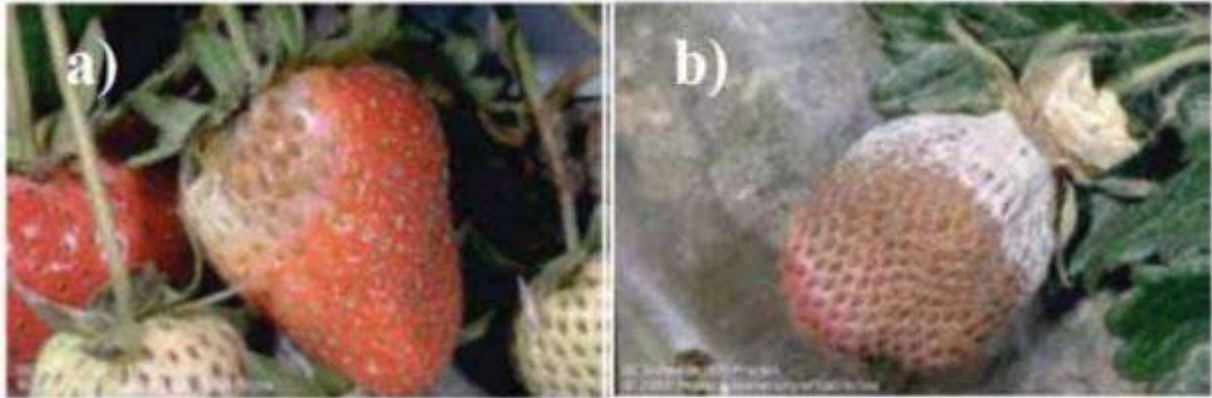


Figura 2. 28 Fresa contaminada con *B. cinerea* en dos diferentes etapas de la enfermedad: a) temprana y b) avanzada. [67]

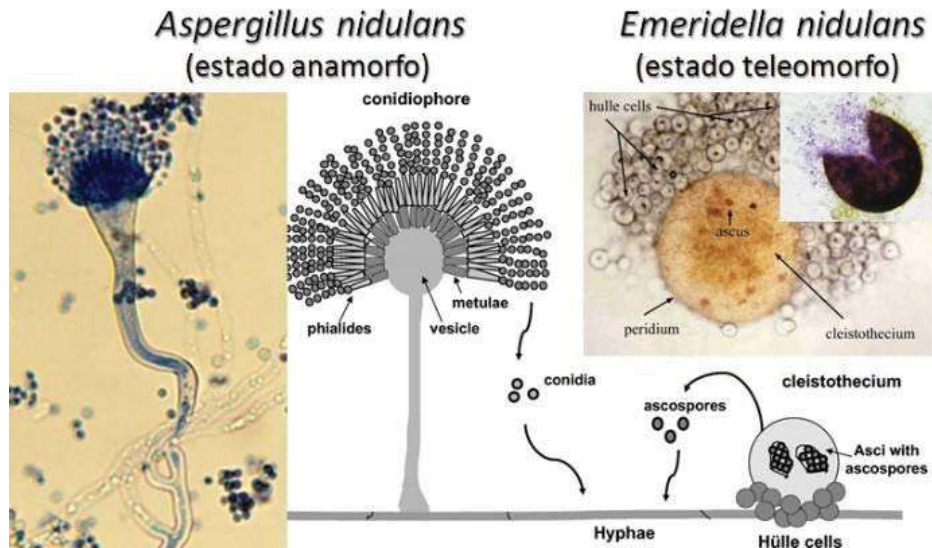


Figura 2. 29 Formas de reproducción del moho gris. [69]

Los tipos de reproducción que son 3. El primero Anamorfo: estado reproductivo asexual, involucra conidiogénesis y conidios. Cuando un hongo produce múltiples anamorfos morfológicamente distintivos. El segundo es el Teleomorfo: estado reproductivo sexual, típicamente desarrolla un cuerpo de fructificación y esporas. Y el tercero es Holomorfo: el hongo completo, incluyendo todas las formas anamorfos y teleomorfos. Esto es válido cuando un hongo se le han observado ambos formas de reproducción. [69]

2.9 DISCUSIÓN GENERAL.

Como se ha visto en las investigaciones anteriores TiO₂ tanto poroso como no poroso, se considera un buen fotocatalizador, debido a que posee una banda prohibida de 3.2 eV, es abundante y económico y ha demostrado eficiencia en la eliminación de virus, bacterias y hongos fáciles de identificar y de eliminar, también se ha probado su efectividad en contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos, el TiO₂ se ha obtenido por diferentes rutas pero la más utilizada es por sol-gel, donde se obtiene la síntesis y se deja envejecer por varias horas o días para la reacción de hidrólisis y condensación, también se utiliza algún tipo de catalizador (generalmente ácidos o bases) para acelera o retardar la reacciones o para subir y bajar el pH.

Además para obtener una mayor actividad fotocatalítica es bajando su brecha de energía con un dopaje del TiO₂ y se active con luz visible, para este dopaje se toma en cuenta que los radios iónicos sean cercanos a los del Ti⁴⁺. En este sentido la adición de la alúmina en la titania aumenta su área superficial, dándole estabilidad en la fase, mejorando sus propiedades fotocatalíticas.

Aunque también se encontró que la alúmina dentro de la titania a una temperatura de 500°C, en porcentajes menores a 7% en peso hay solubilidad total, pero en mayores porcentajes la alúmina se adhiere a la partícula de titania en estado amorfo, ya que la alúmina empieza a cristalizar alrededor de 900°C, impidiendo el crecimiento de la partícula de titania y no se detecta en DRX. Pero una forma de comprobar si el material es mesoporos es mediante la técnica de DRX, que muestra el ordenamiento mesoporoso de la titania a bajos ángulos típicamente entre 0.3-5°.

La propuesta que se presenta en esta investigación, es por el proceso sol-gel a temperatura ambiente, acelerando las reacciones de hidrólisis y condensación por medio del horno de microondas, sin utilizar algún tipo de catalizador que pueda modificar la estructura o el pH, obtener un semiconductor nanoestructurado fotocatalítico de titania-alúmina en diferentes concentraciones. Y aplicarlo para la eliminación de un hongo fuerte llamado Botrytis cinérea, este patógeno puede atacar al cultivo en cualquier estado de desarrollo del mismo y puede infectar cualquier parte de la planta, es un hongo muy versátil que puede hacer uso de diferentes mecanismos para infectar la planta y ha causado la eliminación de plantas completas.

Capítulo III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta de manera general el desarrollo de la experimentación durante esta investigación. En la Figura 3.1 se presenta de manera general la ruta de síntesis, las variables a analizar, la caracterización a desarrollar y la evaluación de las propiedades fotocatalíticas.

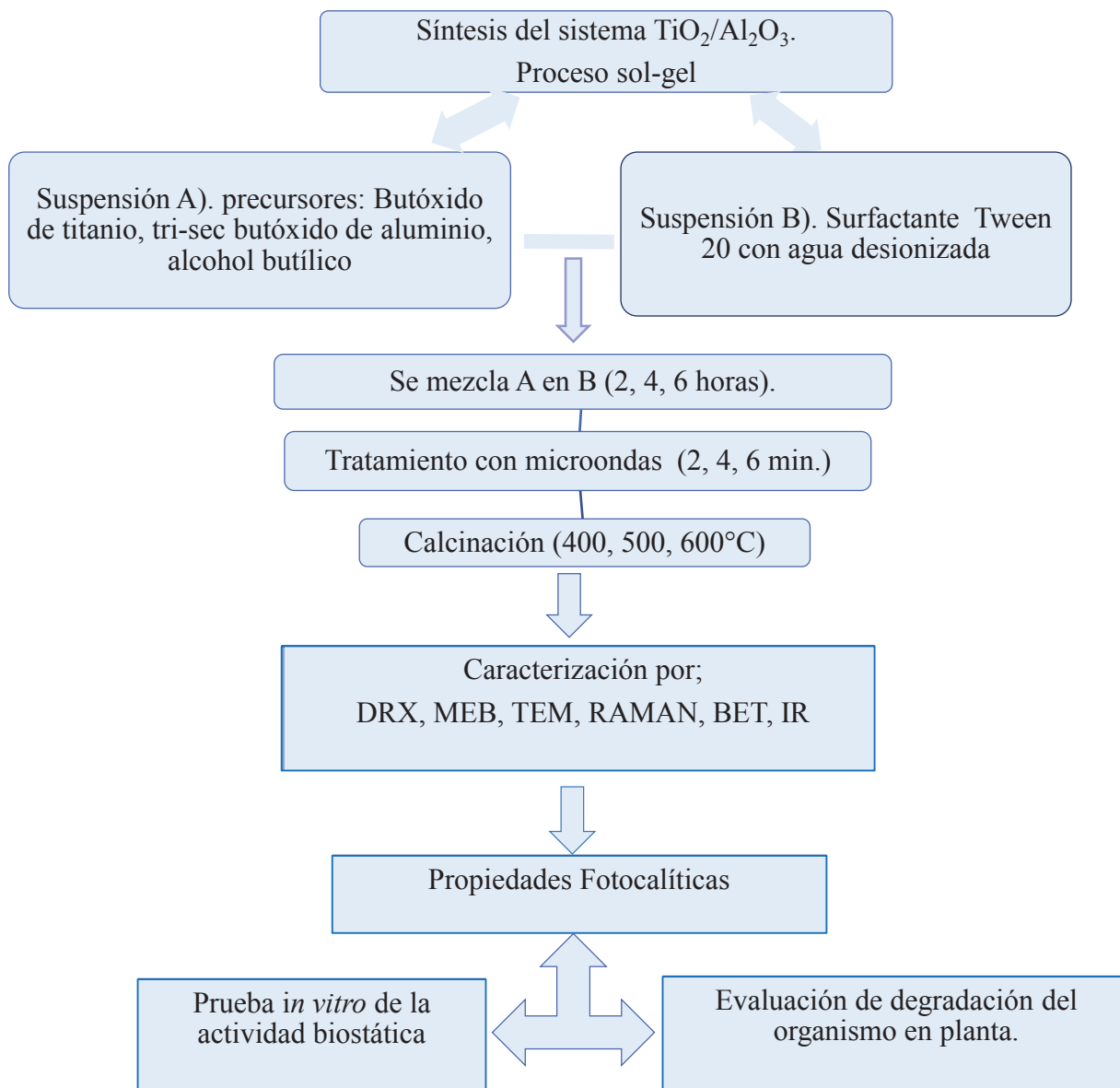


Figura 3. 1 Ruta de síntesis sol-gel para la mezcla de óxidos mesoporos y su efectividad como fungicida.

3.1 SÍNTESIS DE SEMICONDUCTORES NANOESTRUCTURADOS

El método de síntesis a desarrollar durante esta investigación, fue el proceso sol-gel asistido por microondas que parte de una solución de alcóxidos de titanio y de alúmina para formar óxidos nanoestructurados mesoporosos de TiO₂/Al₂O₃.

3.1.1 Materiales para síntesis

Se emplearon precursores metálicos orgánicos; tetrabutoóxido de titanio (Ti (OC₄H₉)₄) SIGMA-ALDRICH, tri-sec butóxido de aluminio (Al (OC₄H₉)₃) SIGMA-ALDRICH y como solventes metanol (CH₃-OH) MEYER, y agua desionizada (H₂O) MEYER, como surfactante Tween 20 (C₅₈H₁₁₄O₂₆).

3.1.2 Ruta de síntesis para la obtención de nano partículas de TiO₂ mesoporosos por Sol-Gel

En la ruta de síntesis inicial se estudiaron 5 variables que son: la relación de precursor/surfactante, relación precursor TiO₂/Al₂O₃, tiempo de agitación, tiempo de microondas y la temperatura de calcinación para encontrar las condiciones más adecuadas para la obtención de agregados mesoestructurados en fase anatasa.

Como primer paso, se realizó una síntesis inicial de TiO₂ para estudiar el efecto de la temperatura en la muestra. El material se sintetizó mediante el método sol-gel a temperatura ambiente. Se tomó una variable del porcentaje de Tween 20, tiempo de agitación, tratamiento de microondas.

La síntesis consistió en la obtención del producto de óxido de titanio mediante la hidrólisis y condensación de las especies hidrolizadas de butóxido de titanio. Primero se realizó la suspensión del precursor de tetrabutoóxido con alcohol, se dejó en agitación constante por 30 min, al mismo tiempo la mezcla del surfactante Tween 20 con agua se dejó en agitación por 15 minutos, después se vació la suspensión del precursor a la mezcla de surfactante como se muestra en la Figura 3.2 obteniendo una suspensión se deja en agitación constante donde se están realizando reacciones

químicas de la hidrólisis y condensación, también de autoensamblaje molecular entre los productos de TiO_2 alrededor de las micelas del surfactante Tween 20, después se somete a un secado por microondas, el surfactante que se utilizó fue no iónico, el campo magnético del microondas no provocó su vibración, solo la del agua, favoreciendo la condensación de la titania sobre la estructura de las micelas obteniendo como producto un gel.

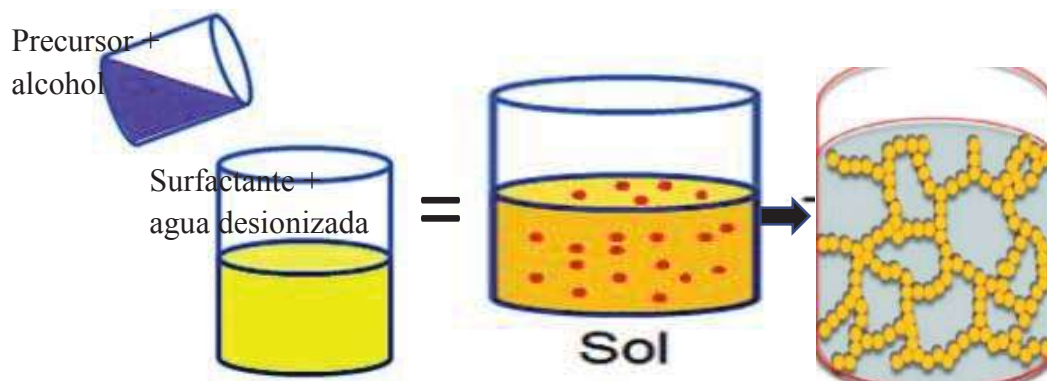


Figura 3. 2 Ruta de síntesis por el método sol-gel para la obtención de TiO_2

El gel obtenido se dividió en tres partes y se sometió a los diferentes tiempos de calcinación. Este tratamiento térmico fue con una rampa de $3^\circ \text{C}/\text{min}$ hasta 200°C por 2h de permanencia para eliminar el material orgánico remanente y continuo a $4^\circ \text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura del tratamiento de $400, 500, 600^\circ \text{C}$, con una permanencia de 5 h. El objetivo fue encontrar la fase anatasa y reducir la variable de la temperatura dejándola como parámetro.

Al encontrar la temperatura en la cual se presenta la fase anatasa se continuó con la experimentación de TiO_2 puro, para reducir las variables; porcentaje en peso de Tween 20 con respecto al butóxido, tiempo de agitación y tiempo de microondas, para obtener los parámetros más óptimos para la obtención de agregados nanoestructurados mesoporos. Para eso se tomó como referencia el artículo de Yaser y col, que realizó una “Síntesis de TiO_2 , fase anatasa, por el método sol-gel en presencia de Acach (Hidróxido de amonio),” [70]. La Tabla 3.1 muestra las concentraciones molares de los diferentes reactivos utilizados que se tomaron como referencia para la síntesis.

Para realizar la síntesis se tomó una molaridad de $0.01\text{m}/\text{lt}$ de: tetrabutóxido de titanio y tri-sec butóxido de aluminio. En la síntesis por medio de la fórmula de molaridad se obtuvieron las cantidades a utilizar, en este caso la relación tetrabutóxido de titanio y tween 20 es de 1:1, 1:0.75, y 1:0.5 en peso.

Tabla 3. 1 Concentraciones molares, para una solución de 50 ml, de los diferentes reactivos utilizados para conformar los soles de Ti y las relaciones Ti/AcacH estudiadas. [70]

$r_c = \text{Ti/AcacH}$	TBT(M)	AcacH(M)	Agua(M)	Etanol(M)
0.5	0.013	0.025	0.019 (0.84 ml)	15.771 (45.92 ml)
1.0	0.013	0.013	0.019 (0.84 ml)	10.896 (31.72 ml)
2.0	0.013	0.006	0.019 (0.84 ml)	12.559 (36.56 ml)

Un segundo paso fue la síntesis de la titania con los diferentes porcentajes en peso de Tween 20 para ver el efecto que tiene en el agregado mesoporoso, así como estudiar el efecto que tienen los diferentes tiempos de agitación en el agregado y el tiempo de microondas sobre el tamaño del poro, para eso se realizó la Tabla 3.2, con todas las variables a estudiar, se realizaron 27 experimentos la primera columna de la tabla corresponde al % de surfactante Tween 20 agregado representado como (T20), la segunda corresponde al tiempo de agitación (TA) y la tercera corresponde al tiempo de secado por microondas (SM).

Tabla 3.2 Listado de condiciones estudiadas de los diferentes parámetros de síntesis.

Tween 20 (T20) % en peso	Tiempo de agitación (TA) (hidrólisis/condensación) (Horas)	Secado por Microondas (SM) (Minutos)	Muestras
0.50, 0.75, 1	2	2	TiO ₂ /0.5/2/2 TiO ₂ /0.75/2/2 TiO ₂ /1/2/2
		4	TiO ₂ /0.5/2/4 TiO ₂ /0.75/2/4 TiO ₂ /1/2/4
		6	TiO ₂ /0.5/2/6 TiO ₂ /0.75/2/6 TiO ₂ /1/2/6
	4	2	TiO ₂ /0.5/4/2 TiO ₂ /0.75/4/2 TiO ₂ /1/4/2
		4	TiO ₂ /0.5/4/4 TiO ₂ /0.75/4/4 TiO ₂ /1/4/4
		6	TiO ₂ /0.5/4/6 TiO ₂ /0.75/4/6 TiO ₂ /1/4/6
	6	2	TiO ₂ /0.5/6/2 TiO ₂ /0.75/6/2 TiO ₂ /1/6/2
		4	TiO ₂ /0.5/6/4 TiO ₂ /0.75/6/4 TiO ₂ /1/6/4
		6	TiO ₂ /0.5/6/6 TiO ₂ /0.75/6/6 TiO ₂ /1/6/6

Exponiendo así que una muestra de titanía se represente como: TiO_2 , T20, TA, SM por ejemplo el experimento con 0.5 de Tween 20, 2 h de agitación con 2 minuto de microondas se representa $\text{TiO}_2/0.5/2/2$.

De los resultados obtenidos, se seleccionaron la muestras que se consideraron como mejores y se tomaron esas variables como parámetros para realizar el sistema mixto de los óxidos mesoporos $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, como se muestra en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Listado de las Mezclas de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ estudiadas.

Mezclas	Porcentajes en peso de Alúmina	Muestras
$\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3	Ti-Al3
$\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	6	Ti-Al6
$\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	9	Ti-Al9

Para la obtención del sistema mixto $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a diferentes porcentajes en peso de la alúmina, se realizaron las soluciones;

(A) Los precursores tetrabutoóxido de titanio, tri-sec butóxido de aluminio (compuestos metal-orgánicos), con metanol como solvente en agitación por 30 minutos.

(B) El tensoactivo o surfactante con agua desionizada, en agitación por 15 minutos.

Se adicionó la solución (A) en (B), y se dejaron en agitación constante pero esta vez, con los datos obtenidos de las muestras anteriormente mencionadas de obtuvieron los parámetros de tiempo, agitación y tiempo de microondas.

Los polvos obtenidos se caracterizaron por medio de difracción de rayos X a bajos y altos ángulos, microscopía electrónica de barrido, y se midió el área superficial en un equipo BET.

Este mismo procedimiento se realizó con cada uno de los porcentajes en peso de la alúmina. Los polvos obtenidos se caracterizaron por medio de difracción de rayos X a bajos y altos ángulos, microscopía electrónica de barrido, se obtuvieron los grupos funcionales por RAMAN e IR, y se analizaron por microscopía electrónica de transmisión, se midió el área superficial en BET, y se evaluaron sus propiedades fotocatalíticas en la degradación de un organismo fitopatógeno.

3.2 PRUEBAS DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL SISTEMA MIXTO TiO₂/Al₂O₃ EN LA ELIMINACIÓN DEL HONGO MOHO GRIS

Para comprobar la actividad fotocatalítica de la titania y del sistema titania-alúmina, se realizó una serie por triplicado de cada uno de los experimentos. La prueba se realizó con esporas, micelio y plantas de fresa inoculadas con el hongo. Los polvos de TiO₂ se molieron y se suspendieron en agua destilada (2 g/l) para su aplicación.

En cada prueba se hicieron 6 experimentos que consistieron en (1) hongo, (2) nanopartículas de TiO₂ con hongo, (3) nanopartículas de TiO₂/Al₂O₃ al 3% de Al₂O₃ con hongo, (4) nanopartículas de TiO₂/Al₂O₃ al 6% de Al₂O₃ con hongo, (5) nanopartículas de TiO₂/Al₂O₃ al 9 % de Al₂O₃ con hongo, (6) con Tecto (fungicida control). Y algunos se irradiaron con luz visible y otros con luz UV por 30 minutos y se expusieron a luz visible para la activación de la actividad fotocatalítica del TiO₂.

3.2.1. Efecto fungicida sobre *B. cinerea*

Para la experimentación con el hongo, se utilizó una caja Petri con *Botrytis cinerea* perteneciente al cepario del laboratorio de Biotecnología Vegetal del Instituto de Investigaciones Químico Biológicas de la UMSNH. El hongo fue cultivado para su uso bajo el siguiente procedimiento:

- El hongo fue cultivado en medio PDA (papa-dextrosa-agar, Bioxon®), preparado según indicaciones (39 g/L en agua, pH 5.6, esterilización a 15 psi por 25 min).
- El medio se dejó enfriar y sin solidificar ($\leq 40^{\circ}$ C), se vació en cajas Petri hasta solidificar, manteniendo estricto control de asepsia en campana de flujo laminar, asistida con mechero. Una vez solidificado el medio se puede usar o sellar con cinta y almacenar como máximo una semana.
- La siembra del hongo se realizó en campana de flujo laminar asistida con mechero, mediante aguja de disección, tomando un segmento de micelio con esporas, cultivado en el centro de la caja Petri. Cada caja Petri se selló y se llevó a incubación (22° C, 70% humedad relativa, HR).

Se preparó medio de PDA se esterilizó y se vació en cajas Petri y se sembró micelio, para esto en las cajas Petri se pusieron discos de papel filtro de acuerdo al número de siembra que se realizaron,

por cada caja había 6 discos, a cada disco se adicionaron $75\mu\text{L}$ de suspensión de cada una de las suspensiones a evaluar.

Como se muestra en la Figura 3.3 (a) y en (b) se muestra el orden en que se acomodaron las suspensiones, en la caja petri hay una flecha en el sentido del reloj indicando el inicio de las suspensiones con el Tecto 60 después titania, luego Ti-Al_3 , Ti-Al_6 , Ti-Al_9 , y en el centro el control (agua). Sobre el papel filtro y suspensión se adiciona una muestra de hongo como, se sellaron las cajas con cinta transparente y se dividieron en: muestras irradiadas con UV con una longitud de onda corta de 360 nm por 30 minutos (etiqueta roja) y no irradiadas así como también, expuestas a luz solar y a oscuridad.



Figura 3. 3 Suspensiones y preparación de los experimentos en cajas Petri.

Las expuestas a radiación UV y luz solar se metieron en bolsa de plástico transparente para evitar contaminación del hongo como se muestra en la Figura 3.4 (a) porque se expondrían en las condiciones del invernadero de químico-Biológico, en conjunto con todos los experimentos de los compañeros, donde además la exposición al sol no es directa sobre las cajas. Las expuestas a oscuridad se dejaron en un cajón en el laboratorio y ambas cajas se dejaron por 5 días consecutivos.

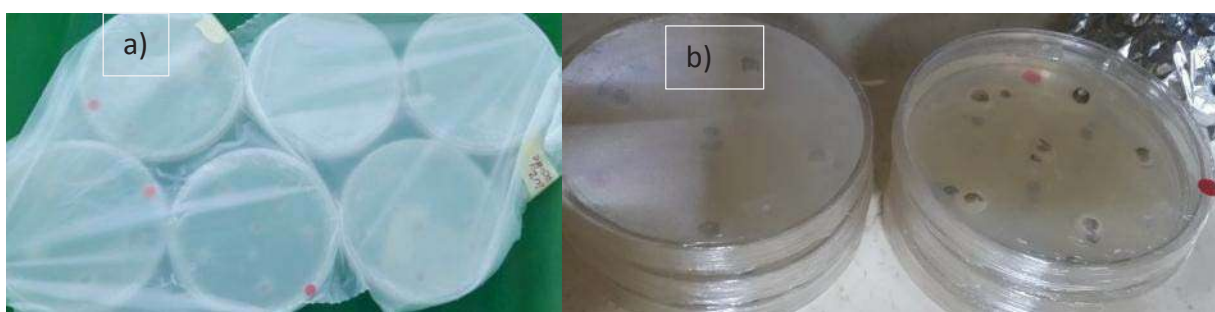


Figura 3. 4 a) Cajas Petri en luz y b) oscuridad así como las irradiadas (etiqueta roja) en luz y oscuridad.

Experimento en medio líquido. Se prepararon 30 matraz a los cuales se agregaron 10 ml de medio Papa Dextrosa “(PD) (color amarillo) dejando 15 como control y a 15 se agregó 1 ml de suspensión en este caso se trabajó con titania (tomando un color crema casi blanco con la titania), y) para observar el crecimiento del hongo con la suspensión, aireación y movimiento de la agitadora, a una temperatura de 25°C . Al igual que los experimentos anteriores se dividieron, en irradiada y no irradiadas. Las irradiadas con UV por 30 minutos fueron de titania, después de ser activadas se agregó con una pipeta pastel un disco de hongo y se introdujo en los matraces, como se muestra en la Fig. 3.5, y se dejaron nueve días.

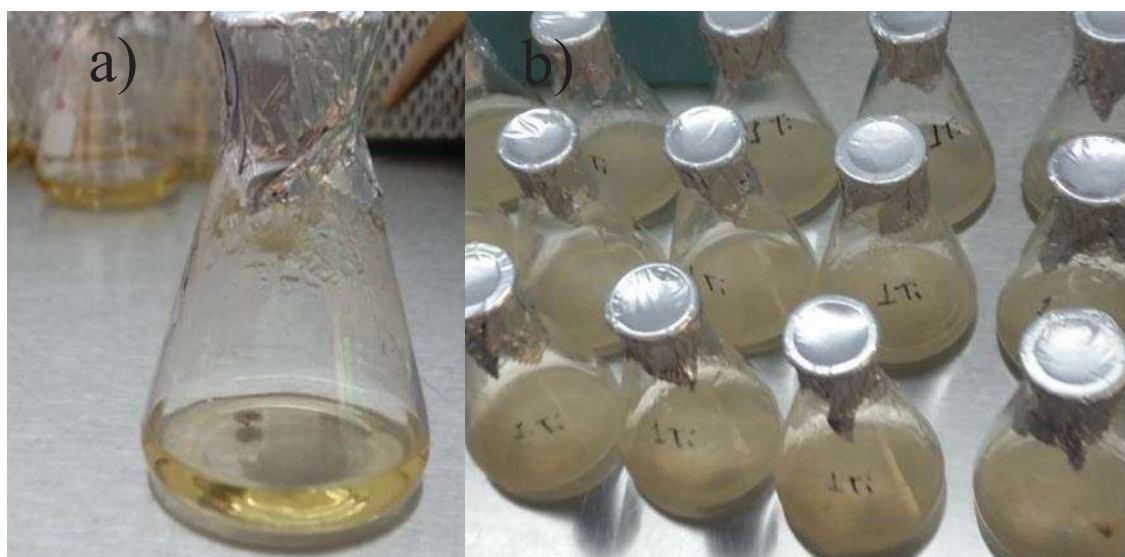


Figura 3. 5 muestras de hongo con a) medio PD y b) suspensión de titania.

Para llevar el control del crecimiento se tomaron muestra cada tercer día, tomando 3 matraz del control y tres con la suspensión de titania.

Primero se tomaron tres disco de hongo y se pesaron (peso fresco) después se dejó en un secador por 24 hr, se volvieron a pesar (peso seco) para tomar el promedio del peso como referencia para los experimentos, de igual forma se tomaran 3 pesos cada vez que se tome muestra.

La primera muestra se tomó al tercer día de la experimentación, para esto primero se toman tres matraz del control y tres con la suspensión de titania, se coloca en el secador por 15 minutos el papel filtro a utilizar después se pesa y se toma el peso del papel filtro (peso 1), se coloca el papel filtro en forma de cono en un matraz y se filtra la suspensión para obtener el disco del hongo, se coloca nuevamente en el secador por 15 minutos el papel filtro, y se vuelve a pesar el papel filtro más hongo para sacar el peso del hongo (peso 2), al segundo peso se resta el primero se saca el

peso de hongo y promedia los tres pesos, se compara el peso del hongo control con el hongo de la suspensión y se repite la operación cada tercer día, como se muestra en la Fig. 3.6.

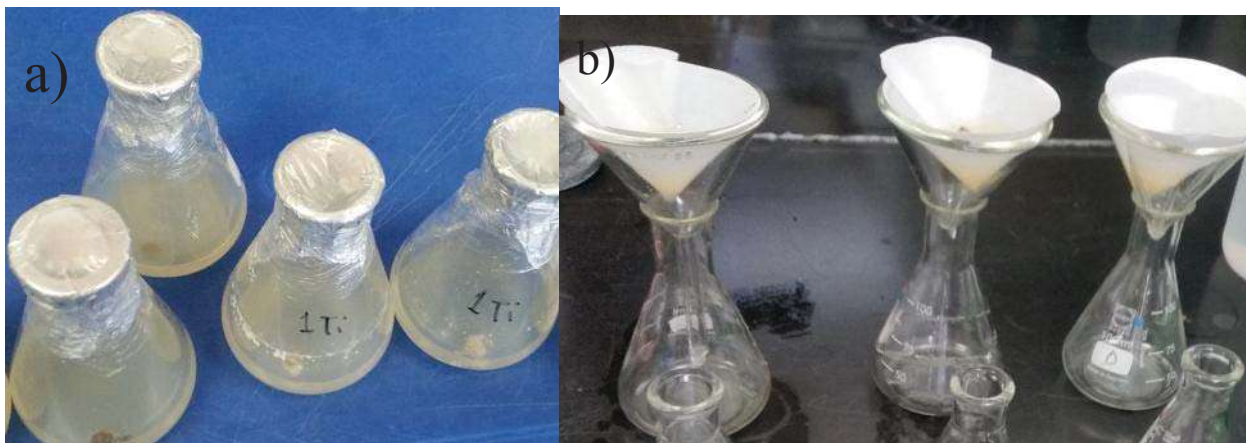


Figura 3. 6 a) Muestra de PD con hongo y muestra de titanía con hongo y b) filtración del hongo

Ensayo con micelio de *B. cinerea*:

- En cajas Petri conteniendo PDA solidificado se colocaron discos de papel estériles (0.5 cm de diámetro, papel filtro Whatman No.1) equidistantes, en este caso fueron seis para las pruebas con micelio. Se colocaron 5 discos en forma circular y uno en el centro, el disco es una referencia del crecimiento del hongo. Sobre el papel se colocó un fragmento de micelio en forma circular y sobre éste se colocaron cada uno de los diferentes tratamientos, adicionando un volumen de 0.75 μL . Como control negativo se adicionó agua estéril y como control positivo, el fungicida comercial Tecto60® (1 mg/mL). Una vez cultivadas, se realizaron los siguientes tratamientos para la activación de la actividad fotocatalítica de las mezclas de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.
- Un triplicado de las cajas fueron irradiadas con luz visible y cultivada en luz visible.
- Un triplicado sin irradiar fue cultivado en oscuridad.
- Dos triplicados fueron irradiados con luz UV con una longitud de onda de 360 nm por 30 minutos y fueron cultivados, uno en oscuridad y otra en invernadero.

El cultivo se realizó por 5 días para posteriormente observar la inhibición del crecimiento, utilizando un vernier para medir el diámetro del crecimiento del hongo. Con esto, se evaluó la actividad fotocatalítica de las suspensiones.

Ensayo con esporas de *B. cinerea*

Esta prueba se llevó a cabo en medio PD líquido (papa-dextrosa, Bioxon®), de la siguiente manera:

- De una caja Petri con *B. cinerea* cultivando por 15 días, se obtuvieron las esporas por el método de raspado suave sobre el micelio, agregando 5 mL de agua estéril. El micelio se raspa con una aza bacteriológica estéril.
- Para obtener la suspensión de esporas, la caja Petri se inclinó y se tomó una cantidad de 25 μL (1×10^3 esporas/mL), volumen que fue colocado en tubos Eppendorf con cada una de las suspensiones de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, el fungicida Tecto60, conteniendo medio PD.
- De igual manera que para el ensayo con micelio, se expusieron a radiación visible y UV por 24 h, en agitación constante (para conseguir aireación en el medio de cultivo). Para observar el efecto de la actividad fotocatalítica, de cada tratamiento se tomó una alícuota de 50 μL y se cultivó en medio PDA, la presencia de crecimiento del hongo significa que hubo germinación de esporas.

Ensayos en plantas inoculadas con *B. cinerea*

La experimentación en planta fue realizada, utilizando plantas de fresa propagadas y cultivadas en invernadero, las que fueron cultivadas en macetas de 250 g de capacidad, con una mezcla de sustrato de suelo y musgo (1:1). El ensayo consistió en lo siguiente

- Las plantas fueron inoculadas en tres de sus hojas, realizando una incisión y aplicando 10 μL de una suspensión de esporas con 1×10^3 esporas/ML.
- Posteriormente se agregaron las suspensiones de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, el fungicida y agua como controles, con un atomizador.
- Para mantener cierta humedad relativa para que el hongo infecte, las plantas se cubrieron con recipiente transparente.
- Éstas se expusieron a radiación UV y luz visible, observando el efecto a los 8 días.

3.3 CARACTERIZACIÓN.

En este apartado se detallan las técnicas de caracterización y las condiciones de análisis empleadas para el estudio estructural y químico de los materiales mesoporosos obtenidos.

3.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La caracterización por DRX se llevó a cabo por dos formas, a altos ángulos y bajos ángulos o haz rasante. Con DRX a altos ángulos se busca obtener los picos característicos de la fase anatasa en los polvos obtenidos, y a bajos ángulos, se busca la comprobación de mesoporos y su ordenamiento. Las muestras se analizaron en un difractor Bruker Phaser D2, para muestras en polvo usando radiación de Cu K α ($\lambda = 1.5 \text{ \AA}$) operado a un voltaje de 40 Kv, el goniómetro se operó de 20° hasta 70° en 2 Θ con un tamaño de paso de 0.02°/1 seg. Para comprobar la obtención de mesoporos, típicamente 2 Θ entre 0.3° y 5°, y con un paso de 0.05°/6 seg.

3.3.1.1 RIETVELD. Este método determina los parámetros cristalinos de una muestra de forma más precisa. Para el uso del método de Rietveld se partió de una estructura modelo para la fase cristalina a investigar y la simulación o refinación en una computadora del patrón de difracción de los polvos obtenidos. Para minimizar la diferencia entre el patrón modelo con el patrón obtenido de las muestras En el modelo teórico se incluyen aspectos estructurales tales como: estructura cristalina, grupo espacial, posición de los átomos en la celda unitaria, entre otros. Así mismo, en el modelo teórico se incluyen factores microestructurales que contemplan la concentración de las fases presentes, tamaño de cristal y micro deformaciones.

3.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

Para observar la meso estructura porosa de los agregados de titania/alúmina obtenidos, medir los mesoporos, obtener mapeos de la distribución de los elementos y análisis EDS, se utilizó equipo marca JEOL modelo JSM-7600F FEG SEM, para lo cual la muestra en polvo obtenida fue colocada en el portamuestras para su observación.

3.3.3 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

La caracterización por el método de BET (Brunauer, Emmett y Teller) se realizó en el Instituto de Ciencias Físico-Matemáticas de la UMSNH en el equipo analizador de área superficial y tamaño de poro un equipo NOVA touch Surface Área & Poro Size Analyzer. Para realizar esta prueba, las muestras fueron molidas y secadas en una estufa a 100°C por 24 h antes, el proceso de sorción se llevó a cabo a la temperatura de 200°C, se desgasificaron en el mismo equipo por 12 h, se analizaron con nitrógeno líquido y se obtuvieron las curvas de sorción. Se determinaron propiedades como; área específica BET, volumen de poro y promedio de diámetro de poro, por

medio de las isothermas de absorción-desorción de N₂, que muestra la cantidad de gas absorbido como una función de la presión relativa.

3.3.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojo permite identificar grupos funcionales a través de la determinación de la frecuencia a la que los enlaces de las moléculas vibran dando lugar a bandas de absorción en el rango de energía infrarrojo, cada banda corresponde con un movimiento de vibración de un enlace en concreto dentro de la molécula. Los espectros por Infrarrojo se registraron en un espectrómetro FTIR Bruker modelo Tensor 27. Para analizar se formó una pastilla con 0.003 g de la muestra en polvo se mezcló con 0.3 g de bromuro de potasio, se preno el polvo de la mezcla, la pastilla se colocó en porta muestras del equipo para analizar en un rango de frecuencia de 400 a 4000 cm⁻¹.

3.3.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopía Raman proporciona información de la composición química de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico. Haciendo incidir un haz de luz monocromática sobre la muestra y se examina la luz dispersada por dicha muestra que presente una frecuencia diferente a la luz incidente. El equipo utilizado fue BRUKER modelo SENTERRA. Donde la muestra en polvo obtenida fue colocada en el portamuestras para su análisis.

3.3.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Para identificar la estructura cristalina, el tamaño de partícula así como la orientación de los cristales, se empleó el microscopio electrónico de transmisión con el cual también se busca observar la meso porosidad, se utilizó el equipo Philips modelo TECHNAI F20 de emisión de campo, en campo claro y campo oscuro. La preparación de la muestra consistió en dispersar una cantidad pequeña de la muestra en alcohol isopropílico y se dispersa con agitación con ultrasonido por 15 minutos, se tomó un agota de la suspensión que se colocó en una rejilla de cobre con un recubrimiento de carbón, se dejó secar y se colocó en el portamuestras para su análisis.

3.3.7 TÉCNICA UV-VIS

La espectroscopía de Uv-Vis, identifica la respuesta de un material respecto a la incidencia de radiación electromagnética ultravioleta visible, su efecto sobre la materia es producir transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos y/o moleculares de la sustancia, por ello no son

destructivas. Las técnicas comparan dos haces, uno de referencia y otro que pasa a través de la muestra, detectando la diferencia de intensidades respecto a la longitud de onda, con ello pueden identificarse las especies que absorben energía cuando ésta interacciona con la materia en el entorno de longitudes de onda entre 200 nm y 1100 nm. El análisis se realizó en un Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35, la muestra en polvo se dispersó en una pequeña cantidad en agua destilada, se mide la transmitancia (%T) y se obtiene la absorbancia (A).

Los pasos para determinar el band gap del material del espectro de absorción son: A partir de los datos de la gráfica de absorción UV vis, se emplean los valores de longitud de onda para calcular la energía del fotón usando la siguiente fórmula:

$$hv = \frac{1240}{\lambda} \quad (3.1)$$

Donde, hv es la energía del fotón (eV), λ es la longitud de onda a partir de los valores de la gráfica de absorción y 1240 eV.nm es el valor obtenido de la multiplicación de la velocidad de la luz $c = 2.99792458 \times 10^{-17}$ nm/s y la constante de Planck $h = 4.136 \times 10^{-15}$ eV.s.

Posteriormente, se calcula el coeficiente de absorción a partir de muestras líquidas con la siguiente fórmula:

$$\alpha = \ln \frac{1}{10^{-A}} \quad (3.2)$$

Donde α es el coeficiente de absorción y A es el valor de absorbancia. Finalmente, se realiza una gráfica del coeficiente de absorción contra la energía del fotón ($(\alpha hv)^{1/2}$). A continuación, de la gráfica obtenida se realiza una extrapolación de la porción lineal de la curva hasta el valor cero de absorción. El intercepto de la extrapolación con el eje de energía da el valor del *band gap*.

Capítulo IV.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El método de síntesis desarrollado en el presente trabajo para la preparación de la mezcla de óxidos de titanio/alúmina meso estructurados, fue el método sol-gel asistido por microondas, donde en la etapa preliminar, se analizaron con TiO₂ las variables a controlar implicadas en el proceso, con el objeto de encontrar los mejores parámetros para la síntesis y mejorar sus propiedades al incorporar la alúmina, y poder reproducir el experimento teniendo como resultado un material mesoporoso, con elevadas propiedades fotocatalíticas. En este capítulo se integran y discuten los resultados obtenidos como se muestran a continuación.

4.1. SELECCIÓN DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS POR MEDIO DE LOS RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN.

4.1.1. Caracterización del TiO₂ por difracción de rayos X.

En primer lugar se preparó la síntesis de titania por el método sol-gel, se dividió en tres partes y se calcino a 400°C, 500°C y 600°C, y se analizaron mediante DRX, con el objetivo de observar en que temperatura se obtenía la fase anatasa, para reducir la variable de la temperatura. En la Figura. 4.1 se muestra el patrón de difracción de las muestra de TiO₂ a diferentes temperaturas.

Para obtener la fase anatasa se compararon las temperaturas de calcinación de 400°C, 500°C y 600°C, de la síntesis realizada por sol-gel, obteniendo la intensidad, ancho del pico y tamaño de grano, como se muestra en los patrones de difracción de TiO₂, en la Figura 4.1, se identificaron las reflexiones de Bragg de la estructura tetragonal de la fase anatasa, que se indexaron con la tarjeta COD 9009086, obtenida de la base de datos del difractor, donde al colocar los índices de Miller se observa que se presenta una sola fase en las tres temperaturas obteniendo los picos de la fase anatasa pero el pico de mayor intensidad es a la temperatura de 500°C.

Estos datos concuerdan con Urbano y col. (2011) en la obtención de la fase anatasa por los métodos sol-gel y Pechini, las muestras son amorfas a una temperatura de 350°C, pero al tratarlas a 450°C cristalizan, y se presenta como principal fase cristalina la anatasa (TiO₂), la muestra tratada a 500°C, presenta como principal fase cristalina el TiO₂ -anatasa de acuerdo con la tarjeta (PDF 21-1272). [71]

Donde se observa que a $400\text{ }^\circ\text{C}$ no está totalmente definida la fase presentando los picos anchos lo que indica que los cristales son pequeños. A $500\text{ }^\circ\text{C}$ se observa la fase más definida presentando picos de la anatasa, estos son Los picos más representativo corresponden a los valores 2θ : 25.39, 37.85, 48.11, 54.0, 55.13, 62.73 y 68.87° , que concuerdan con los encontrados por Libin y col.(2015) [72] estos cristales orientados son más grandes cumpliendo con la ley de Bragg, por lo tanto hay una mayor difracción de la fase, se observan picos más estrechos, también en el ángulo 2θ aparece un pico de un óxido de titanio no estequiométrico Ti_6O_{11} , como se muestra en el anexo.

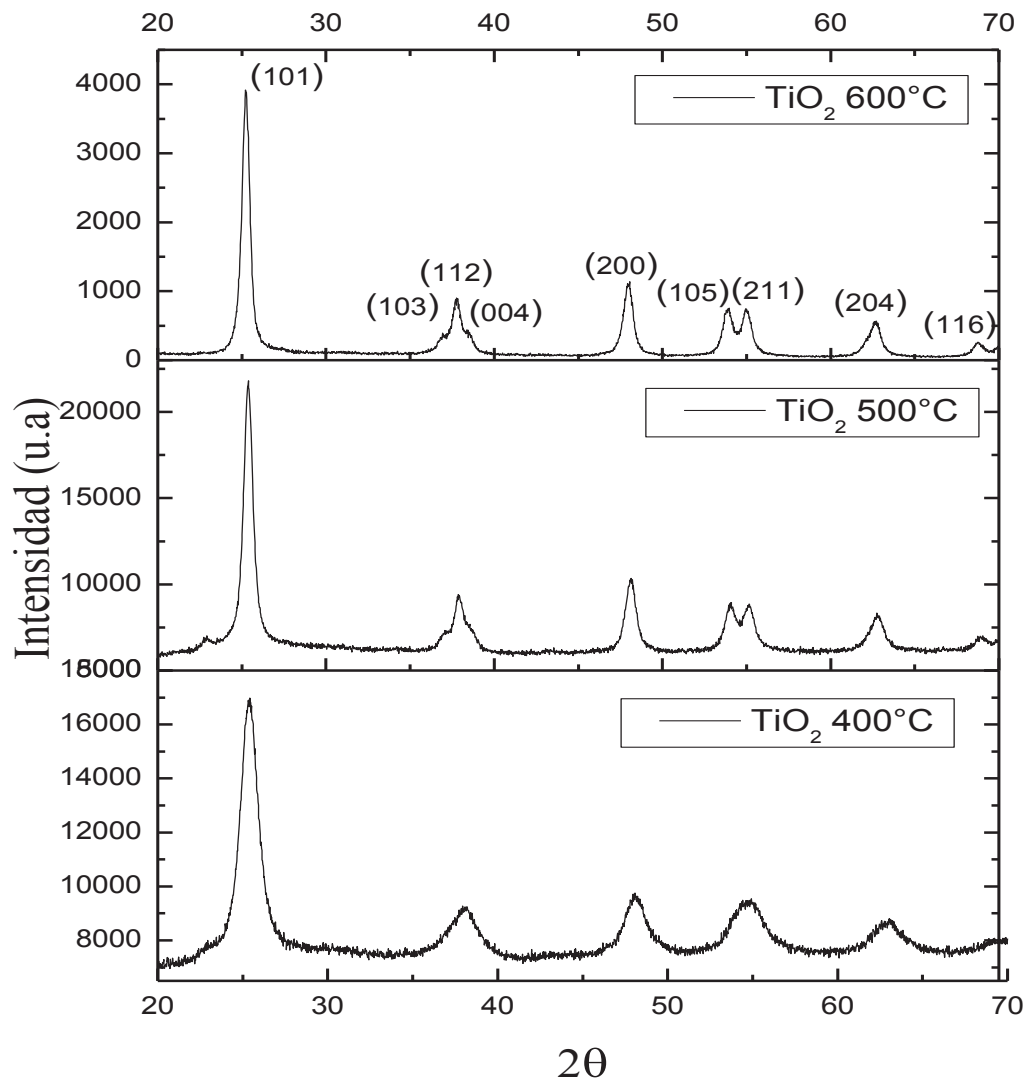


Figura 4. 1. DRX de TiO_2 , a diferentes temperaturas de calcinación, todos los picos que se observan son de fase anatasa.

También se puede observar que para la temperatura de 600°C, está definida la fase, los picos se hacen más estrechos por lo tanto tiene un tamaño de cristal más grande. El tamaño de cristalito de las muestras se puede estimar a partir del ancho de la línea de difracción a la altura media de la intensidad máxima del correspondiente pico de rayos X por la fórmula de Scherrer: $D = k\lambda / (\beta \cos\theta)$ y de acuerdo con la refer. [73] se calculó, que el tamaño de cristal en el plano (101) a 400°C tiene un tamaño de cristal de 15 nm, a 500°C tiene un tamaño de 18 nm y a 600° su tamaño es de 25 nm, estos resultados concuerdan con los obtenidos por Hernández y col. (2008) [74] en la obtención de nanopartículas de N-TiO₂ anatasa, partiendo de titania comercial y titania sintetizada, obteniendo un tamaño de cristal de 10 a 15 nm en titania comercial hasta 21 nm en titania sintetizada a 450 °C, se descarta la presencia de alguna otra fase en el patrón de difracción.

Ahora, cuando se busca las fases de los materiales, en rayos X se saben los parámetros a seguir de acuerdo al material, pero cuando se habla de mesoporos, se requiere establecer los parámetros de un haz rasante en el software para realizar el barrido de las muestras.

En difracción de rayos X se realizaron varias corridas a bajos ángulos con diferentes pasos para encontrar los parámetros más adecuados y obtener la curva más completa o dentro del rango de acuerdo con la literatura.[45] Las muestras se eligieron al azar ya que todas deben mostrar porosidad en mayor o menor proporción.

La difracción de rayos X a bajo ángulo es una técnica analítica empleada para la caracterización estructural de materiales en el rango de los nanómetros, es posible obtener información sobre tamaño y formas de partículas así como estructura interna. Las reflexiones que se presentan en la región de $2\theta = 0.3$ a 5° , se pueden presentar los planos (100), (110) y (200) mostrando la formación de un ordenamiento poroso con estructura hexagonal.

En la Figura 4.2 de las muestras de TiO₂, que con las modificaciones que se hicieron en las corridas, en todas aparece un pico que es característico de los mesoporos, y aparece antes de 1° , en la mayoría de las curvas se muestra incompleto o cortado pero en la muestra siete se hizo con paso más lento, y con el ángulo en 2θ más bajo ($0.02^\circ/0.6$ s), y se muestra una curva de los mesoporos más completa.

Las muestras presentan un único pico de reflexión en el plano (100) que se le atribuye a una estructura hexagonal altamente ordenada, indicando que se repite la distancia entre poros dentro de la estructura, también se menciona que la correlación del pico, en DRX, indica el promedio de la distancia entre poro y poro en la estructura.

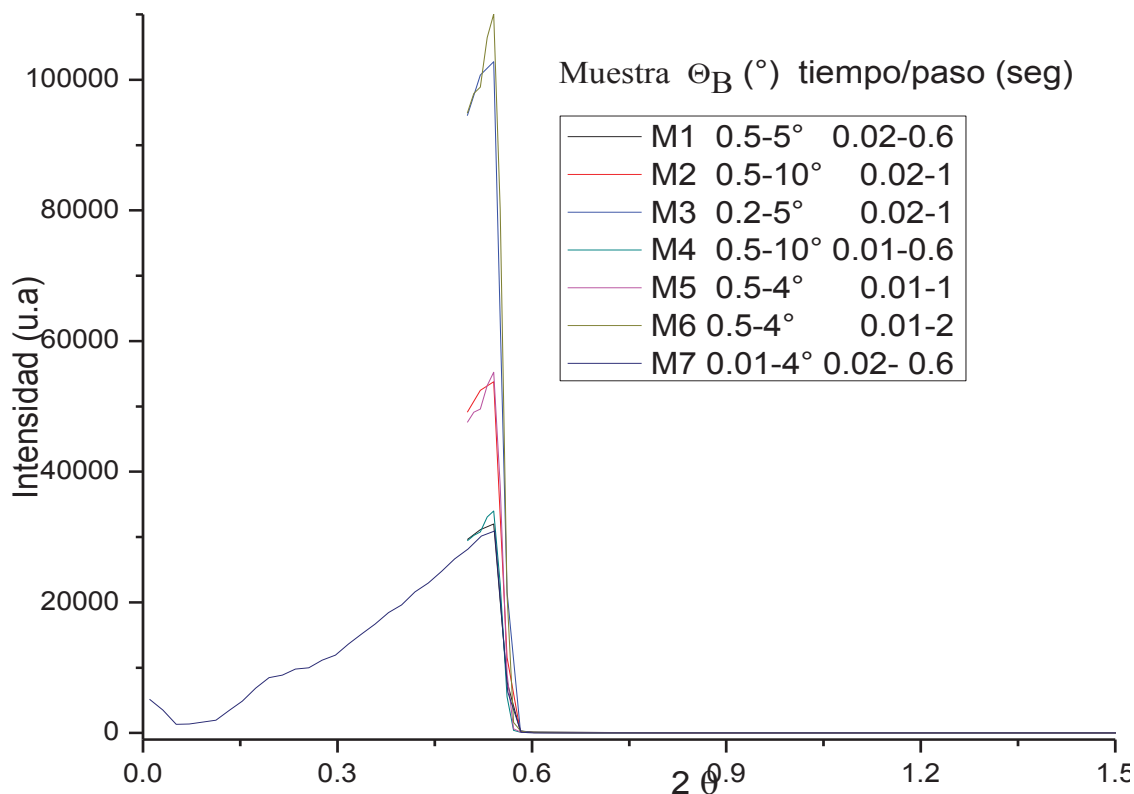


Figura 4. 2 Diffractograma de las diferentes muestras que se hicieron variando el paso y el ángulo 2θ de las corridas para obtención de la curva de los mesoporos.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos con Bagshaw y col. (1995) [64] sintetizaron y calcinaron sílice en presencia de un agente tensoactivo de óxido de polietileno (Tergitol 15-S-12) que se muestran en la Fig. 2.25 mencionada anteriormente, mostrando un patrón de difracción, con un pico de difracción amplio centrado a 4.6 nm y un hombro ancho a 1.5 nm.

Se han observado patrones de difracción análogos para las mesoestructuras hexagonales tipo MSU-1. Mencionan también que los tensoactivos no iónicos forman micelas esféricas a mellizas o gusanos flexibles. La mayoría de los materiales de MSU presentan sólo ordenamiento estructural hexagonal y se llaman estructuras de armazón de agujero de gusano y se prepara con templante no iónico en un entorno neutro.

Con la información obtenida en rayos X queda claro que la temperatura de calcinación que proporciona la fase anatasa con picos más intensos y definidos es la temperatura de calcinación de 500°C, además las muestras tomadas al azar, indica a bajos ángulos la existencia de los mesoporos de TiO_2 .

4.1.2. Caracterización del TiO_2 por medio de microscopio electrónico de barrido

Al realizar la caracterización por el microscopio de barrido se obtuvieron imágenes a varios aumentos de las diferentes muestras donde se compararon algunas, para ver las diferencias entre las variables a controlar. Las imágenes se clasificaron principalmente por contenido de Tween 20, tiempo de agitación y secado por microondas.

En las imágenes registradas por medio de microscopía electrónica de barrido, se obtuvieron los agregados porosos e interconectados entre sí, mostrando que se unieron los aglomerados formando cuellos, con tamaños mayores a 100 nm, en los tres porcentajes de Tween 20 de 0.50%, 0.75% y 1 %, presentaron diferentes formas ovaladas. En la Figura 4.3 se muestran imágenes de la titania con las tres concentraciones de Tween 20 con un tiempo de agitación de 4h y 6 min de microondas.

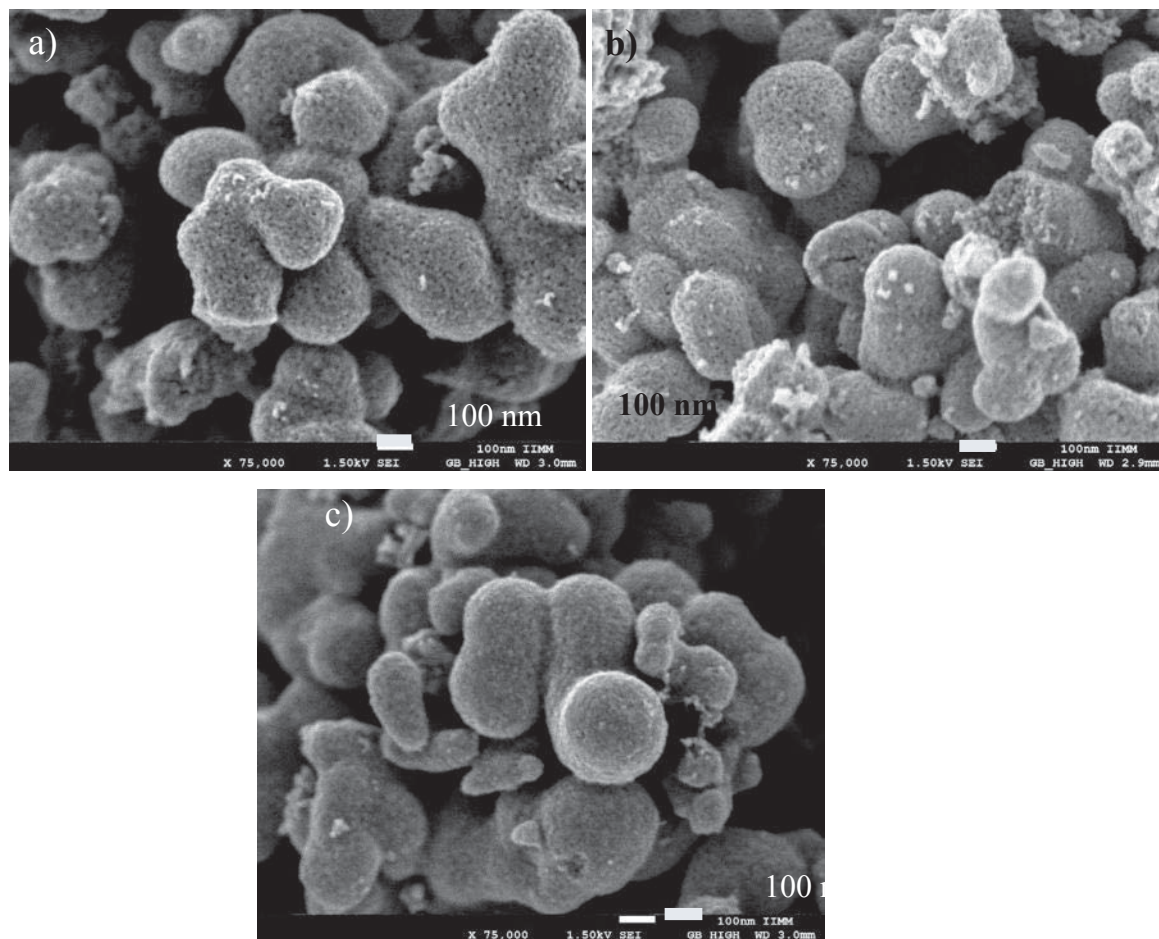


Figura 4. 3 Muestras de TiO_2 calcinadas a 500°C con los diferentes porcentajes de Tween 20 con 4 h de agitación y 6 min de microondas. a) $\text{TiO}_2/0.5/4/6$, b) $\text{TiO}_2/0.75/4/6$ c) $\text{TiO}_2/1/4/6$

Las imágenes corresponden a las muestras; a) TiO₂/0.5/4/6, b) TiO₂/0.75/4/6, y c) TiO₂/1/4/6, clasificadas anteriormente en la Tabla 3.2, comparando los porcentajes en peso de Tween 20 usados para la formación de las estructuras micelares, para generar el poro. Se encontró que las concentraciones de 0.5 y .075 % respectivamente de Tween 20, la formación y conexión entre los agregados mesoporosos son muy similares.

La muestra a) TiO₂/0.5/4/6, presenta la dispersión de tamaños de agregados interconectados, con un tamaño promedio de 350 nm, de largo y de ancho aproximadamente 250 nm, con forma generalmente ovalada. La muestra b) TiO₂/0.75/4/6, tiene agregados porosos con un rango de tamaño más uniforme, que da un promedio de 200 nm de largo y 200 nm de ancho, los aglomerados forman cuellos muy variados en grosor y se observan en forma esférica y ovalada. La muestra c) TiO₂/1/4/6 con concentración de 1 % de Tween 20 muestra un tamaño de poro más pequeño que no se observa fácilmente en la imagen, también presenta principalmente dos rangos de tamaños de aglomerados, los aglomerados más pequeños tiene un tamaño promedio de 100 nm y los aglomerados grandes están alrededor de 300 nm.

En la Figura 4.3 se observó que la muestra TiO₂/0.5/4/6 y TiO₂/0.75/4/6, tiene agregados porosos muy similares, sin embargo las muestra TiO₂/0.5/4/6 tiene una mayor dispersión de tamaño de agregados, en forma de ovalada alargada, la muestra TiO₂/0.75/4/6 tiene un tamaño promedio de agregado más uniforme con formas ovalados principalmente, y se considera un buen resultado.

Otra variable a controlar en la experimentación fue el tiempo de agitación de 2, 4 y 6 h, se realizó la comparación de los tres tiempos de agitación en la síntesis, para las reacciones de hidrólisis y condensación del dióxido de titanio alrededor de las estructuras micelares formadas con el Tween 20.

Se tomaron las muestras con los tres tiempos de agitación con las variables; 1% de Tween 20 y 4 min de secado en el microondas, se compararon los resultados en la Figura 4.4 donde se presentan las muestras: a) TiO₂/1/2/4, b) TiO₂/1/4/4, c) TiO₂/1/6/4, de manera general se observa que con 2h de agitación hay una mayor rango de tamaño de agregados mesoporos, con 4h se observan dos rangos de tamaños, y con 6h se observa un tamaño promedio de los aglomerados.

En la imagen (a) de la Figura 4.4 se exhibe la muestra, TiO₂/1/2/4, donde se observa la diferencia de tamaño de los aglomerados, un rango que van desde menores a 100 nm que no se observan con claridad en la imagen hasta agregados mayores que tienen alrededor de 200 nm de

diámetro, con formas ovaladas, algunos agregados se observan interconectados entre sí, el tamaño de poros se observó más fácilmente a mayores ampliificaciones.

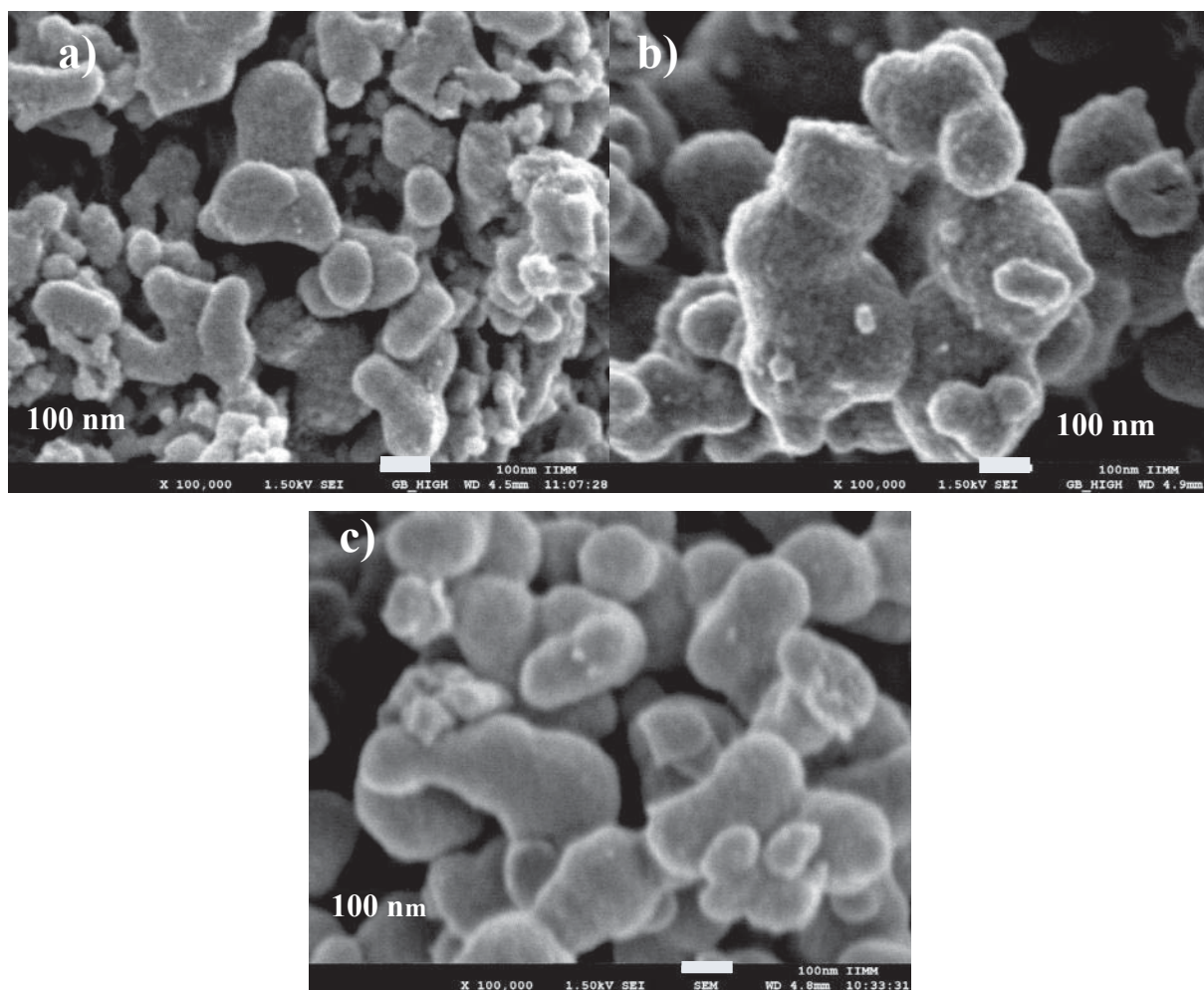


Figura 4. 4 Muestras de TiO_2 calcinadas a 500°C con los diferentes tiempos de agitación, con 1% de Tween 20 y 4 min de microondas. : a) $\text{TiO}_2/1/2/4$, b) $\text{TiO}_2/1/4/4$, c) $\text{TiO}_2/1/6/4$

En la imagen (b) se observa la muestra $\text{TiO}_2/1/4/4$, presentando dos tamaños principalmente de agregados mesoporosos, uno alrededor de 50 nm y el otro un tamaño promedio de 200 nm, se observan los aglomerados interconectados entre sí con formación de cuellos de diferentes tamaños, mostrando también la formación de poros con más claridad que la muestra $\text{TiO}_2/1/2/4$, la imagen c) presenta la muestra $\text{TiO}_2/1/6/4$, con aglomerados mesoporosos interconectados, con formas esféricas y ovaladas, con un rango de tamaños, con un promedio de 150 nm de ancho, la muestra presenta la formación de poros que se observan a mayores ampliificaciones con mayor claridad.

Los tiempo de agitación muestra que con 2 h los aglomerados presentan un mayor rango de tamaños y a medida que aumenta el tiempo se van formando aglomerados más grandes y la formación porosa se observa con mayor claridad como por ejemplo con 4 h de agitación, sin embargo con 6 h de agitación con esta y otra imágenes se observó que la agitación fragmenta los agregados.

En la Figura 4.5 se hace una comparación de los tres tiempos de secado por microondas utilizados en la síntesis de la titania, para acelerar la reacción de hidrólisis y condensación.

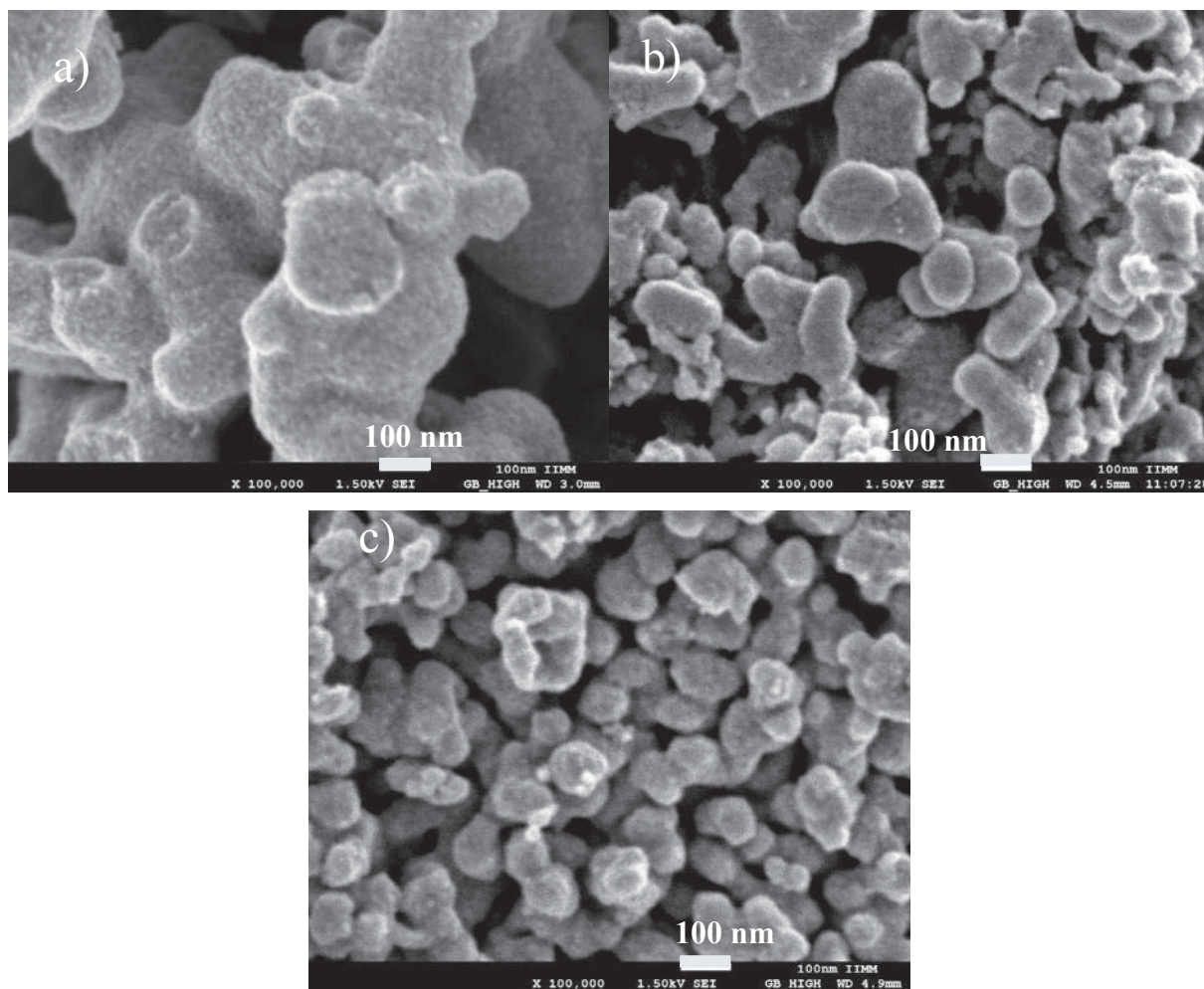


Figura 4. 5 Muestras de TiO_2 calcinadas a 500°C con los diferentes tiempos de microondas, con 1 % de T20, 2h de agitación. a) $\text{TiO}_2/1/2/6$, b) $\text{TiO}_2/1/2/4$, c) $\text{TiO}_2/0.75/2$

En la imagen (a) $\text{TiO}_2/1/2/6$, presenta una agregado mesoporoso totalmente interconectado entre sí, formando cuellos por los diferentes tamaños de agregados, los agregados no muestra aglomerados

separados. La imagen (b) TiO₂/1/2/4, con 4 minutos de secado por microondas se observó un rango de tamaños de agregados, desde menores a 100 nm hasta alrededor de 200 nm de diámetro, se puede observar los agregados interconectados porosos. La muestra c) TiO₂/0.75/2/2 presenta un tamaño de aglomerado homogéneo con tamaño de alrededor de 100 nm.

Las muestras obtenidas con las diferentes concentraciones de Tween 20, mostraron la formación de poros. A medida que aumentó la concentración de surfactante, aumentó el tamaño de los poros, esto fue notorio las muestra con 0.5 y 0.75 por ciento en peso de Tween 20, mostraron un poro grande, la muestra con 0.75 mostró un tamaño promedio de agregado más uniforme, con 1% en peso de Tween 20 presentó un tamaño de poro más pequeño, esto puede deberse a un exceso de surfactante.

Los tiempos de agitación muestran que con 2 h los aglomerados presentan un mayor rango de tamaños, a medida que aumenta el tiempo se van formando aglomerados más grandes, pero con 6 h de agitación los aglomerados empiezan a fragmentarse. Con el tiempo de microondas se favoreció el crecimiento de los agregados, que conforme se aumentó el tiempo de microondas aumento el tamaño de los aglomerados, aunque no fue uniforme el crecimiento de tamaño de los agregados.

En todas estas muestras, al realizar la medición del área superficial, la que presentó mayor área superficial específica por metro cuadrado se consideró como las variables óptimas, y estas se usaron como parámetros para la síntesis de los óxidos mixtos de TiO₂/Al₂O₃, mejorando el área superficial con la adición de la alúmina.

4.1.3 Área específica mediante isotermas de adsorción-desorción

La caracterización de las propiedades texturales de los materiales porosos es muy útil para verificar el éxito del proceso de síntesis dando información sobre todo de la microporosidad, mesoporosidad y macroporosidad. Comúnmente, la caracterización textural de sólidos porosos se realiza utilizando la adsorción de moléculas de sonda (Ar, N₂, CO₂, etc.).

El método BET (método ideado por Brunauer, Emmett y Teller) se basa en la absorción de N₂ en la superficie del catalizador, proporciona información de la estructura porosa del material y su área específica mediante isotermas de adsorción-desorción. La isoterma tipo IV, según la IUPAC es la representativa en los materiales mesoporosos, sin embargo un sólido mesoporoso está

compuesto por poros interconectados de diferentes formas y tamaños, ahora la IUPAC ha aceptado agrupar las isothermas de acuerdo al ciclo de la histéresis en tipo H1, H2, H3 y H4. [46].

La Figura 4.6 muestra las isothermas de adsorción-desorción de N_2 , de la titania divididas en dos partes para que se puedan apreciar mejor las curvas, donde la curva de histéresis obtenida de los materiales mesoporosos, se asemeja al tipo H3 según la clasificación de IUPAC, no presenta adsorción límite a p/p° alta, por lo que, a veces, es difícil determinar la rama de desorción, se obtienen al trabajar con aglomerados de poros de placa paralelas y está en rango mesoporoso.

El ciclo del tipo H3, se encuentra en agregados de partículas en formas de placas que dan lugar a poros en forma de rendijas, son curvas irregulares y casi horizontales con estructuras de poros indefinidos.

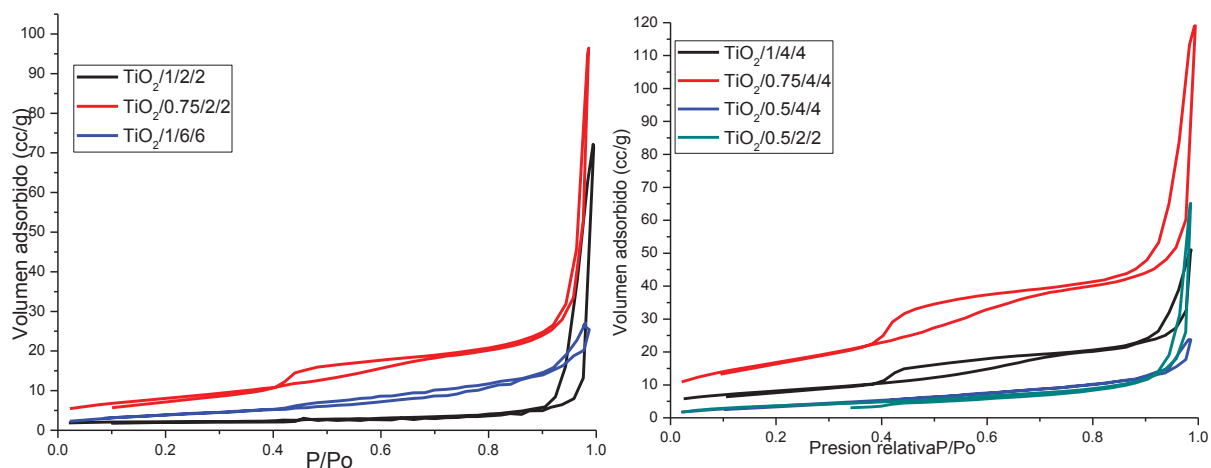


Figura 4. 6 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la titania.

Estas curvas concuerda con Rong y Col. (2008) [75] que reportaron una curva de una película porosa, que es muy similar a las curvas obtenidas en la titania, que corresponden a los poros que tienen forma de hendidura o rendija.

En la Tabla 4.1 se muestran los resultados de área superficial y los tamaños promedios de diámetro de poro. La muestra que tiene una mayor área superficial fue la muestra $\text{TiO}_2/0.75/4/4$, por lo que sus variables fueron usadas para la síntesis de las mezclas de los óxidos mixtos de titania-alúmina.

Los valores obtenidos de área superficial de las muestras la mayoría están dentro de rango obtenidos por, Mendoza y col. (2004), [76] y Zaleta (2009) [77] reportaron la síntesis de TiO_2 por método de sol-gel bajo diferentes tratamientos térmicos, donde Mendoza y col, identificaron la

presencia de anatasa a una temperatura de 500°C con un área superficial de 54 m²/g, y Zaleta encontró que los nanoestructurados a 500°C de TiO₂ muestra un área superficial de 15 m²/g mientras que TiO₂ dopado alcanza un área de 90 m²/g, por lo que la muestra más baja es la T3-2 que presenta un área de 6.17 m²/g.

Tabla 4.1 Resultados del análisis por BET para las muestras sintetizadas por sol-gel.

Muestra	Área superficial (m ² /g)	Aproximado de acumulación de diámetro de poro. (nm)
TiO ₂ /0.5/2/2	13.65	3.4
TiO ₂ /0.5/4/4	14.62	3.32
TiO ₂ /0.5/6/6	15.18	3.2
TiO ₂ /0.75/2/2	29.08	3.42
TiO₂/0.75/4/4	61.47	3.28
TiO ₂ /1/2/2	6.17	3.6
TiO ₂ /1/4/4	28.81	3.36
TiO ₂ /1/6/6	14.66	3.44

Así como las áreas de superficie específicas fueron determinadas por el método BET de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, el equipo tiene la flexibilidad para aplicar múltiples métodos de análisis como multipunto BET y distribución de tamaño de poro BJH. El tamaño de poro y distribución fueron calculados por la desorción de la isoterma aplicando el método BJH.

En la Figura 4.7 se muestra la distribución de tamaño de poro polimodal, no son uniformes en rango nanométrico, los óxidos de titanía demostraron tener un diámetro de poro mayor de 3 nm hasta más de 100 nm, sin embargo, la mayor concentración de poros está entre 3 y 5 nm, y una ligera variación entre 15 nm hasta alrededor de 45 nm, a partir de 45 nm de diámetro las curvas empiezan a bajar y se mantiene constantes indicando que son pocos los poros que tienen un diámetro mayor a 45 nm.

La muestra de TiO₂/0.75/4/4 que alcanzó mayor área superficial fue con las variables; tiempo de agitación de 4h, un tiempo de microondas de 4 min, con porcentaje de Tween 20, del 0.75% en peso con respecto al contenido de tetrabutoóxido de titanio, alcanzando un área superficial de 61.47 m²/g, obteniendo un diámetro promedio de poro de 3.28 nm según los datos obtenidos en el equipo de BET.

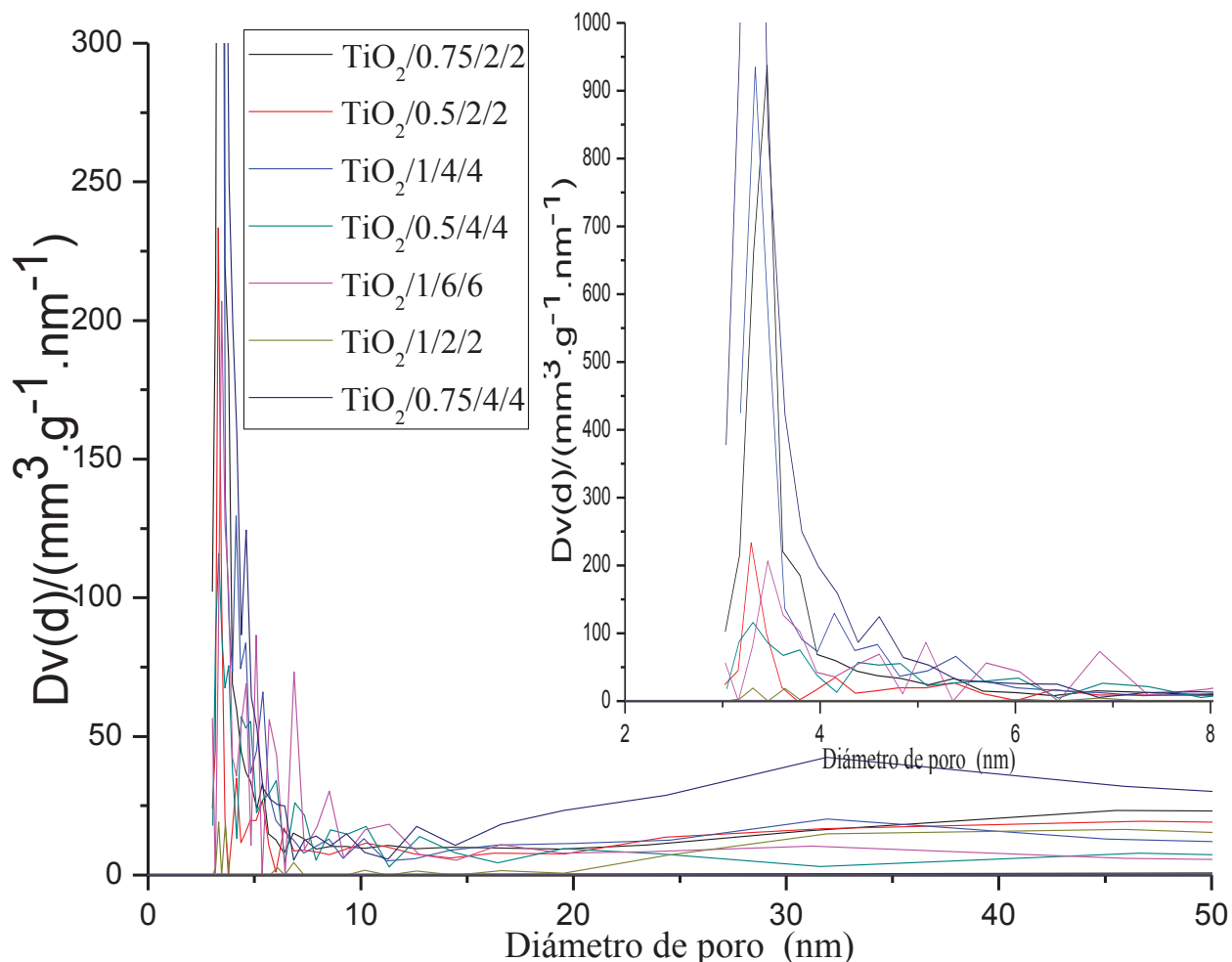


Figura 4 7 Distribución de tamaño de poro.

Ahora con todos los datos obtenidos se considera que la muestra $\text{TiO}_2/0.75/4/4$ con las variables; 4 h de agitación, 4 min de microondas, con 0.75 % de Tween 20 con respecto al contenido de tetrabutoóxido de titanio, se toman sus variables como referencia para seguir con la experimentación, considerando que al agregarle la alúmina el área aumenta, también se busca un tamaño de poro dentro de los mesoporos y un tamaño uniforme en los agregados.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS DE LOS ÓXIDOS

Una vez que los resultados mostraron que los mejores parámetros fueron las variables: de 0.75 % en peso de Tween 20, un tiempo de agitación de 4 h, con un tiempo de microondas de 4 minutos, en la titania, se hicieron las síntesis de las mezclas titania/alúmina. Se formularon las muestras de

los óxidos con varios porcentajes de alúmina; 3, 6, 9 % con respecto a la titania y se analizaron nuevamente por las técnicas de DRX, BET, Raman, etc. Con la intención de ver la influencia de la alúmina en la estructura de la fase cristalina de la titania.

4.2.1. Caracterización del TiO₂-Al₂O₃ por rayos X

En esta etapa se sintetizaron los sistemas mixtos por el método sol-gel y se analizaron por medio de DRX, con el objetivo de obtener la fase anatasa. Los polvos de TiO₂ /Al₂O₃ se caracterizaron por rayos X, se hicieron dos tipos de barrido a cada una de las muestras, el primero fue a bajos ángulos para la caracterización de la estructura de los mesoporos, con haz rasante o identificación del ordenamiento de los mesoporos y el segundo que se muestra más adelante fue para la identificación de la fase presente y obtener los patrones de difracción.

En la Figura 4.8, se muestra los difractogramas la de titania y titania-alúmina en sus tres composiciones y todas presentan los planos (100) y (110) también muestran que a partir de 1° en adelante no presentan más reflexiones en ángulos 2θ. El pico principal de las reflexiones a bajos ángulos indica la formación de una estructura porosa, con un ordenamiento hexagonal en el plano (100), el plano (110) se presenta en forma de hombro que se le atribuye una estructura de arreglo hexagonal de los canales.

Entonces se puede decir que los poros no se encuentran completamente ordenados, por lo que puede existir es una mezcla de una estructura hexagonal mesoporosa ordenada y una estructura de tipo gusano. Las curvas características de los mesoporos en las tres composiciones de los óxidos mixtos de titania/alúmina, donde se puede observar que la muestra de titania y titania con alúmina muestran la misma formación, sin embargo, hay una ligera modificación en la muestra con 9 % de alúmina, tanto en la intensidad del pico que se ve disminuida como en el desplazamiento del plano (110), lo cual indica que hay modificación en la periodicidad de la estructura y puede atribuir esa modificación al contenido de alúmina.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Kim y col.(2000) [65] mostrados en la Fig. 2.26 mostrada anteriormente, quienes sintetizaron sílices de estructura hexagonal porosa de la familia MSU-H y MSU-F con un surfactante no iónico, ellos mencionan que se presentan reflexiones hkl consistentes con simetría hexagonal bidimensional y dimensiones de celda unitaria. Ellos también concluyen que las mesoestructuras MSU-H son isoestructurales con SBA-15.[65]

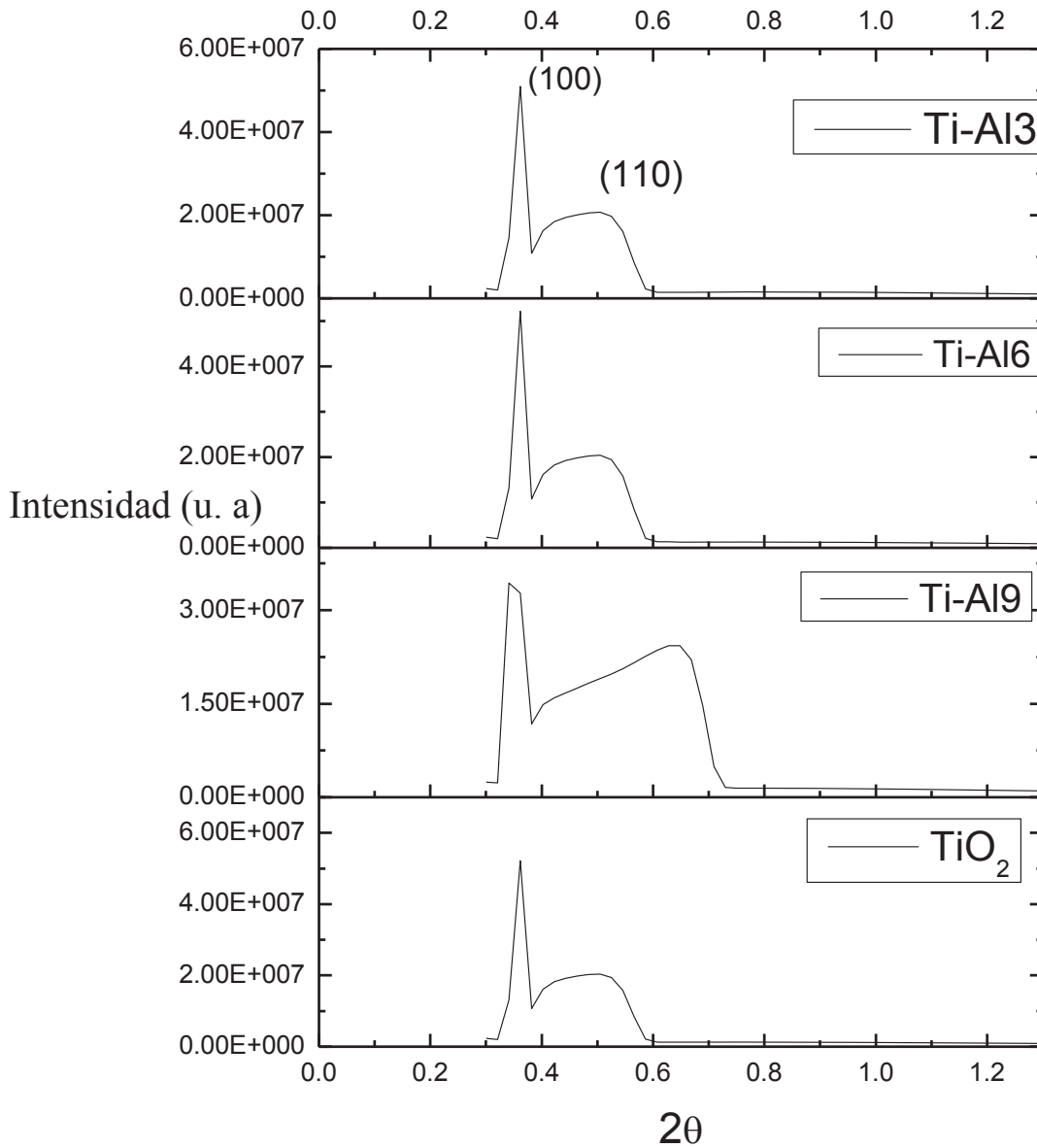


Figura 4. 8 DRX de muestras a bajos ángulos de las mezclas de titania-alúmina, para la obtención de la curva de mesoporos.

Los polvos obtenidos de TiO_2 con los diferentes porcentajes de Al_2O_3 se caracterizaron por DRX a altos ángulos, en la Figura 4.9, se muestra los patrones para las mezclas de los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, como puede apreciarse todos los picos para todas las muestras corresponden a una sola fase, la anatasa de titania.

De acuerdo con la tarjeta COD 9009086 se indexaron las reflexiones de Bragg que se observaron en las muestras de TiO_2 puro y los picos más representativo de la fase correspondientes a los planos (101), (103), (112), (004), (200), (105), (211), (204) a los ángulos en 2θ ; 25.39, 37.85, 48.11, 54.0, 55.13, 62.73, 68.87, respectivamente, el difractograma de titania pura muestra la fase de anatasa, mostrando un pico más estrecho lo que indica un tamaño de cristal más grande, no presentando ninguna otra fase.

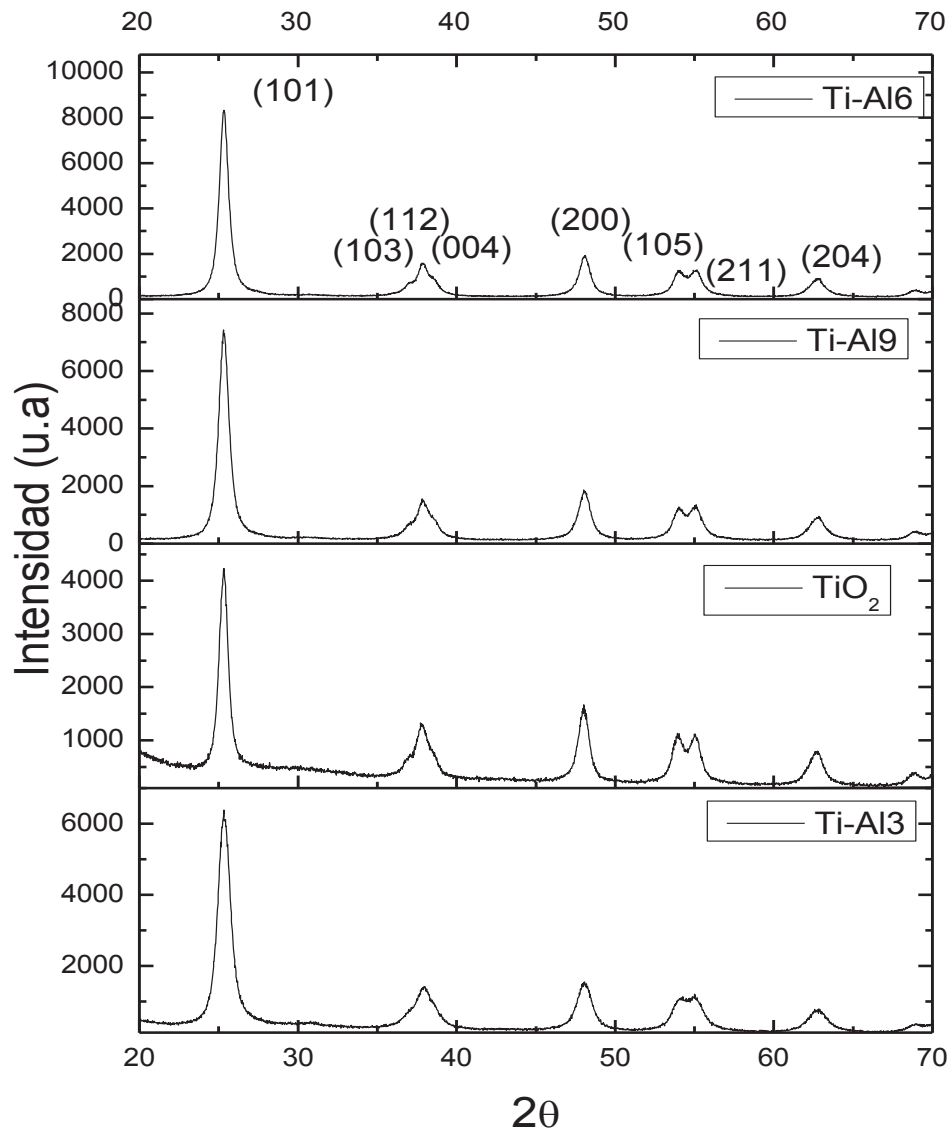


Figura 4. 9 Patrón de DRX, de TiO_2 con los diferentes porcentajes de alúmina, todos los picos que se observan son de fase anatasa.

La muestra con 3% de alúmina no presenta los planos se muestran los picos de la fase anatasa, pero no están bien definidos, las muestras con 6 y 9 % de alúmina se muestran más definidas, indicando que la alúmina no provocó un cambio de fase en ninguna de las composiciones, al no presentar ningún pico de alúmina o algún compuesto de ambos.

En las diferentes mezclas de titania-alúmina, no hubo modificación de ningún tipo de los picos de la anatasa, por lo que se puede concluir que la cantidad de alúmina que se agregó no fue suficiente como para apreciarse en DRX, mostrando así, que la alúmina entra en solución sólida en la fase cristalina de la anatasa.

El tamaño de los cristales de las muestras se calculó a partir del plano de difracción principal de la anatasa (101) utilizando la ecuación de Scherrer. Los resultados demostraron que hubo una disminución de tamaño de grano en las mezclas de titania/alúmina comparado con el TiO₂ puro, obteniéndose que el titanio puro tiene un tamaño de cristal de 14 nm, la muestra con 6% tiene un tamaño de 11 nm y con 3 y 9 % tiene un tamaño de 10 nm y. Estos resultados concuerdan con López (2008) [78] el cual estudió el efecto que tiene la adición de los cationes Al⁺³ y Si⁺⁴ dentro del soporte de TiO₂, con 1 a 10 % en peso de Al₂O₃ o SiO₂ sintetizados por el método sol-gel, los resultados mostraron que a 500°C, el patrón muestra los picos que caracterizan la fase anatasa de la titania.

También Kyung y col.(2004) [79] que hicieron el dopaje de titania con alúmina y wolframio encontraron que los elementos dopantes no afectaron la fase cristalina de la anatasa del TiO₂ a una temperatura de 500°C, sin embargo, los tamaños estimados de grano fueron más pequeños, que los del TiO₂ sin dopar, con el dopaje había reducción del tamaño de grano.

Con esto se confirmó que los sistemas de TiO₂/Al₂O₃ consisten solo de la fase anatasa, presentando los picos características de la anatasa en las diferentes composiciones de las mezclas, demostrando que no hubo segregaciones de la alúmina, por lo que si hubo una buena distribución de la alúmina en la anatasa.

4.2.1.1 Refinamiento Rietveld

El refinamiento de una estructura cristalina consiste en minimizar la diferencia entre el difractograma experimental y el difractograma calculado, utilizando un modelo estructural de partida muy similar a la estructura real del compuesto, es decir un modelo que nos proporcione aproximadamente las posiciones de los átomos en la celda unitaria. El método de Rietveld es una

técnica que lleva a cabo el refinamiento. El criterio de ajuste más utilizado es: El residuo del patrón pesado (R_{wp}) muestra el progreso del refinamiento donde se observa el ajuste de los parámetros de la red, del teórico con el propuesto, debe estar abajo del 10 % que indica que haya un buen ajuste de los parámetros.

El primer paso para realizar el refinamiento es la identificación de la fase cristalina presente, en la Figura 4.9 se identificaron que los picos de difracción son de la fase anatasa de la titania. Estos difractogramas se compararon con los datos cristalográficos del modelo teórico 7206075.cif. Los datos son: Estructura cristalina tetragonal, grupo espacial $I4_1/a$ m d, con parámetros de red y ángulos mostrados en la Tabla 4.2.

En la Figura 4.10 se muestran los ajustes de los parámetros obtenidos por los refinamientos de las mezclas de los óxidos, con las diferentes concentraciones de alúmina. En los refinamientos se encontró una estructura tetragonal con grupo espacial $I4_1/a$ 2m 2d lo que indica que tiene dos espejos y dos planos de deslizamiento. En la imagen (a) se presenta el refinamiento de 3 % de alúmina obteniendo un R_{wp} de 5.92 %. En la imagen (b) se presenta el refinamiento de 6 % de alúmina obteniendo un R_{wp} de 7.39 %. En la imagen (c) se presenta el refinamiento de 9 % de alúmina obteniendo un R_{wp} de 6.92 % lo que indica que hay una buen ajuste entre los parámetros del modelo teórico y el difractograma obtenido de la fase anatasa.

Los valores obtenidos en los parámetros de red tanto el teórico como los experimentales con refinamiento se muestran en la Tabla 4.2 donde al compararlos se observa una ligera diferencia en las dimensiones de la celda las composiciones de titania-alúmina, esto podría atribuirse a que la alúmina tiene un radio iónico ligeramente menor que la titania y al realizar la mezcla se presenta una ligera contracción de la celda, pero no modificó la estructura de la titania en fase anatasa.

En este caso, el principal objetivó del refinamiento fue obtener la deformación de la estructura cristalina de los sistemas de titania-alúmina y comparar con la estructura de la titania en fase anatasa teórica, para eso se presentan los parámetros de red de la anatasa en la Tabla 4.2 con los diferentes parámetros obtenidos en el refinamiento y comparado con el teórico o *cif* se puede observar que la estructura tuvo un ligero desplazamiento en el parámetro C y una ligera contracción con el aumento de alúmina, pero en el refinamiento no se muestra un significativo cambio en los parámetros que indiquen un cambio en la estructura, tomando en cuenta que la alúmina tiene un radio iónico de 0.054 y la titania tiene un radio iónico de 0.064 por lo cual se justifica la ligera contracción de la estructura.

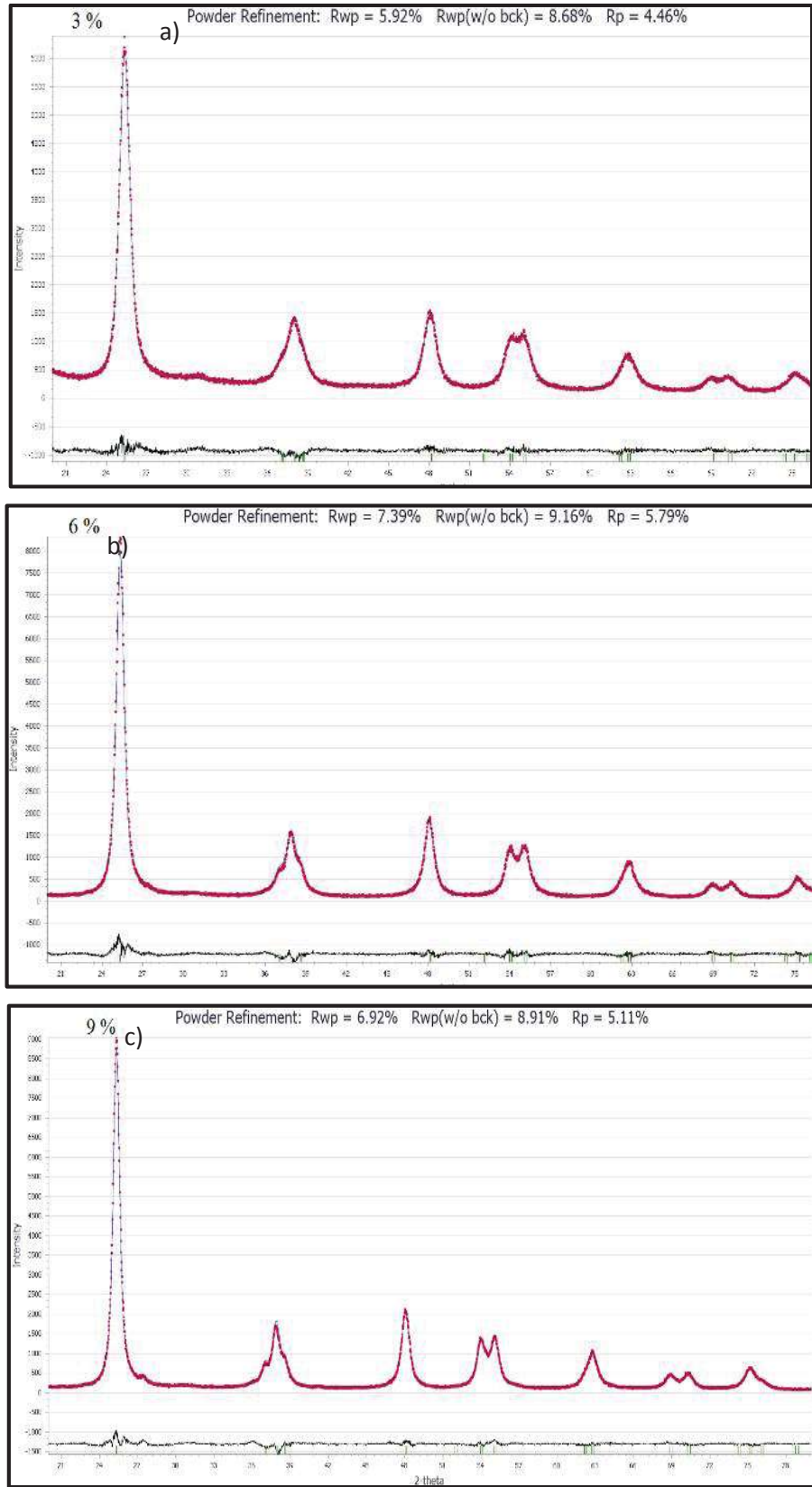


Figura 4. 10 Refinamiento Rietveld de los óxidos de titania-alúmina. a) Ti-Al3 b) Ti-Al 6 c) Ti-Al 9.
 Tabla 4.2. Comparación de parámetros de red.

Parámetro	Cif. Anatasa	Ti-Al3	Ti-Al6	Ti-Al9
A	3.785 Å	3.78352 ± 0.00178	3.78473 ± 0.00149	3.78808 ± 0.00116
B	3.785 Å	3.78352 ± 0.00178	3.78473 ± 0.00149	3.78808 ± 0.00116
C	9.5196 Å	9.47950 ± 0.00452	9.49209 ± 0.00377	9.50119 ± 0.00295
$A\alpha$	90°	90.00000	90.00000	90.00000
$B\beta$	90°	90.00000	90.00000	90.00000
$\Gamma\gamma$	90°	90.00000	90.00000	90.00000

4.2.2 Caracterización del sistema $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por medio de microscopio electrónico de barrido

La caracterización por MEB muestra que las formas y los tamaños de los agregados nanométricos de TiO_2 se modificaron con la adición de la Al_2O_3 . En la micrografía a 300,000X en la Figura 4.11 se pueden observar agregados interconectados porosos de diferentes tamaños, en la composición del sistema $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ con 3% (Ti-Al3) en peso de alúmina.

La muestra Ti-Al3 tiene forma de hilos delgados entrecruzados o redes, así como también se observan agregados de partículas grandes más esféricas, los poros se pueden ver que están interconectados entre si formando canales de poros largos. Se midieron los poros que se observan más esféricos o que tenían una forma más definida, obteniendo tamaños de poros promedio de 13 nm.

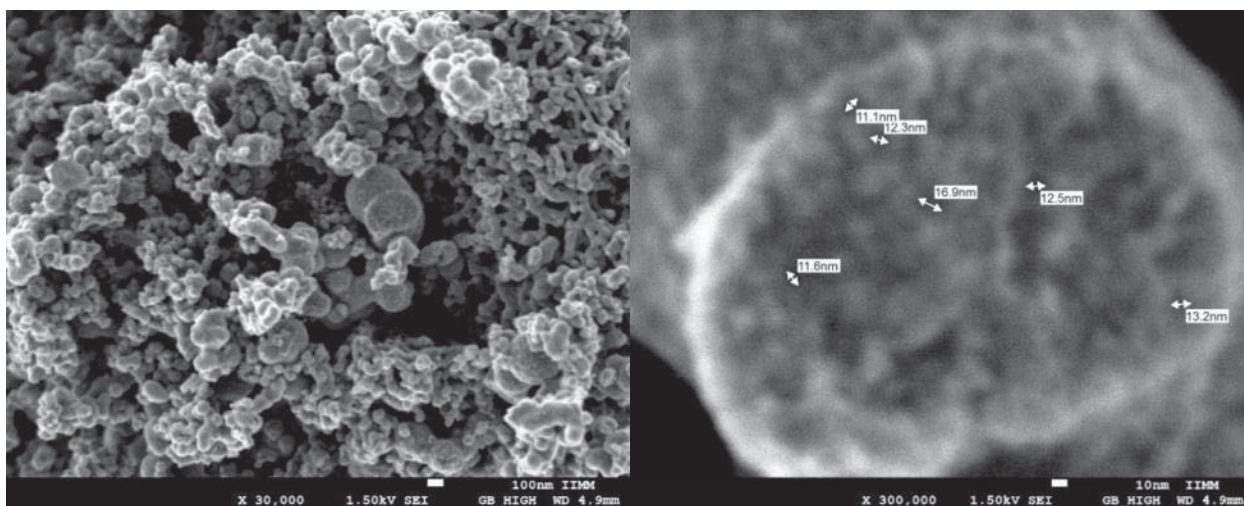


Figura. 4 11 Imágenes de MEB de la muestra en polvo de Ti-Al3, y el tamaño de poro aproximado.

Se realizó un mapeo a 5000X en toda el área, indicando la existencia y distribución de los elementos mostrada en la Figura 4.12.

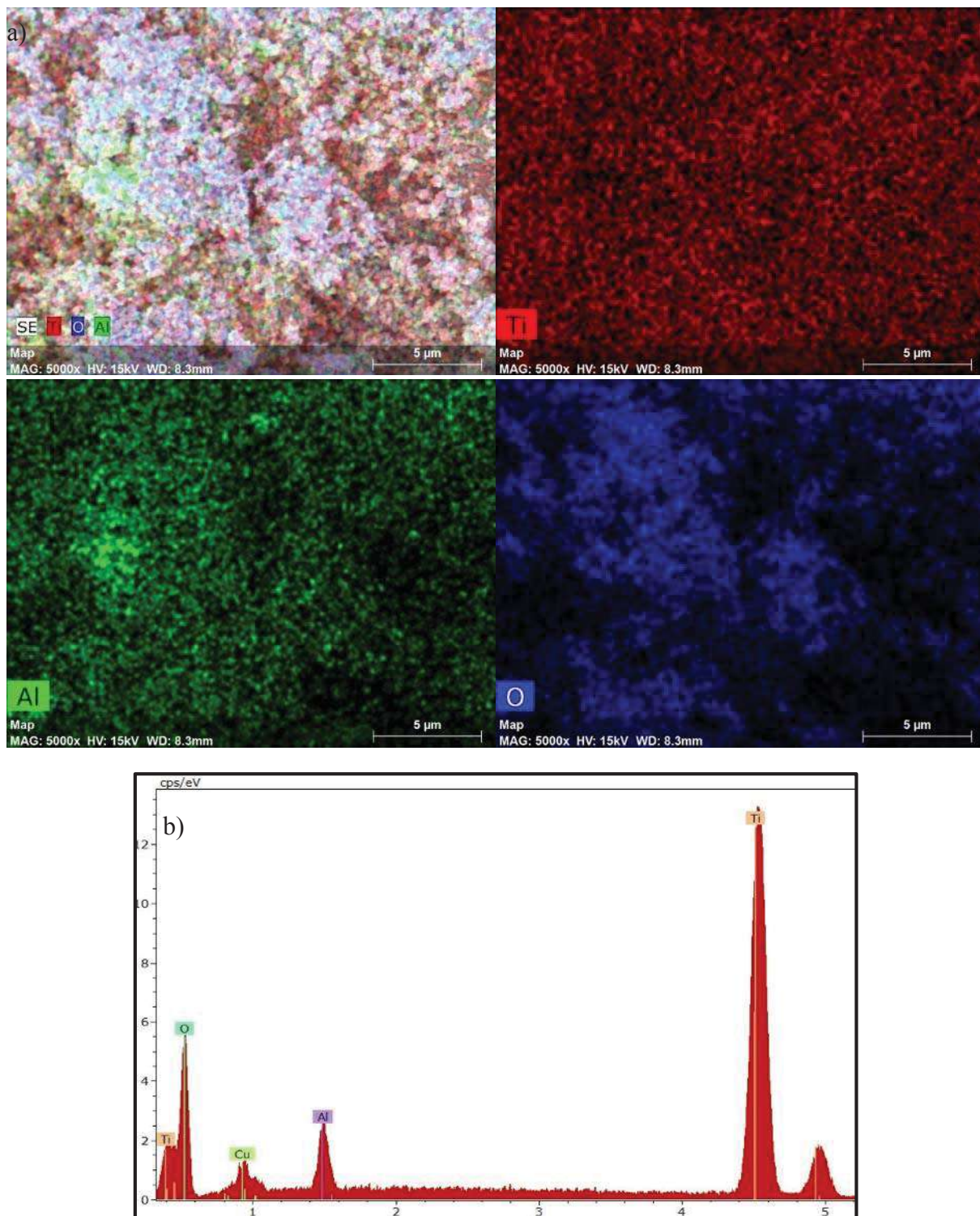


Figura 4. 12 Mapeo de la distribución del Ti (rojo), O (Azul), y Al (verde) en los polvos de Ti-Al_3 . b) espectro EDS

En la Figura 4.12 (a) observa una distribución homogénea del aluminio que está representado por el color verde, donde hay una ligera concentración, el oxígeno representado por el color azul y el titanio representado por el color rojo, y se realizó un mapeo con los tres elementos y se observa una ligera segregación de aluminio.

En espectro EDS mostrado en la Figura 4.12, presenta los picos de los elementos encontrados en el material, el principal es de titanio ya que es el material de interés y aluminio, también el oxígeno está presente, tanto de parte del titanio como del aluminio, ya que estos están en forma de óxidos, con el espectro se confirman los elementos químicos del material que coincide con la formulada en la síntesis y no presenta elementos contaminantes.

La Figura 4.13 muestra las imágenes de MEB de la mezcla de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ con un 6% en peso de alúmina (Ti-Al6), donde se puede observar agregados esféricos porosos interconectados, de diferentes tamaños que van desde 100 nm hasta alrededor de 250 nm, y se observan los poros interconectados entre si formando canales de poros, obteniendo un promedio de poro de 13 nm.

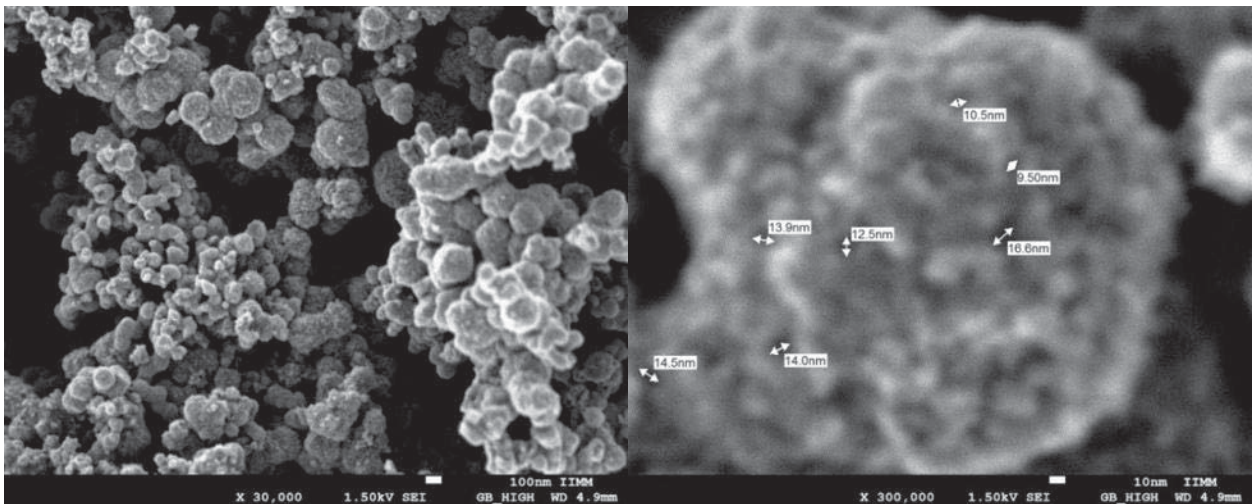


Figura 4. 13 Imágenes de MEB de la muestra en polvo de Ti-Al6, y la medición de poros.

Se realizó un mapeo a 5000X en toda el área, indicando la existencia y distribución de los elementos mostrada en la Figura 4.14, donde se observa una distribución homogénea del aluminio con el oxígeno y el titanio, y se realizó un mapeo de los tres elementos, obteniendo una distribución homogénea en la muestra.

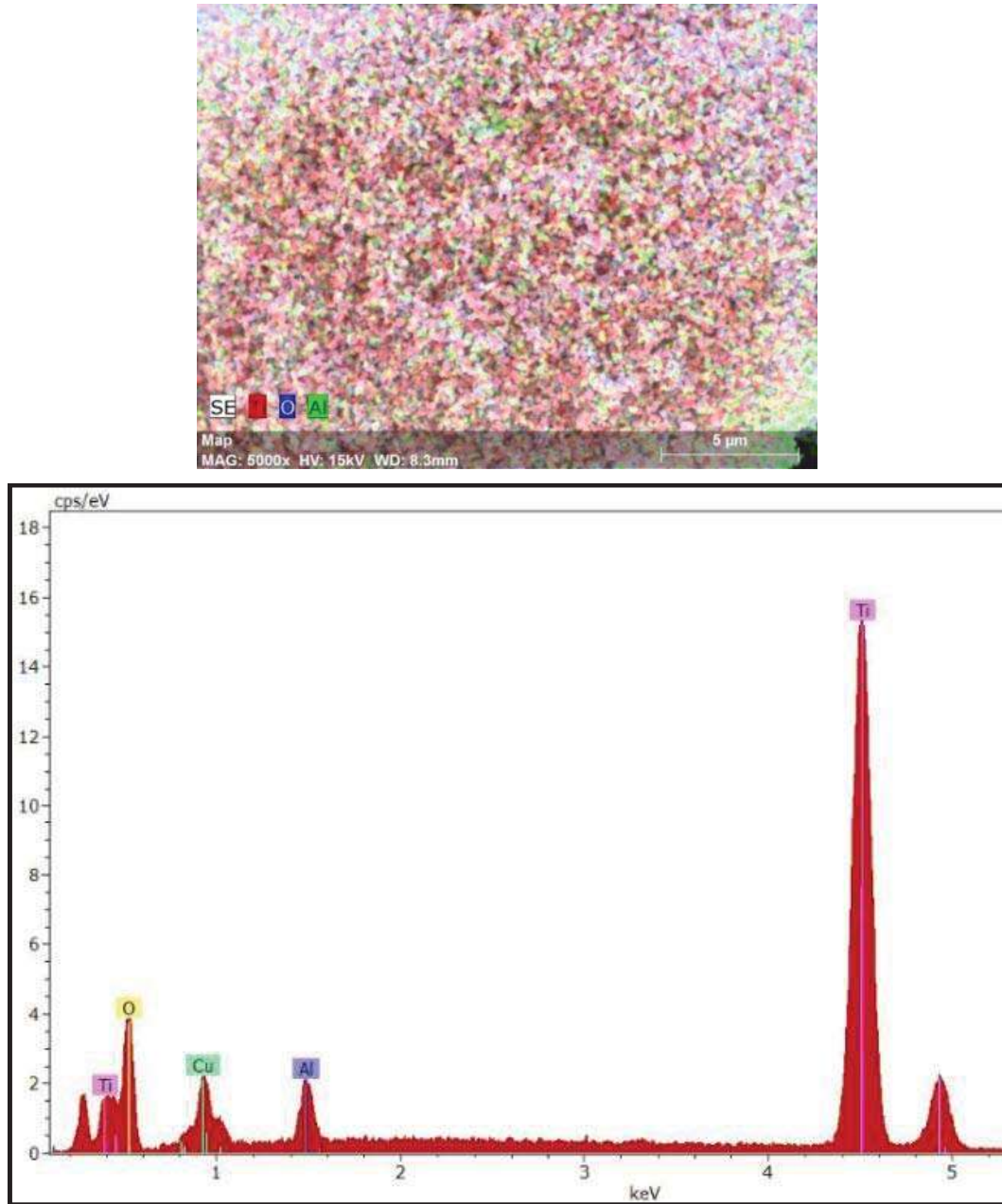


Figura 4. 14 Mapeo y Análisis EDS de TiO_2 con 6% de Al.

En la Figura 4.15 a 30,000X se muestran los agregados interconectados porosos de diferentes tamaños, en la composición del sistema $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ con 9 % en peso de la alúmina (Ti-Al9) se observan partículas grandes de los agregados esféricos y porosos de diferentes tamaños interconectados entre sí, también se observan canales de poros interconectados a través del material.

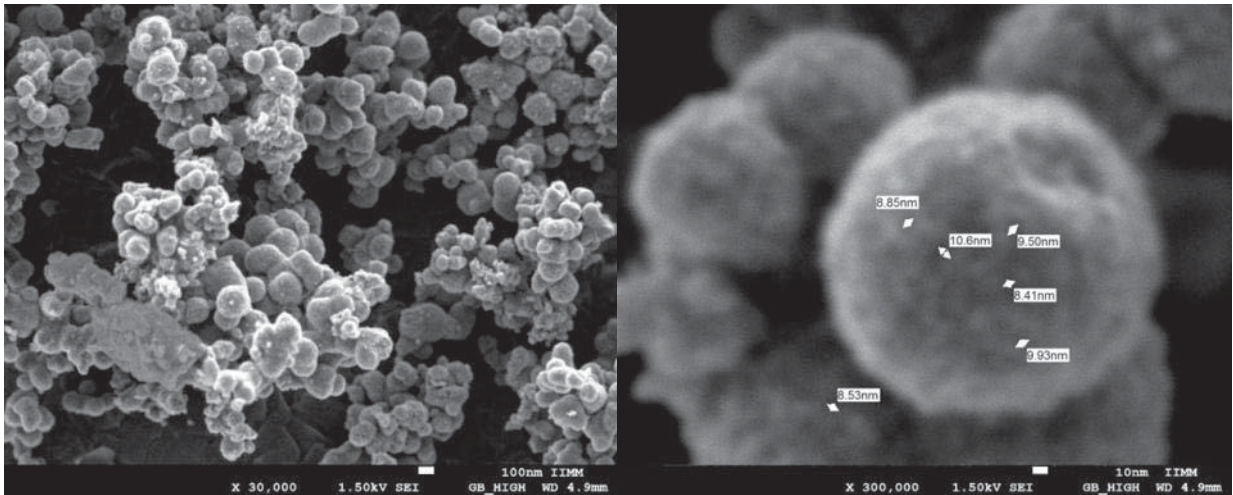


Figura 4. 15 Imágenes de MEB de la muestra en polvo de Ti-Al19, y la medición de poros.

En el mapeo mostrado en la Figura 4.16 (b) se muestra la distribución de los elementos en la muestra, donde se observa, una pequeña segregación del elemento del aluminio.

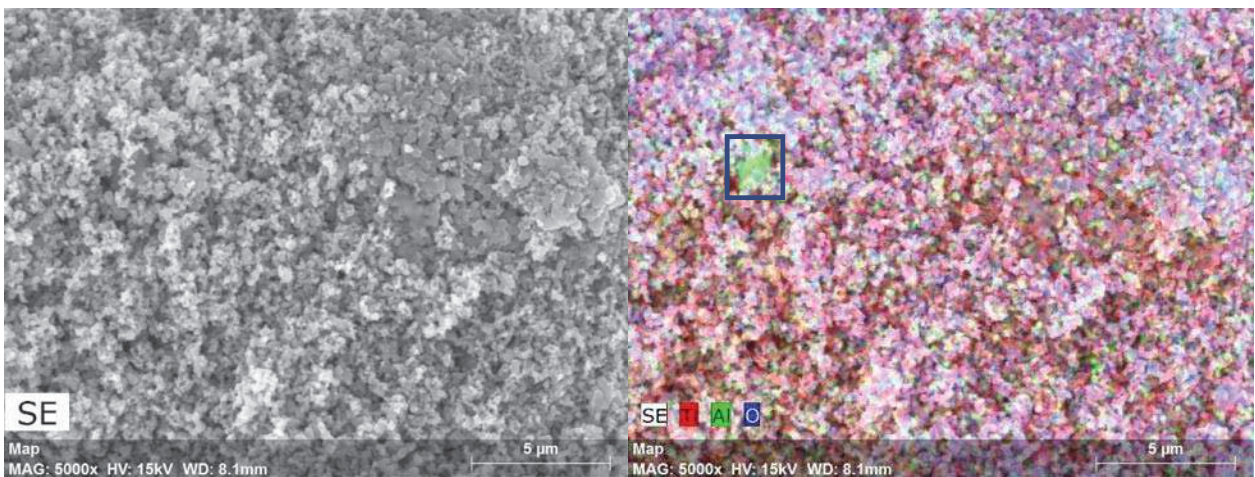


Figura 4. 16 a) Imagen del MEB y b) Mapeo de la imagen del MEB, de la muestra en polvo de Ti-Al19.

Se realizaron dos espectros de EDS mostrados en la imagen 4.17, donde se exponen los elementos presente y su distribución, la primera es una segregación de aluminio, y la segunda es, en toda la muestra, mostrando los picos de los elementos en cada área.

El espectro (a) de la Figura 4.17 (a) se analizó el segregado del elemento aluminio, el recuadro, donde se muestra que éste es el pico principal de la segregación, hay distribución homogénea de titanio que es material principal y oxígeno que forma parte del titanio y aluminio

dentro del segregado, el espectro (b) se analizó un área general con una distribución homogénea del aluminio con el oxígeno y el titanio, y se obtuvo como pico principal el titanio.

En el mapeo de Ti-Al9, mostrado en la Figura 4.16 al analizar el segregado en la Figura 4.17 el EDS muestra que hay una distribución de los elementos de titanio y oxígeno dentro del segregado, confirmando la presencia de los tres elementos.

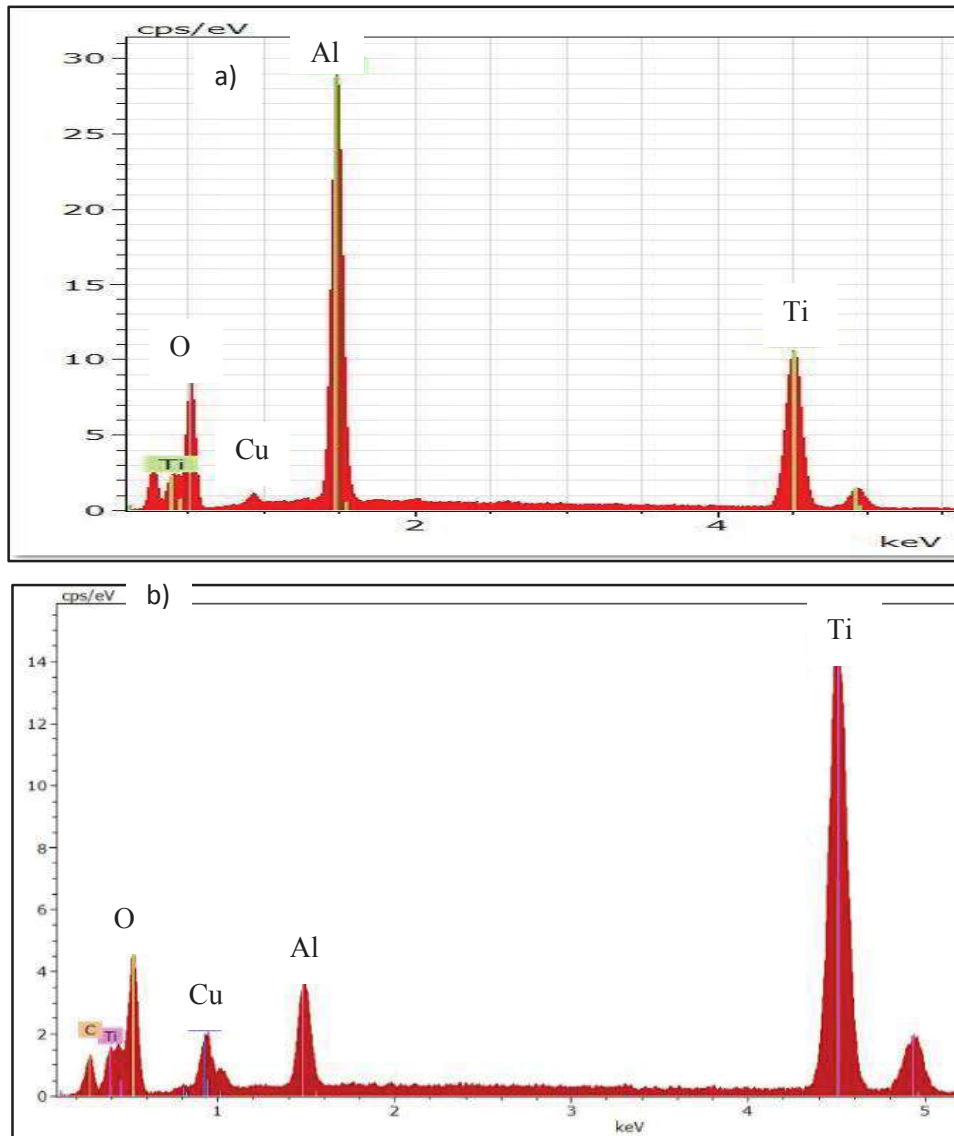


Figura 4. 17 Representa a) El Análisis EDS de Ti-Al9 del segregado y b) El análisis del área general.

Las imágenes de barrido indican que hay una buena distribución del aluminio dentro de la titania y que se empieza a segregar en pequeñas cantidades con un porcentaje del 9 % en peso de aluminio lo que indica que por el método de síntesis empleado, se logró que la alúmina entrara en solución

sólida en la fase anatasa de la titania en todas las concentraciones hasta el 9%, contenido en el que se encontró una ligera segregación, lo que indica la saturación de la estructura de la anatasa. Esta segregación no fue detectable en DRX debido a que posiblemente es una segregación pequeña.

4.2.3 Isotermas de absorción-desorción. (BET)

El método BET proporciona información de la estructura porosa del material y su área específica mediante isotermas de adsorción-desorción. La adsorción de moléculas de gas sobre la superficie de un sólido, se da al exponer en un recipiente cerrado al sólido con un gas a una presión dada, al iniciar el proceso el peso de la muestra va a aumentar y la presión va a disminuir hasta que se estabilice ahí la muestra alcanza su peso máximo, a partir de la caída de presión y conociendo los volúmenes de la muestra y el recipiente, el equipo determinó la cantidad de gas absorbido. Considerando la temperatura, presión, gas y el sólido, proporciono las curvas de sorción. La misma isoterma puede ser usada para análisis de tamaño de poro y área superficial.

La isoterma tipo IV, es la representativa en los materiales mesoporosos (IUPAC). Pero un material mesoporoso está compuesto por una colección de poros interconectados de diferentes formas y tamaños de modo que ningún ciclo de histéresis es la descripción ideal en la práctica. Sin embargo la mayoría de las isotermas de materiales mesoporosos con ciclo de histéresis pueden ser agrupadas según la clasificación de la IUPAC en tipo H1, H2, H3 y H4, anteriormente mencionadas cada una.

La Figura 4.18, las isotermas de adsorción-desorción de N₂, presenta un ciclo de histéresis angosto a altas presiones, que caracteriza a la histéresis tipo H3 de los materiales mesoporosos obtenidos al trabajar con aglomerados de poros de placa paralelas.

La isoterma tipo H3 son curvas irregulares y casi horizontales con estructuras de poros indefinidos. Estos resultados son similares a los encontrados por Sedneva y col. [80] que obtienen isotermas de sorción tipo H3 de muestras de titania/alúmina mesoporosas, tratadas térmicamente a temperaturas de 20 a 800 ° C.

En la Figura 4.19 se muestra la distribución de tamaño de poro polimodal, las mezclas de los óxidos de titania/alúmina. El tamaño de poro y distribución fueron calculados por la desorción de la isoterma aplicando el método BJH.

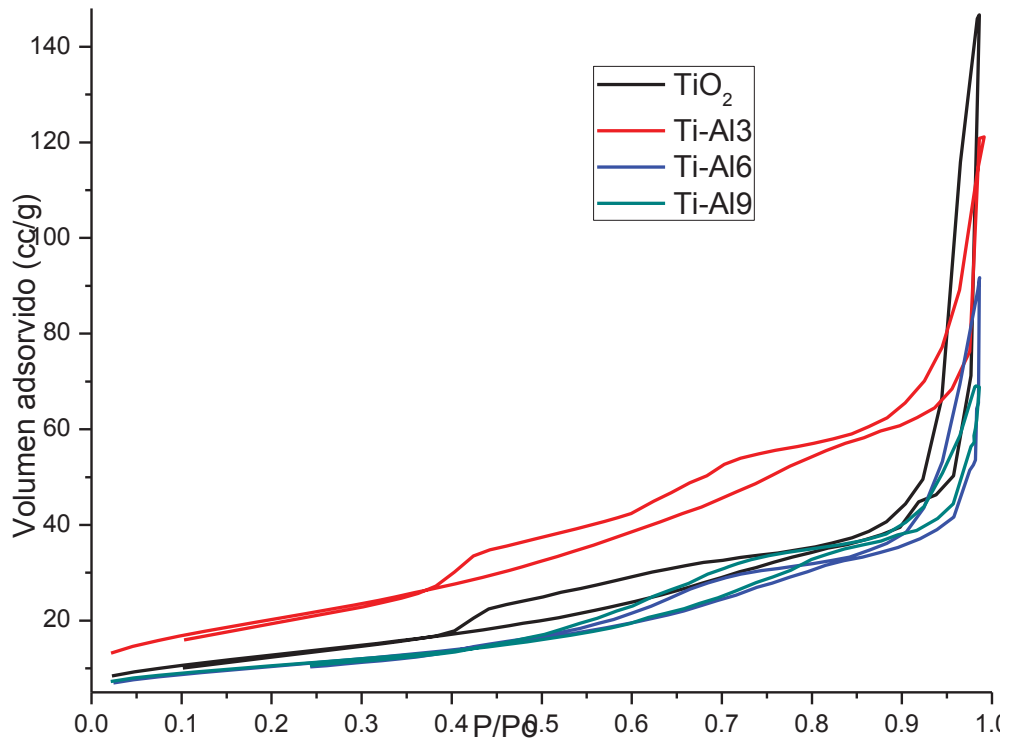


Figura 4. 18 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la mezcla de titania/alúmina.

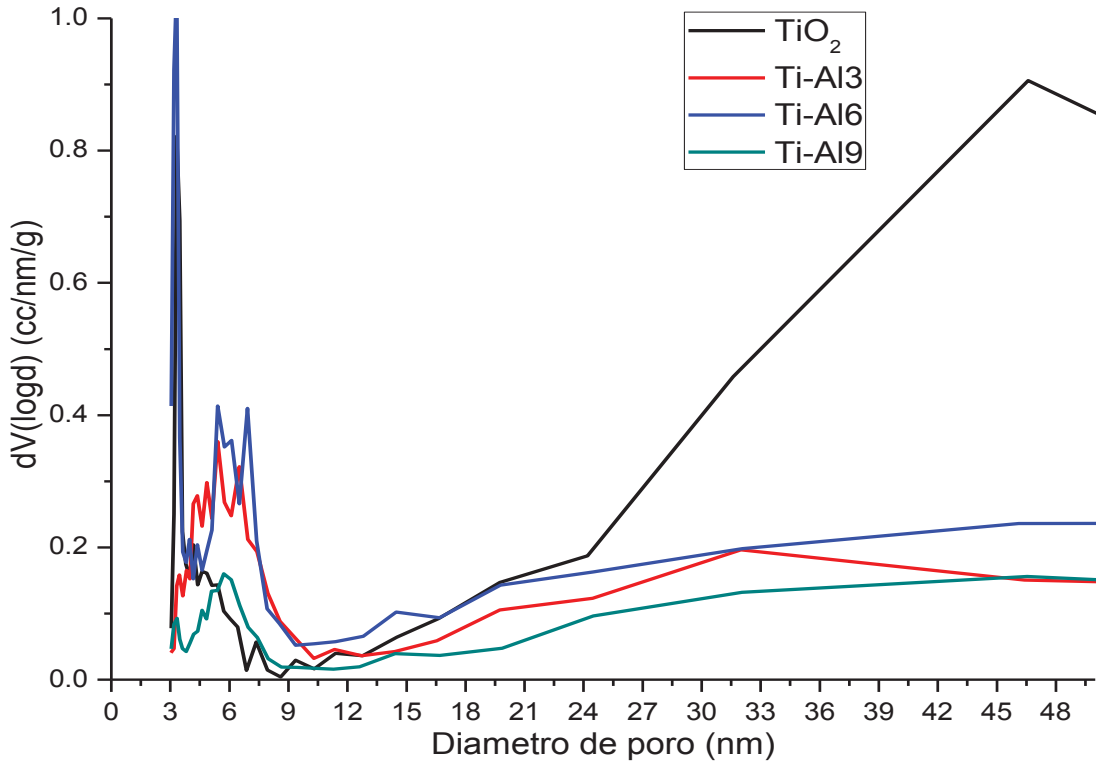


Figura 4. 19 Distribución de tamaño de poro.

En la Figura 4.19 se muestra, el rango de diámetro promedio desde 3 – 9 nm, el TiO₂ mostró tener una variación de poro de 13 hasta 88 nm con un diámetro máximo de 45 nm principalmente el TiO₂, la muestra con 3 % también muestra un ligero pico en ese rango, mientras las concentraciones de 6 y 9 % se mantienen constantes, las cuatro concentraciones mostraron una variación de diámetro mayor a 12 y menor a 50 nm, aunque las muestras tienen un rango mayor de poro pero en menor cantidad ya que las curvas empiezan a bajar y se mantiene constantes indicando que son pocos los poros que tienen un diámetro mayor a 50 nm. La curva de TiO₂ mostró una mayor distribución de tamaño de poro con un pico máximo de alrededor de 48 nm.

En la Tabla 4.3 se muestran los resultados de área superficial obteniendo una mayor área superficial con la muestra del Ti-3Al, con un área de 78.84 m²/g, indicando que a mayor concentración de alúmina menor el área superficial.

Tabla 4.3 Resultados de las muestras del BET.

Muestra	Área superficial (m ² /g)	Promedio de Diámetro de poro. (nm)
TiO ₂	57.45	3.32
Ti-3Al	78.84	3.32
Ti-6Al	42.41	5.7
Ti-9Al	45.47	5.4

Esto se le puede atribuir al hecho de que el diagrama de Ti-Al como ya se había mencionado anteriormente tiene una solubilidad, de Aluminio en el titanio alrededor de 7% en peso, esto significa que el aluminio sustituye al titanio en la estructura, algunos autores como Zhang y col. [55] encontraron que al hacer la mezcla de titania-alúmina en bajas concentraciones, hay una solubilidad de la alúmina en la titania, pero, a medida que aumenta la concentración de alúmina, está en estado amorfo hasta alrededor de 900°C, al adicionarse se sugiere que se deposita alrededor de la partícula de TiO₂ sugieren que inhibe el crecimiento de la partícula de TiO₂, pero hay un aumento de área superficial hasta un máximo y luego empieza a disminuir.

4.2.4 Espectroscopía Raman

Se realizó análisis de Espectroscopía Raman y se determinaron las fases pertenecientes al material por medio de identificación de bandas características de la titania, de las muestras obtenidas por

sol-gel de sistema $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ son: TiO_2 , Ti-Al3 , Ti-Al6 , Ti-Al9 . Para la fase anatasa las frecuencias de vibración, indican las señales localizadas a; 144, 196, 399, 516, 636 cm^{-1} , muestra que a 144 cm^{-1} presenta la banda más intensa.

En la Figura 4.20. Se muestra que las bandas que se observan en las diferentes composiciones de sistema mixto, presenta una banda en el pico 144 cm^{-1} idénticas, pero en la titania esta es más intensa y en Ti-Al3 es menos intensa pero para Ti-Al6 y TiAl9 son parecidas, puede ser que la alúmina con un 6 o 9 % en peso de la titania ya no tenga un efecto en la banda por la saturación en la solución. También presenta un hombro muy débil a 196 cm^{-1} y las bandas 399, 516, 636 cm^{-1} , que son características de la fase anatasa.

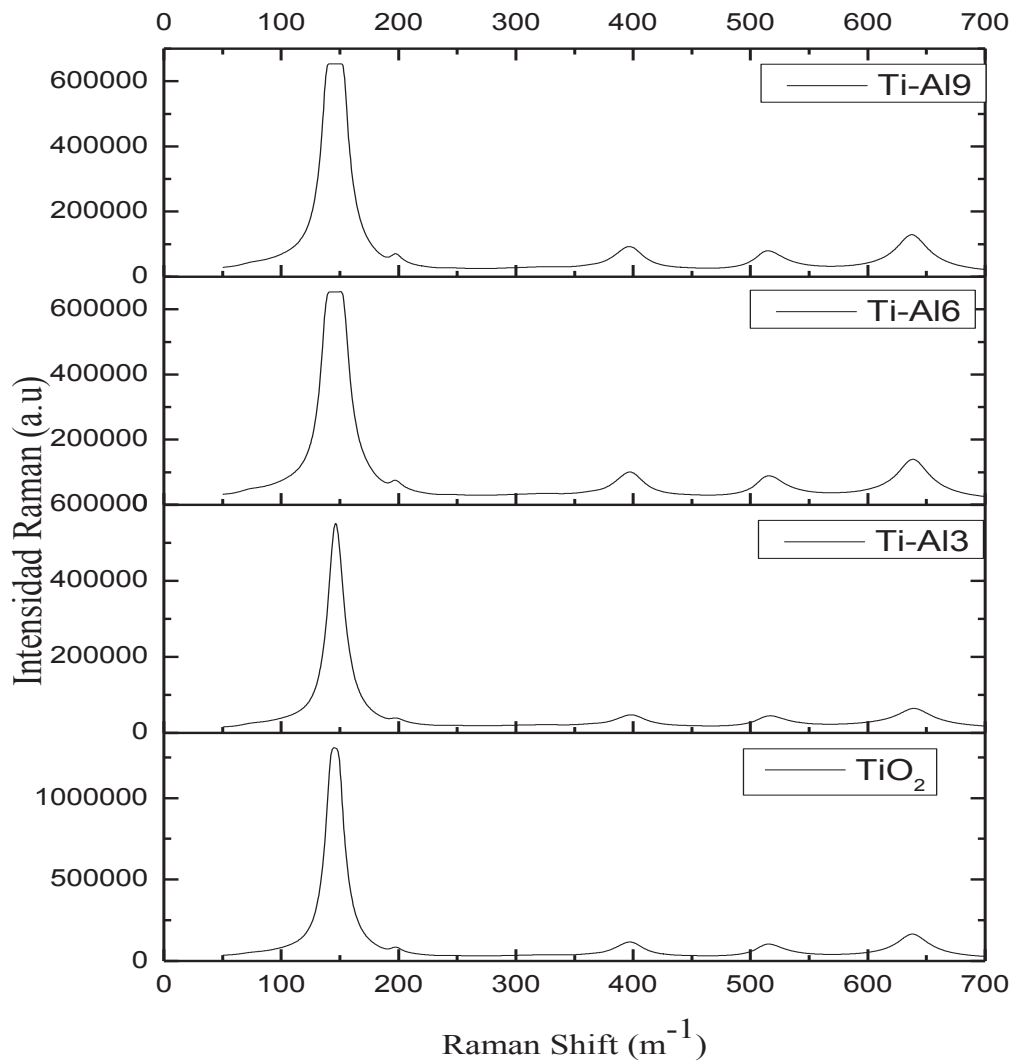


Figura 4. 20 Espectro Raman de las mezclas de los óxidos $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Borbon y col. (2016) [81] aseguran que las bandas de baja intensidad a 210, 500 y 680 pueden estar asociadas al pico característico de γ -Alúmina y estas bandas no están presentes en ninguno de los espectros RAMAN presentes en esta figura. Por lo que la fase cristalina anatasa no tuvo modificación con la adición de la alúmina hasta en el 9% de alúmina en el espectro RAMAN.

4.2.5 Espectroscopía Infrarrojo

El espectro infrarrojo es una representación gráfica de los valores de onda o de frecuencia ante los valores de % de transmitancia (%T). La absorción de radiación infrarroja por un compuesto a una longitud de onda dada, origina un descenso en el % T, lo que se pone de manifiesto en el espectro en forma de pico o banda.

Se realizó el espectro de infrarrojo con transformada de Fourier FTIR de los polvos obtenidos en el rango de frecuencias de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ de las muestras de titania/alúmina con el fin de obtener las vibraciones presentes de los óxidos mixtos para la identificación de los grupos funcionales, se observa que el espectro para las diferentes concentraciones del sistema mixtos $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ fueron muy similares en las cuatro muestras como se muestra en la Figura 4.21.

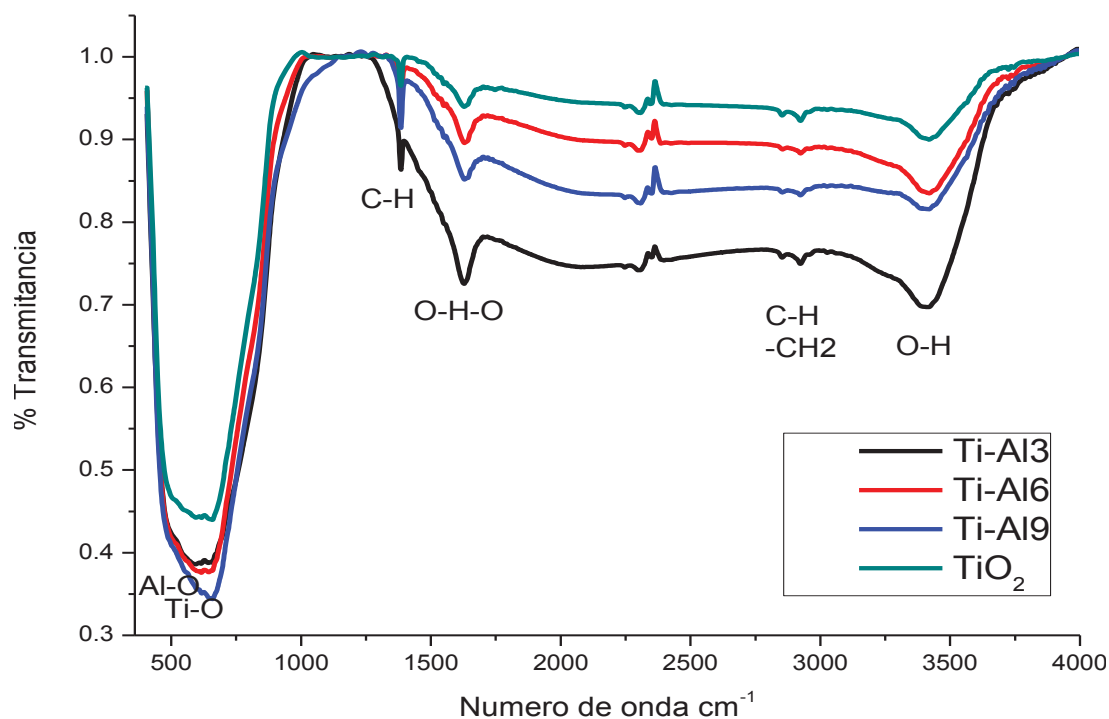


Figura 4 21 Espectro infrarrojo de sistemas de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

En la Figura 4.21 se presenta una banda, ancha e intensa alrededor de 600 cm⁻¹ que se le atribuye al enlace Ti-O, como lo sugiere la teoría de, Enriquez y col. [74] y Adamczyk y col. [82] quienes mencionan que las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilos (OH) se presentan alrededor de 3432-3672 cm⁻¹, las vibraciones de flexión en las moléculas de H₂O (alrededor de 1630 cm⁻¹), las bandas entre 2950-2840 cm⁻¹ y en 1638 cm⁻¹ se asocian con C-H (C-H₂) con información del modo simétrico y asimétrico de TBT que se formó en el sistema, las gráficas muestran que a mayor concentración de Al el pico es menor, las bandas anchas de 520 - 620 cm⁻¹ se le atribuyen las vibraciones de estiramiento de los enlaces Ti-O y Ti-O-C.

Adamczyk y Duglon [82] mencionan también que es posible analizar la presencia de aluminio en la muestra, hay dos regiones que justifican la presencia de aluminio en forma de óxidos e hidróxidos en diferentes formas químicas, en las bandas de 500 - 750 y 750-900 cm⁻¹.

En este caso se puede apreciar con claridad en la curva obtenida de 500 a 750 cm⁻¹ donde hay una arista muy marcada en la muestra de Titania sin alúmina, se observa claramente que va perdiendo su forma a medida que se agrega el Al₂O₃ esta se vuelve más holgada lo que demuestra la presencia de enlace Al-O pero las bandas características de la fase cristalina anatasa no se ven alterados por la presencia de la alúmina.

4.2.6 Espectroscopía UV-VIS

La espectrometría ultravioleta-visible o UV-Vis utiliza la luz en los rangos UV y visibles donde las moléculas se someten a transiciones electrónicas del estado emitido al estado excitado, para identificar la absorción de un material. Una forma de extender su rango de foto-absorción es el dopaje del TiO₂ con iones metálicos. La introducción de dopantes ayuda a reducir el band gap de energía, incrementando su sensibilidad espectral hacia la luz visible.[27]

Para obtener el band gap de una muestra se necesita primero obtener la absorbancia, en este caso los datos fueron medidos en transmitancia, se pasan a absorbancia por medio de la formula $A = -\text{Log}(1/T)$. La transmitancia nos da una medida física de la relación de intensidad incidente y transmitida al pasar por la muestra y la absorbancia indica la cantidad de luz absorbida por la muestra y se define como el logaritmo de 1/T.

El espectro de absorbancia representa la cantidad de luz absorbida a diferentes valores de longitudes de onda, en la Figura 4.22, se muestran las curvas de transmitancia y absorbancia de las

diferentes muestras de óxidos mixtos de titanía-alúmina. En la curva de transmitancia contra la longitud de onda se observa un pico más pronunciado para la muestra de TiO_2 lo que indica una mayor transmitancia, seguido por la muestra de Ti-Al3 y Ti-Al9. En las curvas de absorción muestran una mayor absorción a una longitud de onda de 970 y una absorción que va desde 0.85 hasta 1, esta longitud ya no está en la región visible sino que está en el rango de infrarrojo. Las mezclas de titanía-alúmina tiene formada una región pequeña de absorción, en algunas muestras esta región es más pronunciada, esto se le atribuye al porcentaje de alúmina.

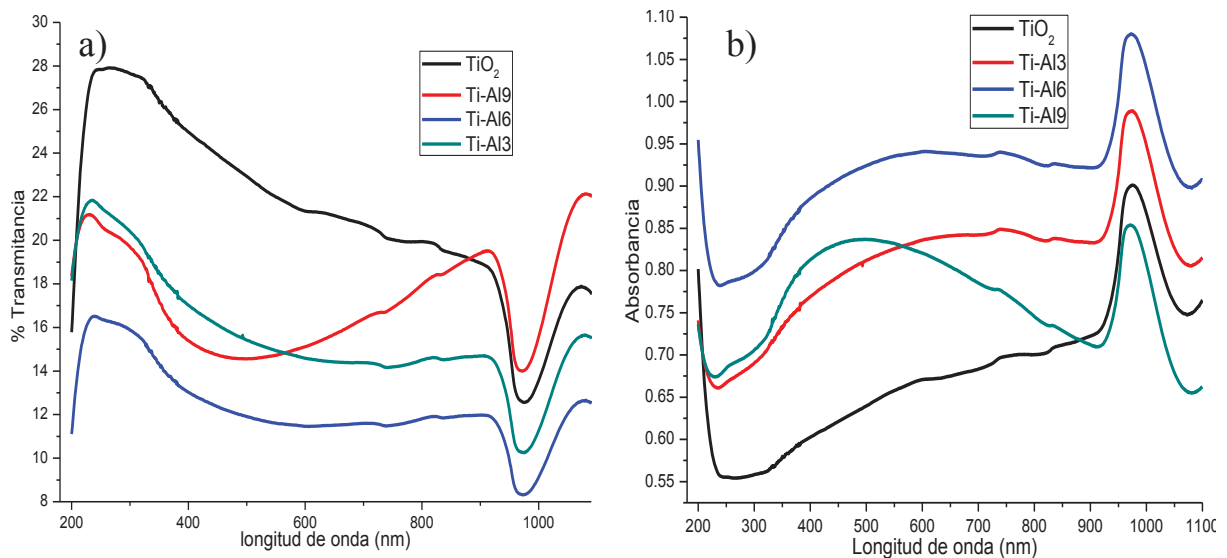


Figura 4.22 Espectro de a) transmitancia y b) absorbancia de las muestras titanía/alúmina.

En rango visible las curvas no tienen el punto máximo de absorción, pero se puede ver que a medida que aumenta la concentración de alúmina se va formando la curva de absorción, por ejemplo la muestra Ti-Al9 que tiene una curva casi igual a una longitud de onda de 486 y una absorción de 0.83 que en el rango infrarrojo, la muestra Ti-Al6 tiene una curva que va tomando forma alrededor de 600 nm y pequeño pico a una longitud de 737 con una absorción de 0.94, y Ti-Al3 tiene una pequeña curva a una 739 con una absorción de 0.84, y la curva de titanía pura no tiene algún punto estable que se pueda tomar como absorción en el rango visible.

Para obtener el band gap con el espectro de absorbancia, primero se calcula la energía del fotón (E) con la longitud de onda dado por la absorción utilizando la formula $E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda}$ donde 1240 es el valor obtenido de la multiplicación de la velocidad de la luz y la constante de Planck. Después se calcula el coeficiente de absorción (α) a partir de la formula $\alpha = \ln\left(\frac{1}{10^{-A}}\right)$ donde A es

el valor de absorbancia. Finalmente se grafica la energía del fotón (hv) contra el coeficiente de absorción multiplicado por la energía del fotón elevada a la $((\alpha * hv)^{\frac{1}{2}})$ y en la gráfica obtenida se realiza una extrapolación de la porción lineal de la curva hasta el valor cero de absorción.

El intercepto de la extrapolación con el eje de energía (eje x) nos da el valor del band gap. Como se muestra en la Fig. 4.23 de las muestras de titania-alúmina.

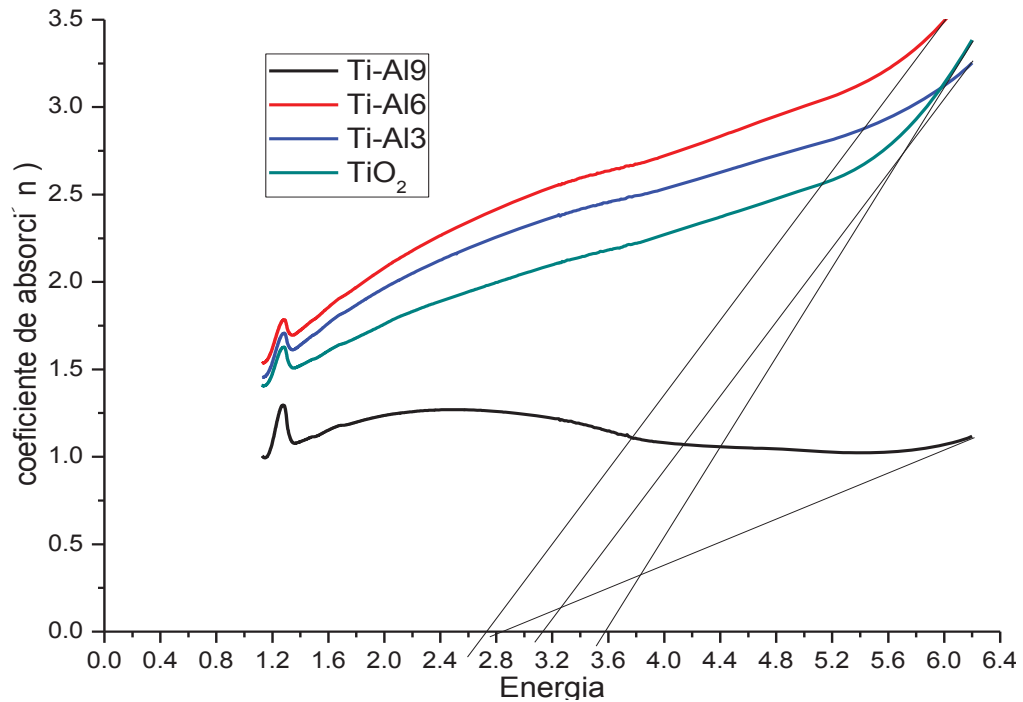


Figura 4. 23 Curva de energía para obtener el band gap.

Con las mediciones de absorbancia, para las muestras de TiO₂ dopadas con alúmina se puede observar la reducción de los valores de las brechas de energía, conforme aumenta el porcentaje de alúmina como se muestra en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Valores del band gap de los sistemas titania-alúmina.

Band Gap (eV)			
TiO ₂	Ti-Al3	Ti-Al6	Ti-Al9
3.5	3.14	2.73	2.84

Los resultados concuerdan con los obtenidos por Barajas y col. [83] donde reportaron reducción de la brecha de banda en la mezcla de titania-alúmina, con una relación molar de 0.11 de alúmina se

obtuvo un band gap de 2.87 eV y con la relación molar de 0.25 se obtuvo un band gap de 3.0 eV. Por lo que se comprueba que a medida que aumenta el porcentaje de alúmina disminuye el band gap de las muestras, pero con un gran porcentaje de alúmina, tiende a aumentar el band gap.

4.2.7 Microscopia Electrónica de Transmisión

El análisis realizado por transmisión corroboró que son muestras mesoporosas, en la Figura 4.24 se muestran imágenes obtenidas mediante la técnica de campo oscuro, donde se puede observar los nanoestructurados porosos, dicha porosidad es polimodal y se observa que la mayoría está abajo de 10 nm.

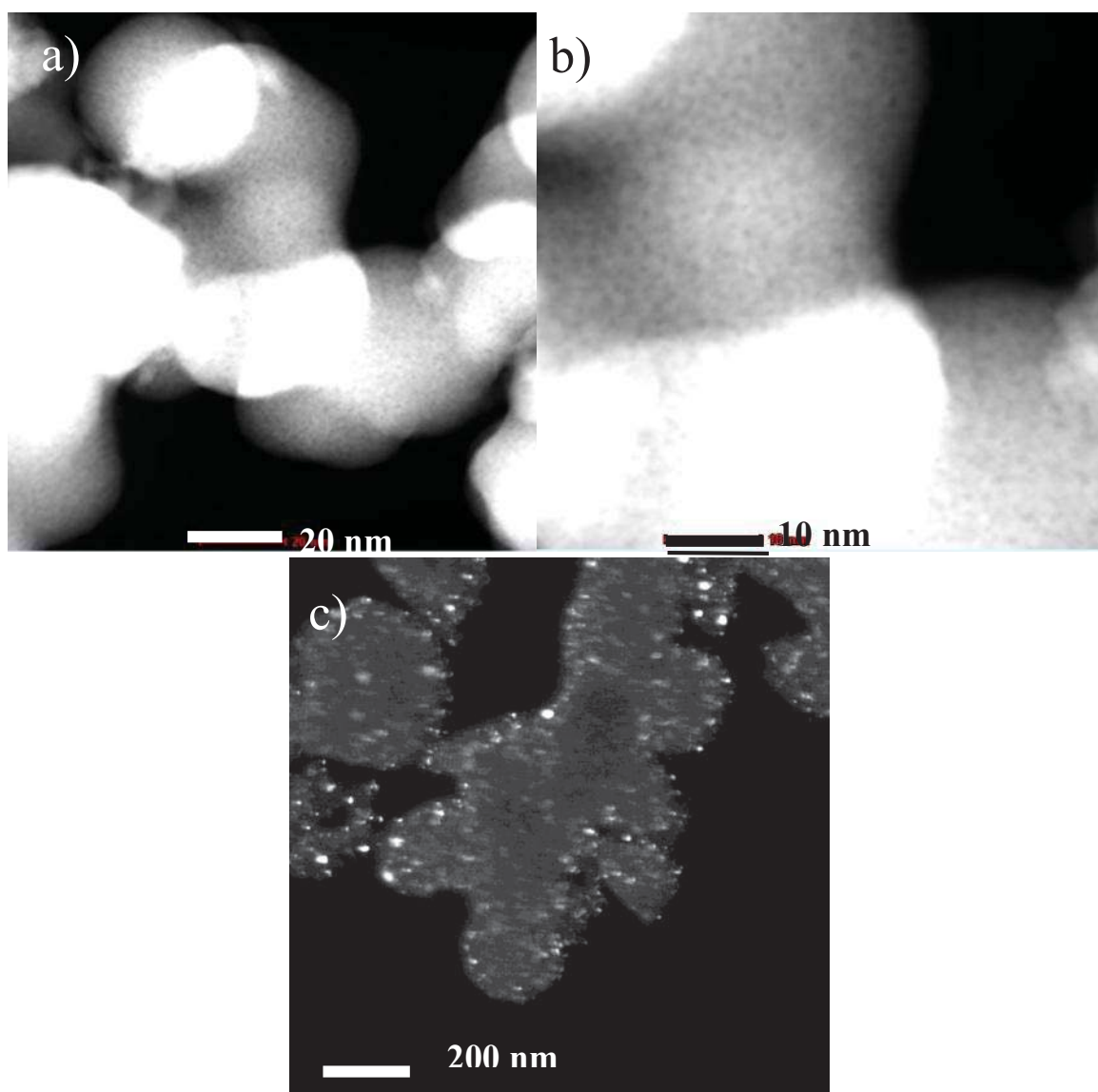


Figura 4. 24 Modo STEM (campo oscuro) de muestras de titania/alúmina a) 20 nm, b) 10 nm, c) 200 nm.

La estructura porosa puede observarse por TEM de alta resolución provocando un desenfoque de la imagen creando un contraste para que con la iluminación del haz de electrones permite visualizar los canales porosos del material. La Figura 4.24 a) y b) muestra imágenes de la estructura mesoporosa donde se observan claramente los canales porosos interconectados a lo largo del material, la mayor concentración de diámetro de canales porosos está entre 2 y 4 nm con un tamaño de partícula que van desde 2 hasta 10 nm en la imagen. También en la imagen 4.24 c) muestran puntos brillantes que corresponden a zonas cristalinas orientados de la fase anatasa de los óxidos.

Las micrografías obtenidas por MET se presentan en la Figura 4.25 mostrando la porosidad de las diferentes mezclas de titania-alúmina.

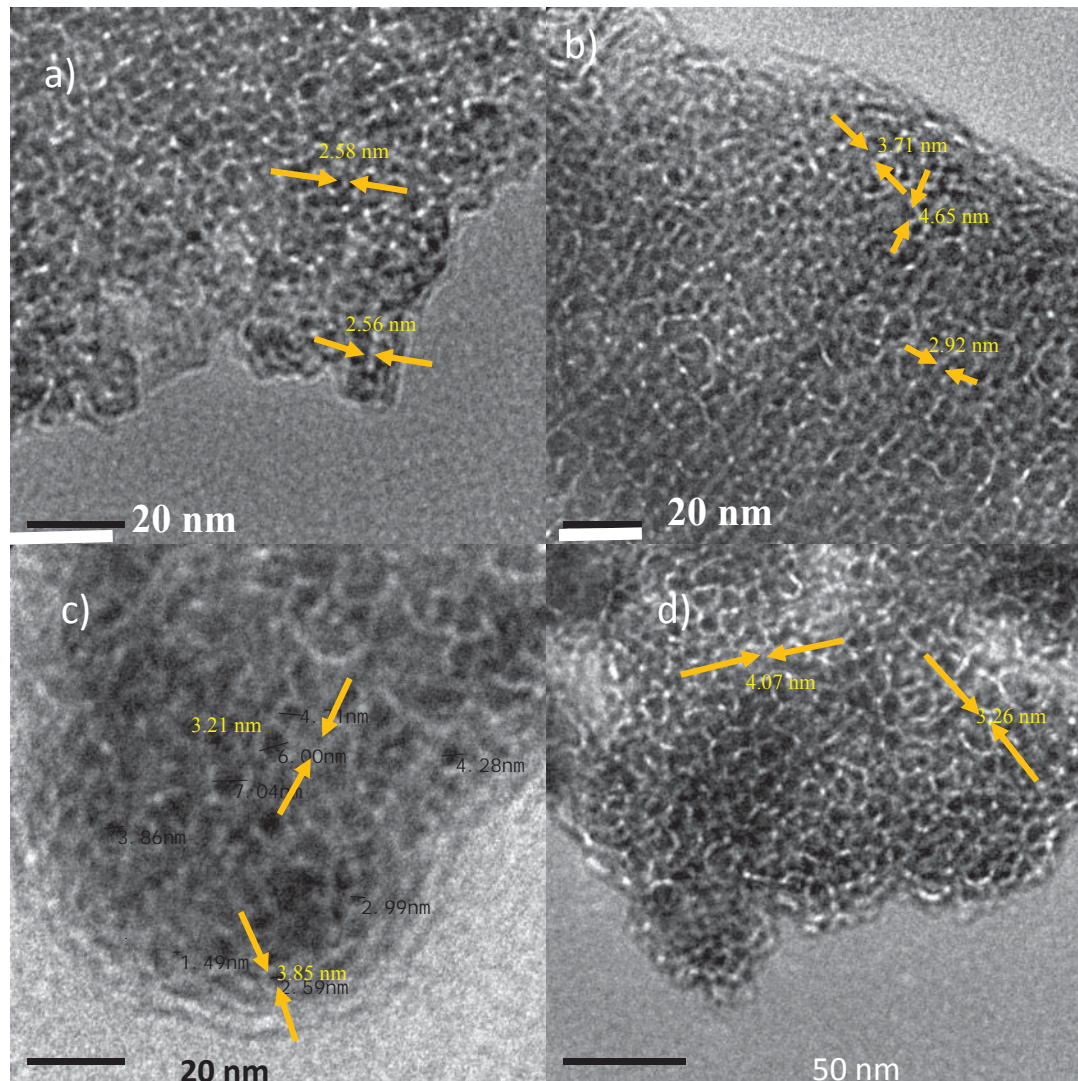


Figura 4. 25 Imágenes de alta resolución con desenfoque mostrando la estructura mesoporosa alrededor de partículas que conforman los óxidos mixtos de titania/alúmina. a) Ti-Al9 b) Ti-Al6 c) Ti-Al3 d) TiO₂

En la imagen se observa que todas las muestras contiene evidencia de desorden, de tipo hexagonal de los canales en todo el material, que concuerdan con los resultados de Pinnavia y col,[64]. Se midió el grosor de la pared de los poros, como se muestra en la imagen: a) muestra Ti-Al9 tiene un promedio de 2.37 nm de gruesa la pared, con una desviación estándar de 0.01 la imagen b) muestra Ti-Al6 tiene un promedio de 3.76 nm, con una desviación estándar de 0.86, la imagen c) muestra Ti-Al3 con 3.53 nm con una desviación estándar de 0.45 y la imagen d) muestra TiO_2 con 3.66 nm de grosor de pared, con una desviación estándar de 0.57 esto fue posible gracias al procesamiento digital de imágenes por medio de software digital micrograph “Gatan”. En las imágenes de alta resolución obtenidas por MET.

La Figura 4.26 se muestran las imágenes de TiO_2 , que por medio de software digital micrograph “Gatan” se seleccionó una partícula (cuadro rojo) y se obtuvo una imagen de difracción, se indexó la partícula, comprobando lo obtenido por DRX mediante la medición del tamaño de cristal, corroborando la partícula de TiO_2 en fase anatasa presentando los planos (004), (200), (105) con las distancias interplanares; 2.39Å , 1.89Å , 1.70Å respectivamente, indicando que pertenecen a los planos de la fase anatasa.

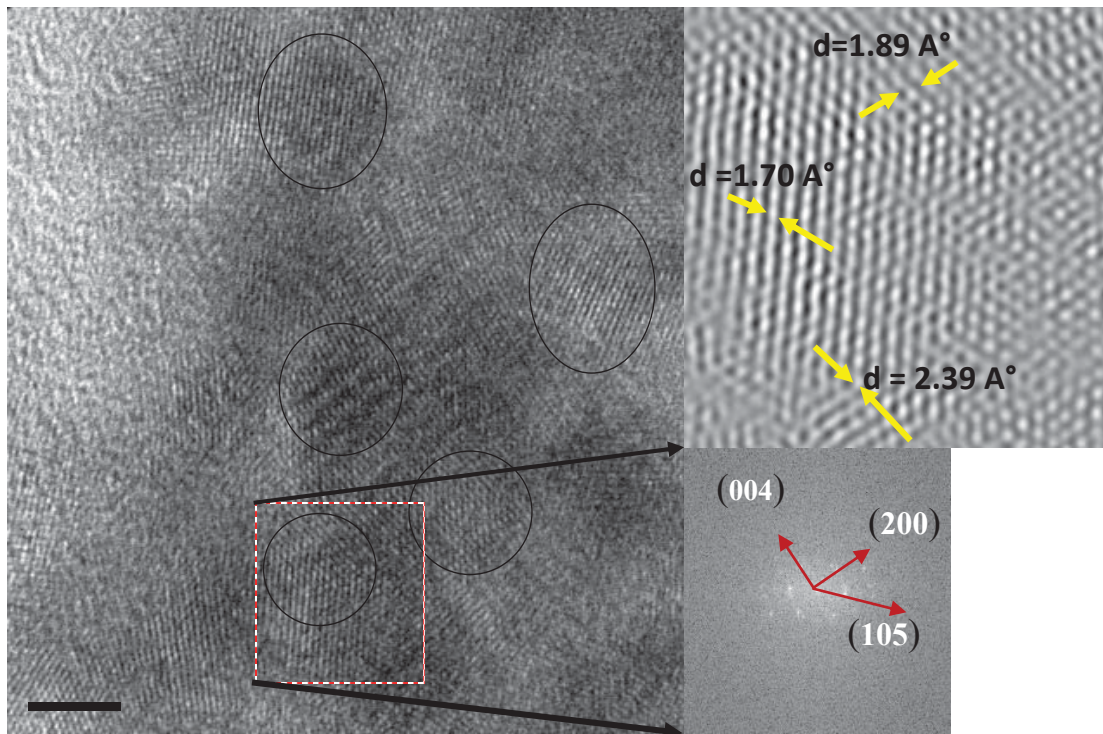


Figura 4. 26 Imagen obtenida por MET de alta resolución de nanopartículas de titanía con el espaciamento interplanar junto con la transformada de Fourier correspondientes a la tarjeta COD 9008213.

La muestra de TiO_2 , con diferentes tamaños de grano de los cuales se toma uno (cuadro rojo) para presentar su FFT. Muestra dos direcciones interplanares y en ambas está representado el ordenamiento cristalino de la fase anatasa cuyos parámetros son a y $b = 3.78420$, $c = 9.51460$, tomando como referencia la tarjeta COD 9008213.

La Figura 4.27 en la muestra de Ti-Al_3 se observan diferentes tamaños de granos, con sus orientaciones que se observan a simple vista, se tomó uno (cuadro rojo) y se presenta su FFT que muestra tres direcciones interplanares y en las tres está representada la fase anatasa que concuerdan con la tarjeta COD 9008213; que los planos (200) y (105) corresponden a una distancia interplanar de 1.82 \AA , 1.66 \AA , respectivamente.

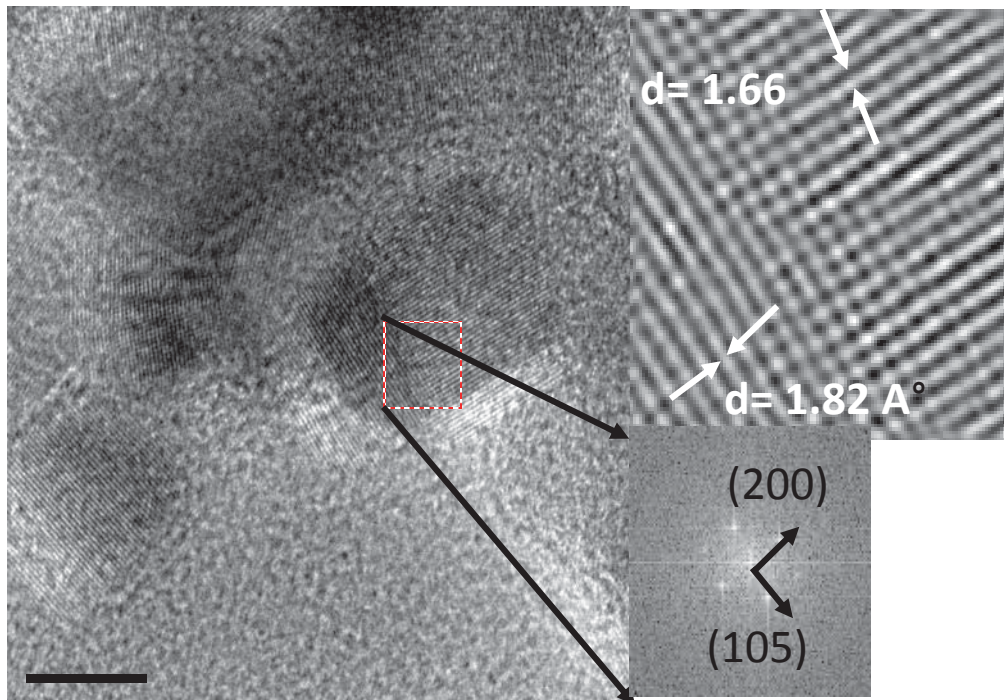


Figura 4. 27 Imagen obtenida por MET de alta resolución de nanopartículas de las mezcla de Ti-Al_3 con el espaciamiento interplanar junto con la transformada de Fourier correspondientes a la tarjeta COD 9008213.

4.3. PRUEBAS BIOLÓGICAS PRELIMINARES

Las pruebas biológicas del material obtenido fueron realizadas para determinar su efecto sobre el hongo patógeno de fresa *B. cinerea*, realizando estudios *in vitro* sobre micelio y esporas, así como en plantas de fresa con el hongo.

4.3.1 Efecto de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre crecimiento de *B. cinerea*

Una vez obtenidos los polvos de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, se molieron y suspendieron en agua destilada (2g/L) para su aplicación. Se realizaron en total 6 suspensiones considerados como tratamientos que son: titania puro y las diferentes concentraciones de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: Ti-Al3, Ti-Al6, Ti-Al9, control (Agua) y Tecto 60 (fungicida comercial).

El efecto antifúngico fue determinado a los cinco días del cultivo para todos los experimentos observando claramente a este tiempo un 100% de inhibición con el tratamiento de Tecto 60 (0.75 μL) como se muestra en la Figura 4.27

Al pasar los cinco días se tomaron imágenes del crecimiento del hongo, en la suspensión del Tecto no se muestra crecimiento del hongo como se muestra en la Figura 4.27. El efecto antifúngico con las suspensiones mostro resultados heterogéneos, sin embargo en algunas de las réplicas pudo notarse un ligero efecto antifúngico con algunas de las suspensiones.

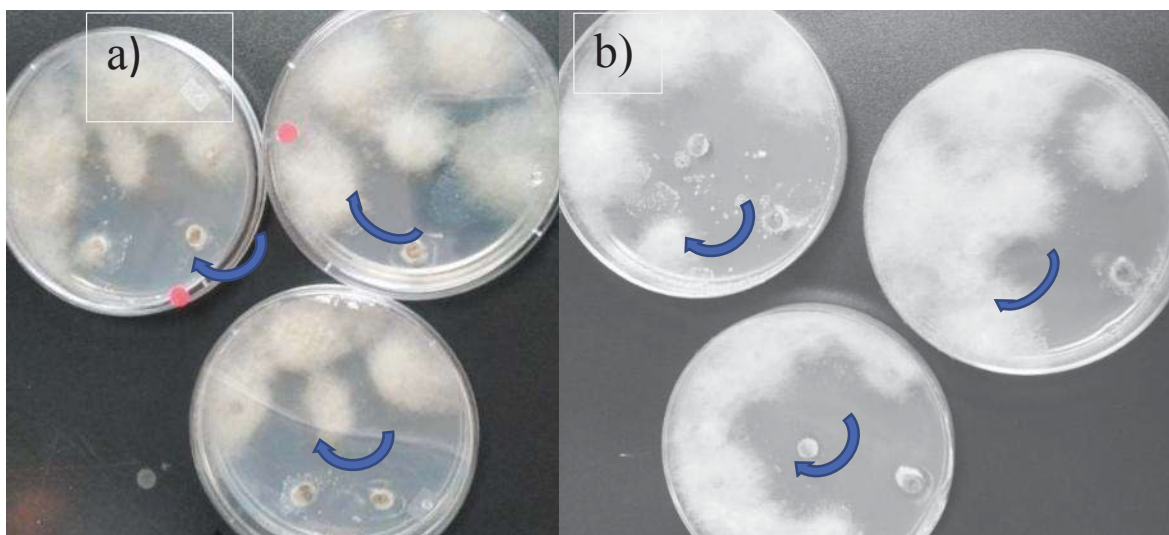


Figura 4. 27 a) Triplicado de radiación UV más luz solar y b) luz solar

Se observó que a pesar de que cada experimento se realizó por triplicado, para un experimento con ciertas condiciones los resultados del triplicado fueron totalmente diferentes, se presenta por ejemplo en el triplicado de TiO_2 y control, bajo irradiación UV y después expuesto a luz solar, en la primera caja (etiqueta roja) el micelio tuvo poco crecimiento con titania en comparación al tratamiento control, donde hubo un óptimo crecimiento, en la segunda caja el crecimiento fue mayor tanto con la suspensión de titania como en el control, y en la tercera caja con las mismas condiciones el crecimiento con titania fue nulo, no así con el control.

Los resultados se muestran en la Figura 4.28 en una escala de 0 a 1, donde el 1 representa la inhibición del 100% del micelio de *B. cinerea*.

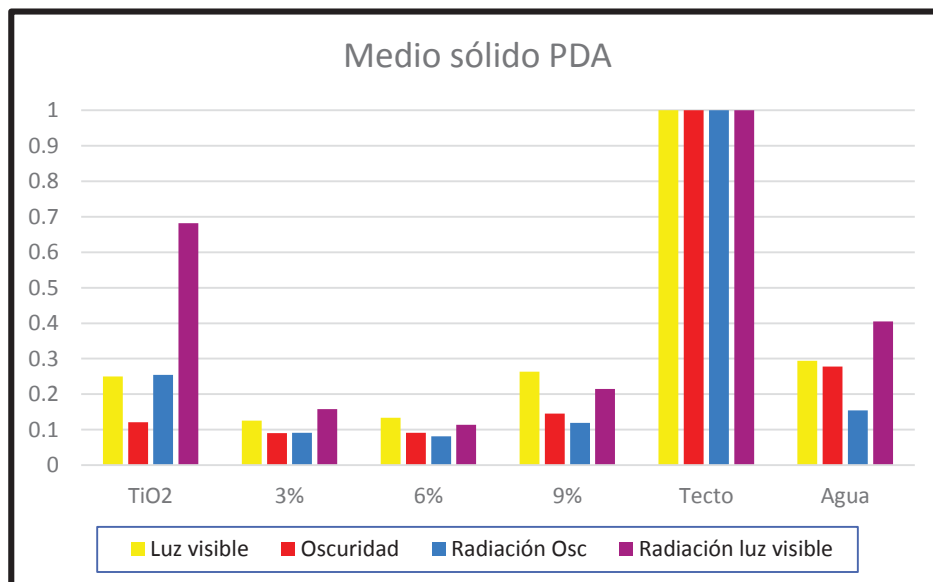


Figura 4. 28 Resultados del efecto fungicida de las suspensiones titania/alúmina sobre el crecimiento de micelio de *B. cinerea*.

En ésta, los datos se muestran comparando el tratamiento control (agua) y fungicida con los tratamientos de las diferentes suspensiones de titania/alúmina. Los resultados muestran que las suspensiones preparadas no tuvieron el efecto fúngico que se esperaba, aunque la suspensión de titania muestra una inhibición cerca de 70%, es importante mencionar que estos resultados no fueron homogéneos.

Analizando la forma en que se realizó el experimento, se llegó a la conclusión que, al sellar las cajas, las suspensión de titania-alúmina, no tiene las condiciones ideales de humedad, aeración y luz para la activación de las suspensiones de titania/alúmina, y el hongo no tenía las condiciones ideales de temperatura, humedad y luz para su desarrollo. Por lo que se cambió de método para realizar los experimentos. Como el objetivo es que tuvieran aire y luz las suspensiones, realizando el experimento en medio líquido y bajo agitación constante a 100 rpm, utilizando el mismo tratamiento ensayado en medio sólido.

En la Figura 4.29 se muestra el análisis del hongo en medio PD y PD con suspensión de titania durante nueve días, bajo agitación constante, el hongo con medio PD formó la esclerosis es decir el micelio se compacto con reserva alimenticia para sobrevivir el tiempo necesario hasta obtener las condiciones ideales para su desarrollo (capa de coloración oscura) el objetivo es la

supervivencia de hongo. En los medios PD con titanía, se observó un crecimiento atípico del hongo, ya que desde la primera toma de muestra (tres días de cultivo), el hongo cambio su forma de crecimiento, cambiando de micelio a tipo levaduriforme.

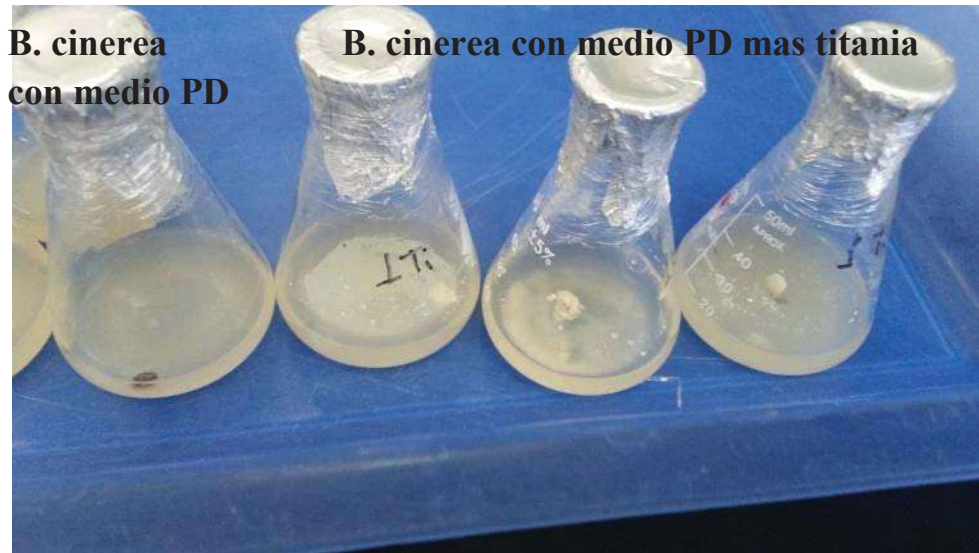


Figura 4 29. *B. cinerea*, resultado de experimento bajo agitación constante de control y titanía (1Ti)

Cada tres días se obtuvo la biomasa de cada uno de los tratamientos y los resultados se presentan en la Figura 4.30, mostrando el promedio y la desviación estándar de los pesos obtenidos durante los 9 días del cultivo.

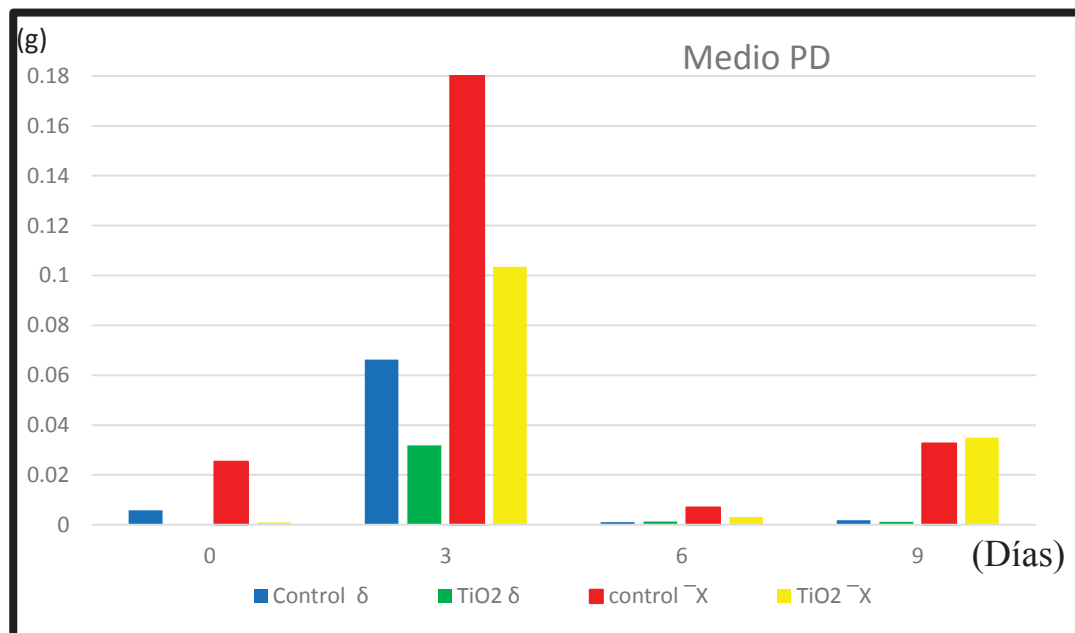


Figura 4 30 El efecto fungicida de las suspensiones titanía/alúmina sobre el crecimiento de *B. cinerea* en medio líquido

Los resultados muestran que en el medio PD el hongo creció en los primeros tres días, a los seis días disminuyó y después volvió a crecer pero muy poco. Con la suspensión de titanía el hongo hizo exactamente lo mismo pero en menor proporción.

A los nueve días se observó como en hongo con la suspensión de titanía peso ligeramente más que en el medio control, lo que indica que la oxidación de la titanía no es suficiente para romper la estructura de la pared celular y eliminar el hongo por lo que la titanía no tuvo un efecto fúngico en el hongo.

Considerando que, al someter la suspensión de titanía a UV con el hongo bajo agitación constante cambia su método de reproducción, pero no lo inhibe, y que el hongo requiere de un clima húmedo y moderadamente frío (18 a 23°C) para que se desarrolle adecuadamente, esporule, libere y germinen sus esporas y para que produzca infección, se implementó otro experimento con la intención de que tanto el hongo como las suspensiones tengan las condiciones más idóneas para su desarrollo.

Experimento de PDA sólido con H₂O₂. Como se sabe el agua oxigenada H₂O₂, se utiliza para inhibir el crecimiento de contaminantes, es efectivo contra esporas de hongos y bacterias, pero en pequeñas proporciones oxigena los sustratos. Para que se desarrolle el hongo requiere un lugar con las condiciones ideales, por lo que se usó la incubadora del Instituto de Investigaciones Químico - Biológicas, y para que las suspensiones tengan buena fuente de oxigenación y se puedan activar con luz visible, en el PDA se agregó 20 cc de agua oxigenada H₂O₂ (peróxido de hidrógeno) al 3 % por litro.

Se prepararon las cajas Petri y se sembró el hongo en el centro de las cajas, alrededor se colocó el papel filtro con 50 µL de cada suspensión y se activaron los que fueron irradiados con UV, posteriormente se agregó el hongo, se dejaron por ocho días.

Los resultados no fueron repetitivos para los triplicados, donde se observó que el hongo aunque estuvo durante ocho días en la incubadora con las condiciones ideales para su desarrollo este no se esparció como generalmente crece, se mantuvo esférico en el centro como si estuviera delimitado, la suspensión del fungicida del laboratorio se contaminó, y el hongo en la mayoría no entró en contacto con las suspensiones de titanía-alúmina, pero en un experimento con luz y uno con UV más luz, si entró en contacto y el hongo no fue limitado por las suspensiones, este creció

sobre el papel filtro de las suspensiones, estos resultados no se consideraron concluyentes por lo que se volvió a repetir el experimento pero de forma individual por experimento.

Para repetir el experimento en el PDA se agregaron 20 cc de agua oxigenada H_2O_2 (peróxido de hidrogeno) al 3 % por litro y se sembró en caja petri individual. Los resultados se muestran en la Figura 4.31 se puede observar que, en las imágenes (a) y (b) tienen el mismo tiempo, sin embargo en la imagen (a) las expuestas a UV + oscuridad tiene un color gris bajito significa que el hongo no ha terminado de crecer.

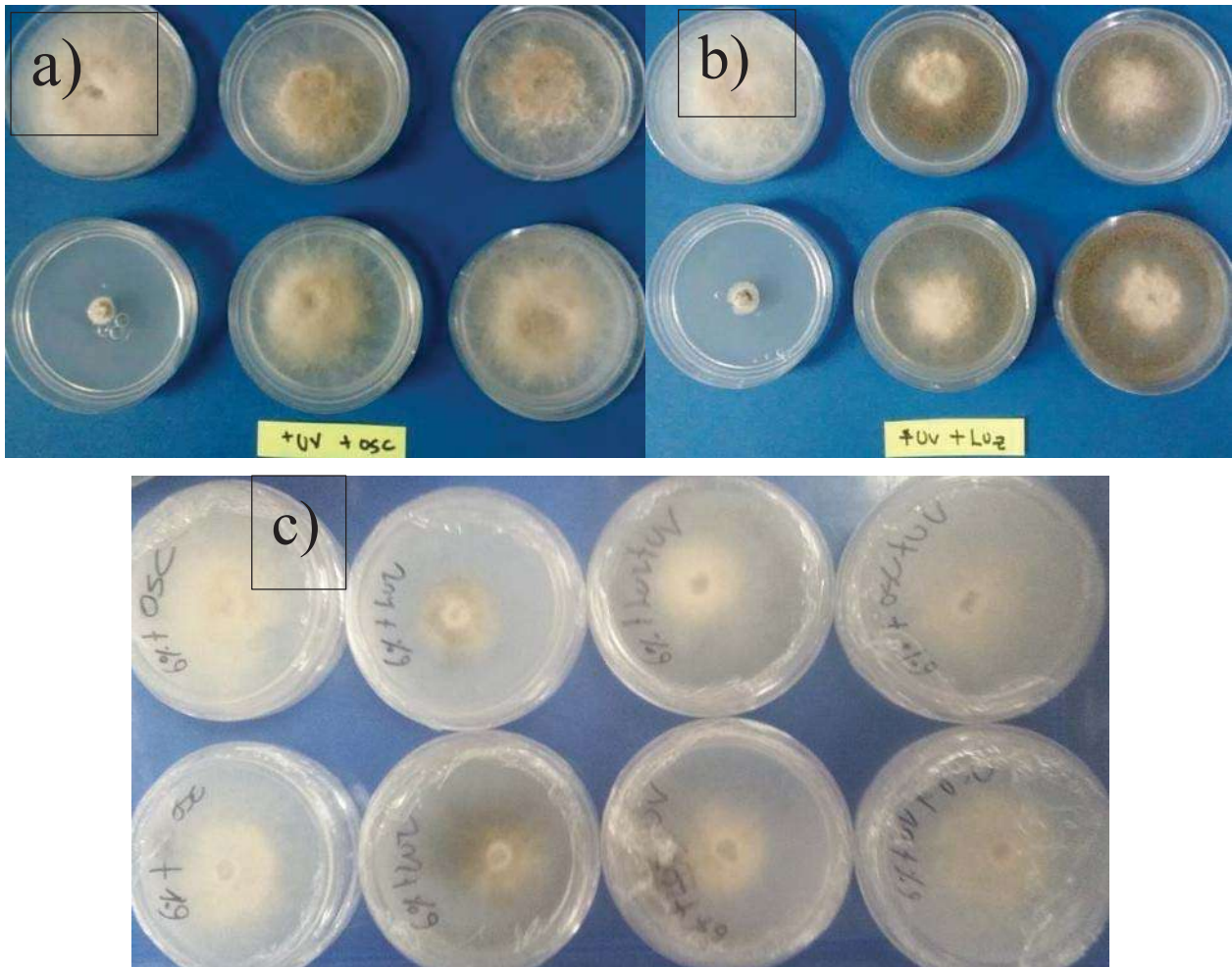


Figura 4. 31 Experimento en la incubadora con H_2O_2 , imagen representativa del a) crecimiento del hongo con uv + oscuridad, b) del crecimiento del hongo con uv + luz de los diferentes experimentos, c) el crecimiento del experimento y sus diferentes exposiciones de Ti-Al6.

En la imagen (b) fueron expuestas a UV + luz presenta una mayor parte oscura, cuando toman un color gris oscuro significa que está listo para esporular y contaminar todo alrededor por cualquier medio, por lo que se concluye que la exposición a la luz le provoca estrés al hongo que hace que

esporule rápido aunque como fungicida no están haciendo efecto deseado, como ejemplo está la imagen (c) que describe el crecimiento del hongo de las muestra Ti-Al6 donde se observa el crecimiento del hongo, en sus diferentes exposiciones de luz, oscuridad y UV, comprobando las imágenes (a) y (b), mostrando que las cajas expuestas a la luz el hongo está listo para esporular y las que fueron expuesta a la oscuridad el hongo no está listo.

Por lo que se implementó otro método de preparar el PDA suspendiendo los polvos, con el objetivo que estos se dispersaran en el PDA y en la exposición del hongo con la suspensión está tuvieran una mayor área y se tradujera en mayor actividad fotocatalítica.

Suspensión de los polvos de las mezclas en el medio PDA. También se realizó la prueba de micelio en medio PDA, en 75 ml de medio se vaciaron 0.15 gr de polvo de titania y las mezclas de titania-alúmina así como también el fungicida Tecto 60, se esterilizaron las suspensiones se vaciaron en cajas Petri se dejaron solidificar como se muestra en la Figura 4.32 (a).

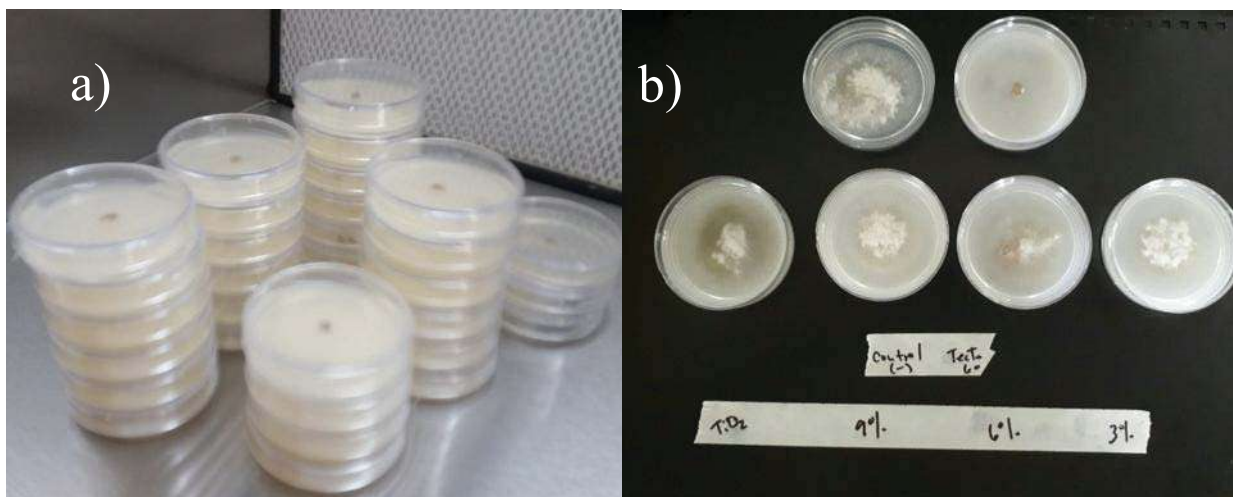


Figura 4. 32 Pruebas de efecto fúngico de medio con las mezclas en polvo de titania/alúmina en micelio.

Después se sembró micelio, se activaron con UV, se expusieron a oscuridad y luz, se dejaron ocho días en la incubadora con las condiciones ideales del hongo, la incubadora se acondiciono para dejar todos los experimentos y que estuvieran expuestas a luz y a oscuridad respectivamente, obteniendo como resultado el crecimiento del hongo como se muestra en la imagen (b) de las diferentes mezclas de titania-alúmina en el PDA, expuestas a luz, donde se puede observar que el Tecto 60 tiene una eliminación del 100% y el control tiene esparcimiento del hongo, las mezclas

tiene un crecimiento del hongo, observándose que no dio el resultado deseado como fungicida ya que no inhibió el crecimiento del hongo, tanto en titanía como en las mezclas de titanía-alúmina.

4.3.2 Experimento con esporas.

Para realizar las pruebas con esporas se agregaron 5 mL de agua estéril en una caja petri de hongo, se raspa con una aza la superficie del hongo y se toman 50 μL de la suspensión del hongo más agua y se coloca en tubos Eppendorf, donde también se agregó 900 μL de medio PD, y 50 μL de suspensión de titanía/alúmina, se irradiaron por 30 minutos y se dejaron en agitación por 24 h.

Con esto se buscó la eliminación de las esporas al haber un mayor contacto entre las esporas y las suspensiones, después de 24 h se tomaron una muestra de cada tubo y se sembró en cajas Petri con PDA, y se dejaron por 15 días.

Los resultados se muestran en la Figura 4.33, donde las cajas están ordenadas de izquierda a derecha por las suspensiones de titanía (Ti), TiAl_3 , TiAl_6 , TiAl_9 , donde se puede observar el crecimiento del hongo.

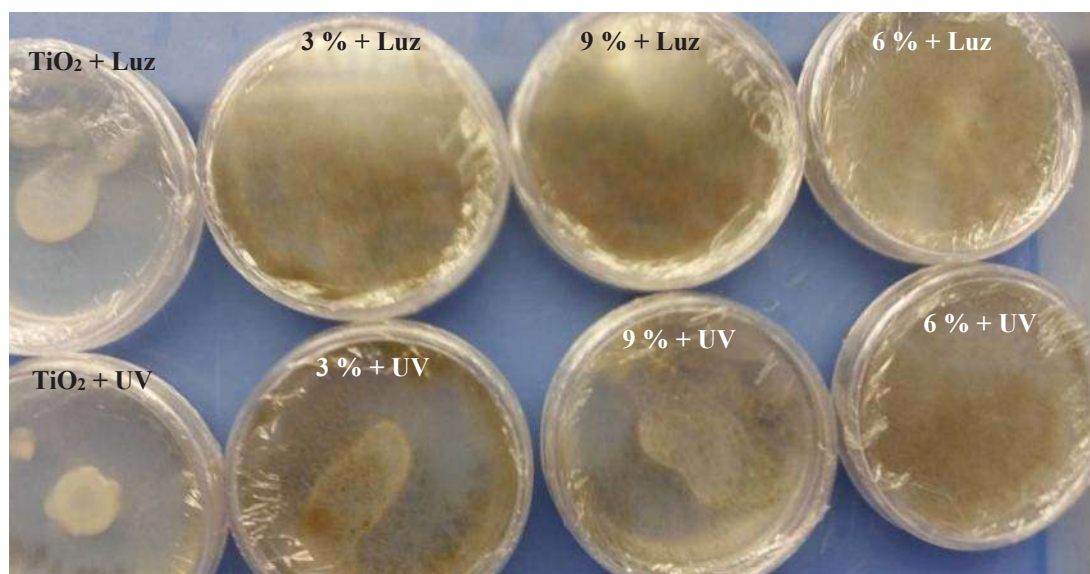


Figura 4. 33 Pruebas de efecto fúngico de suspensiones de titanía/alúmina con esporas.

La suspensión que se tomó para sembrar, al contar las esporas en el microscopio visible se encontró que había 5 esporas por campo, por lo que se justifica que sea poco el hongo presente en las cajas, después de diez días está desarrollado y listo para esporular.

Los resultados muestran que el hongo se desarrolló y creció, comprobado por todos los métodos anteriores, sin embargo la oxidación de las suspensiones de titanía/alúmina no fueron suficiente para romper la pared celular del hongo y tener el efecto deseado en el hongo.

4.3.3 Experimento en plantas.

Las pruebas con las plantas se realizaron dos veces en el invernadero uno se depositó el hongo, después la suspensión, se activó con UV, se expuso a la luz solar, el segundo se depositó la suspensión, se activó, después se infectó, se expuso a luz solar.

Para ayudar al hongo a infectar la planta se realizó una pequeña incisión en tres de las hojas de cada planta y se colocó el hongo sobre la incisión. Recordemos que el hongo crece en condiciones húmedas y clima templado.

Cuando ocurre la infección empezara con una mancha de color marrón ligero a gris, alrededor del área infectada, generalmente aparecen en las orillas de la hoja y pocas veces en la parte central, penetra en los tejidos a través de heridas y se desarrolla durante un cierto tiempo, las lesiones se extienden encontrándose con otras, formando grandes áreas secas y oscuras que luego se quiebran y se caen.[67] Después de unos días si las condiciones son favorables estarán infectadas las plantas.

En los dos experimentos las plantas se expusieron al invernadero, el primer experimento no hubo infección en ninguna de las plantas, el según experimento con una temperatura ambiental de 10 a 34°C que fue lo que marco el clima durante ese periodo, en la Fig. 4.34 muestra los resultados de los experimentos en las plantas.

En los experimentos, se mantuvo con humedad pero sin embargo no hubo infección en las hojas donde se le aplicó la incisión se podía ver con claridad la incisión, como se muestra en la Fig. 4.34 (c) en la primera y tercera planta (círculo rojo) pero no se observó infección, en otras se podía ver la hoja marchita en las orillas (círculo amarillo), lo que cabe resaltar que la presencia de esta enfermedad está íntimamente relacionada con las condiciones medioambientales, así en días lluviosos B. cinerea se presenta de un día para otro, mientras que en días soleados la enfermedad se controla sin la necesidad de fungicidas[68], por lo que se entiende que no haya infectado pues estos días estuvieron muy soleados a una temperatura mayor a 30°C, recordando también que el hongo tiende a invernar hasta que tenga las condiciones ideales para su crecimiento.



Figura 4.34 a) Infección de las plantas de fresas y b) 10 días después de la infección

Por lo que se concluye que no se pudo controlar *in vitro* las condiciones ideales para el crecimiento del hongo y las condiciones para la actividad fotocatalítica, por lo que tomo la decisión de acondicionar la incubadora con luz para ayudar al crecimiento del hongo y promover la fotocatalisis, esto provoco el crecimiento del hongo pero las partículas de las suspensiones de titania/alúmina no tuvieron el efecto oxidante para afectar la pared celular del hongo e inhibir su crecimiento.

En las pruebas de infección de las plantas las condiciones ambientales no ayudaron en el desarrollo de la infección en las plantas, por lo que se obtuvieron resultados negativos en la eliminación del hongo *Botrytis Cinerea* con los sistemas mixtos de titania-alúmina en sus diferentes composiciones.

DISCUSIÓN GENERAL

En esta sección se presentan los resultados del trabajo de investigación relacionada con la síntesis de semiconductores nanoestructurados de titania/alúmina para degradación de patógenos vegetales.

Se realizó la síntesis del sistema de titania para encontrar los parámetros que proporcionaron una mayor área superficial que sirvió de referencia para preparar el sistema mixto de titania/alúmina, seguido por la pruebas fotocatalíticas que consistió en su aplicación como fungicida en la eliminación del hongo *Botrytis Cinerea*. En la síntesis de los materiales se encontró que la muestra que proporcione mayor área superficial, en la fase anatasa, corresponden a la muestra sintetizada con los siguientes parámetros de síntesis son: con 0.75% de tween 20 con respecto al tetrabutoóxido de titanio, 4 h de agitación y 4 min de tratamiento con microondas. Con un tratamiento térmico a 500°C, estas condiciones se utilizaron para la síntesis de los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mesoporosos.

La mezcla de los óxidos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ dio como resultado la obtención de agregados nanoestructurados mesoporosos en fase anatasa, comprobado por la caracterización en MEB, DRX, Raman e Infrarrojo donde se muestran los picos y las bandas característicos de la fase anatasa, así como su composición química.

Mediante las técnicas utilizadas para la caracterización se encontró que:

En DRX se encontró que la fase anatasa se obtuvo con una temperatura de calcinación de 500°C, con un tamaño de grano de 14.77 para titania pura y para las mezclas se redujo el tamaño de cristal, y con el refinamiento rietveld se comprobó que al comparar los parámetros obtenidos con el teórico la estructura de anatasa solo tuvo un ligero desplazamiento en el parámetro c y una ligera contracción con el aumento de la alúmina que no se observó en el difractograma, también a bajos ángulos mostro los picos característicos de un ordenamiento a largo alcance de la estructura porosa, mostrando los mismos picos para las mezclas de titania-alúmina.

Con el método de BET se comprobó la estructura porosa del material por medio de las isotermas de absorción y desorción mostrando la curva IV según la IUPAC que muestra una estructura mesoporosa, también proporcionó el área superficial específica, así como la distribución del diámetro de poro de las mezclas de titania-alúmina.

Con el análisis de Raman las muestras presentaron las bandas características de la fase anatasa, no presentaron ninguna banda característica de alúmina.

Con el espectro Infrarrojo se mostraron las vibraciones características de las bandas de Ti-O y Al-O y se observaron que a medida que aumenta el porcentaje de alúmina una de las aristas va perdiendo su forma, pero la banda de la fase anatasa no se ven alteradas por la presencia de la alúmina.

En las micrografías del microscopio electrónico de barrido, se observaron agregados mesoporosos interconectados, con un tamaño promedio de 250 nm, también se realizó un mapeo y EDS con el cual se comprobó la existencia y distribución de los elementos de Ti, Al, O, también se encontró evidencia de segregación de fases de alúmina, hasta el 9 % en peso de Al₂O₃, por lo que se concluye que por el método de síntesis empleado, se logró que la alúmina entrara en solución sólida en la fase anatasa de la Titania en todas las concentraciones hasta el 9% de Al₂O₃ aquí estudiadas.

Con el espectro UV Vis, las curvas de absorbancia mostraron que la titania tiene una mayor absorción en el rango infrarrojo y conforme se aumentó el dopaje con alúmina se va formando la curva de absorción en el rango de luz visible, también se calculó el *band gap* de las muestras de titania-alúmina con el espectro de absorbancia mediante la fórmula de energía, después graficando la energía contra el coeficiente de absorción y extrapolando la gráfica se comprobó que el dopaje con la alúmina disminuye la brecha de energía de la fase anatasa.

Con Microscopia de transmisión se corroboró que son muestra mesoporosas polimodalmente, también se observaron por alta resolución los canales porosos, también por medio del programa “Gatan” se midieron las distancias interplanares comprobando los parámetros de la fase anatasa.

En las pruebas biológicas que se realizaron *in vitro* no se encontró un equilibrio entre las condiciones ideales para el crecimiento del hongo y las condiciones ideales para que se activaran las partículas de titania/alúmina por lo que al poner en contacto las esporas y micelio con suspensiones, éstas no inhibieron el crecimiento del hongo *B. cinerea*.

Las pruebas en plantas de fresa sin las condiciones ideales, el hongo se inerva y no se desarrolla hasta obtener las condiciones para su desarrollo, para ayudar a la infección se realizaron incisiones a las hojas pero no infectó la planta, no hubo eficiencia fotocatalítica en la degradación del hongo *Botrytis cinerea*.

Se puede observar que las células alrededor de la ascospora es lo que se ha observado desde el tercer día en los matraces, comprobando con esto que el hongo cambio su método de reproducción y se le atribuye a la agitación constante de 100 rpm, ya que esto no se había presentado en el laboratorio anteriormente.

CONCLUSIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones del trabajo de investigación relacionada con la síntesis de semiconductores nanoestructurados de titania/alúmina para degradación de patógenos vegetales.

Se encontró que la síntesis de los materiales que proporcionó mayor área superficial, en la fase anatasa, corresponden a la muestra sintetizada con los siguientes parámetros: 0.75% de tween 20 con respecto al tetrabutóxido de titanio, 4 h de agitación y 4 min de tratamiento con microondas. Con un tratamiento térmico a 500°C, estas condiciones se utilizaron para la síntesis de los óxidos mixtos de TiO₂-Al₂O₃ mesoporosos. Obteniendo agregados nanoestructurados mesoporosos en fase anatasa, comprobado por la caracterización en MEB, DRX, Raman e Infrarrojo donde se muestran los picos y las bandas característicos de la fase anatasa, así como su composición química.

En DRX se obtuvo la fase anatasa, las mezclas redujeron el tamaño de grano, y a bajos ángulos mostro los picos característicos de un ordenamiento a largo alcance de la estructura porosa. Con el método de BET se comprobó la estructura porosa, obteniendo el área superficial específica, y la distribución del diámetro de poro. Mediante análisis por Raman se identificaron las bandas características de la fase anatasa. Con el espectro Infrarrojo se mostraron las vibraciones características de las bandas de Ti-O y Al-O. En las micrografías del MEB, se observaron agregados mesoporosos interconectados, se realizaron mapeos y EDS comprobando la existencia y distribución de los elementos Ti, Al y O.

Fue encontrada segregación de la fase de alúmina hasta el uso de un 9 % en peso. Mediante espectroscopía UV Vis, los espectros mostraron que conforme se aumentó el dopaje con alúmina se forma la curva de absorción en el rango del visible, se calculó el *band gap* de las muestras de titania-alúmina mostrando que con el dopaje, disminuye la banda prohibida de la fase anatasa.

Por medio de MET se corroboró la estructura de la fase, también se determinó por alta resolución.

En las pruebas biológicas que se realizaron *in vitro* el hongo se desarrolló, pero el efecto oxidante de las partículas de titanía/alúmina no fueron suficientemente fuerte como para afectar la pared celular del hongo, por lo que al poner en contacto las esporas y micelio con suspensiones estas no inhibieron el crecimiento del hongo *Botrytis cinerea*.

Las pruebas en plantas de fresa sin las condiciones ideales, el hongo se inerva y no se desarrolla hasta obtener las condiciones para su desarrollo, para ayudar a la infección se realizaron incisiones a las hojas pero no infecto la planta, por lo que no hubo eficiencia fotocatalítica en la degradación del hongo *Botrytis cinerea*.

RECOMENDACIONES

Como el efecto oxidante no fue suficiente para afectar la membrana celular de ese organismo, es necesario diseñar un experimento que se convine con otros factores, para potenciar la destrucción de la membrana celular y ocasionar la muerte de este tipo de patógenos.

TRABAJO A FUTURO.

Analizar las nanopartículas como portadoras de pesticidas en microdosis esperando un efecto potencial del pesticida ayudado por las nanopartículas.

REFERENCIAS

- [1] SMITH W F. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. cuarta Previous editions © 1986, 1990, 1993, and 2004. University of Central Florida. 2006 .
- [2] Lemmi J, Vázquez P S C L, Quiroga D S M. Materiales y materias primas; Nanomateriales. Ciudad Autónoma de Buenos Aires. Capitulo 12. 41. 2011.
- [3] Rodriguez F D D C. Introducción a los nanomateriales. Departamento de Ingeniería. Laboratorio de Tecnología de Materiales. Cuautitlan izcalli. 1-82. 2012.
- [4] INDUSTRIES N. PLANT DISEASES - HISTORY OF PLANT PATHOLOGY, CAUSES OF PLANT DISEASE, BACTERIA, FUNGI, VIRUSES AND VIROIDS. <http://science.jrank.org/pages/5300/Plant-Diseases.html>. [19/11/2015].
- [5] INDUSTRIES N, LICENSORS I. PLANT DISEASES - CAUSES OF PLANT DISEASE. <http://science.jrank.org/pages/5292/Plant-Diseases-Causes-plant-disease.html>. [19/11/2015].
- [6] S. E, J. G, L. A, A.M. L, J. B, M.P. O. Aplicación de nano-fotocatálisis con TiO₂ como tratamiento final de agua de salida de depuradora. Aguasresiduales.info. 23, 2015.
- [7] JOSE MAIZ. Tendencias de los semiconductores en la era de la nanotecnología. CICNetwoerk Ciencia y Tecnología. 1, 72, 2007.
- [8] GUADALUPE M, LUIS R-L J. La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso. Perfiles Latinoamericanos Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal. 29, 161-186, 2007.
- [9] MALOY O C. PLANT DISEASE MANAGEMENT. <http://www.apsnet.org/edcenter/intropp/topics/Pages/PlantDiseaseManagement.aspx>. [19/11/2015].
- [10] Uribe G M, Rodríguez-López J L. La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso. Perfiles Latinoamericanos. Distrito Federal, México. 161-186. 2007.
- [11] LOPEZ J L, LOPEZ J L R. Los Materiales nanoestructurados sus propiedades y aplicaciones en la revolucion científica y tecnologica del siglo XXI. Mexico. 2012.
- [12] WANG D Z L Z. WHAT IS NANOTECHNOLOGY? <http://www.nanoscience.gatech.edu/zwang/research/nano.html>. [17/11/2015].
- [13] KHAN M R, RIZVI T F. Nanotechnology: Scope and Application in Plant Disease Management. Plant pathology journal. 13(3), 214-231, 2002.
- [14] SITE A. CLASIFICACIÓN DE NANOMATERIALS, LOS CUATRO TIPOS PRINCIPALES DE NANOMATERIALS INTENCIONALMENTE PRODUCIDOS. <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1872>. [November 18, 2015].
- [15] CRESPO M A D. Estudio de las propiedades electrocataliticas y cataliticas de materiales nanoestructurados base Ni, Co y Mo. Doctorado. Division de Ingeniería Metalurgica y Materiales Posgrado de Investigacion Instituto Politecnico Nacional. 2005.
- [16] ALBELLA J M, MARTINEZ-DUART J M. Fundamentos de electronica física y microelectronica. Madrid España. Universidad Autonoma de Madrid 2001.
- [17] GODOY A, ROLDÁN A, SAMPEDRO C, TEJADA J A J, ROLDÁN J B, CARCELLER J E, F.GÁMIZ, JIMÉNEZ F, CASSINELLO P C. Nuevas tecnologías en los dispositivos electrónicos. Granada. Dpto. Electrónica y Tecnología de Computadores. 2008.
- [18] GALUSEK D, GHILLANYOVÁ K. Ceramics Science and Technology. Copyright 1 2010 Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2010.
- [19] SOLIS R C. Adsorción de CO en nanoestructura de titania. Ingeniero. Ingeniería Química e industrias extractivas. Instituto Politecnico Nacional. 2008.
- [20] MARTÍNEZ I A P. Preparacion y caracterización de polvos nanoestructurados de TiO₂-Ir y TiO₂-Rh por sol-gel y su evaluación fotocatalitica. Maestria. Posgrado en Tecnología Avanzada. Centro de investigacion en ciencia aplicada y tecnologia avanzada Unidad Queretaro. 2011.

- [21] Ochoa Y, Ortegón Y, Páez J E R. Synthesis of TiO₂, anatase phase by the sol-gel method: study of the effect of the presence of AcacH in the system. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia. Departamento de Física FACNED, Universidad del Cauca. Popayán, Cauca, Colombia. 52. 29-40. 2010.
- [22] SORRELL D A H H C C. Review of the anatase to rutile phase transformation. J Mater Sci (2011). 855-874, 2010.
- [23] REYES M E C L G. Síntesis Sonoquímica de TiO₂ y Estudio de sus propiedades Optoelectrónicas. Doctorado en Ciencias con Especialidad en Metalurgia y Materiales. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Instituto Politécnico Nacional. 2009.
- [24] ASWAD M A. Residual Stress and Fracture in High Temperature Ceramics

Faculty of Engineering and Physical Sciences. The University of Manchester. 2012.

- [25] FLORES L R H. Oxidación en fase húmeda de 2- clorofenol con catalizadores CuO/TiO₂-Al₂O₃ para disminuir clorofenoles en aguas residuales. Ingeniería. Instituto de Ciencias Basicas e Ingeniería. Centro de Investigaciones Químicas. Universidad autonoma del estado de Hidalgo. 2008.
- [26] LEDESMA E B. Síntesis y caracterización de películas de TiO₂ y TiO₂-Al₂O₃ para aplicaciones de autolimpieza. Maestría. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas. Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo. 2010.
- [27] MEJÍA M I, MARÍN J M, CASTRO O M, JURADO E, RIOS L A, RESTREPO G. Incremento de la sensibilidad espectral del TiO₂ mediante modificación química con Fe³⁺ y Al³⁺. Scientia et Technica. 36, 1-6, 2007.
- [28] HERNANDEZ G L. síntesis y caracterización de catalizadores de NiO-MoO₃ soportados en óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃ para la eliminación de compuestos azufrados contenidos en diésel. Licenciatura. Instituto de Ciencias Basicas e Ingeniería, Centro de Investigaciones Químicas. Area Academica de Química. Universidad Autonoma del Estado de Hidalgo. 2006.
- [29] GÓMEZ I K A C. Obtención de nanopartículas de 3c-sic por medio de una síntesis sol-gel asistida por microondas. Maestría. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica división de estudios de posgrado. Universidad Autónoma de Nuevo León. 2010.
- [30] REYES-GARCIA V, LOPEZ-MALO A, SOSA-MORALES M E. Efectos del calentamiento con microondas en alimentos fluidos. Temas selectos de Ingeniería de Alimentos. 4(2), 38-47, 2010.
- [31] WEI H, BAIJUN L, HONGBIN W, CHEN YU I B. Hydrothermal Synthesis of TiO₂-Al₂O₃ Composite Oxide and Catalytic Performance of Its Supported NiMoP for Hydrodesulfurization of FCC Diesel. Chinese Journal of Catalysis. 33(9), 1586–1593, 2012.
- [32] DAS K, CHOUDHURY P, DAS S. Sistema Al-O-Ti. Journal of Phase Equilibria. 23(6), 1-12, 2002.
- [33] ABALL S. Effect of TiO₂ doping on microstructural properties of Al₂O₃-based single crystal ceramics. Journal of Ceramic Processing Research. 12, 21-25, 2011.
- [34] KEAR B H, KALMAN Z, SADANGI R K, SKANDAN G, COLAIZZI J, MAYO W E. Plasma-Sprayed Nanostructured Al₂O₃/TiO₂ Powders and Coatings. Journal of Thermal Spray Technology. 9(4), 483-487, 2000.
- [35] GARCIA-BENJUME M L, ESPITIA-CABRERA I, CONTRERAS-GARCIA M E. Synthesis and characterization of mesoporous nanostructured TiO₂ Al₂O₃ photocatalytic system. The American Ceramic Society. 2009.
- [36] GUGLIELMI M, KICKELBICK G, MARTUCCI A. Sol-Gel Nanocomposites. New York. 2011.
- [37] BRINKCR C J, SCHERCR G W. Sol-gel Science. Boston San Diego New York, London Sydney Tokyo Toronto. United Kingdom Edition published by Academic Press Limited. . 1990.
- [38] Satcher J. Novel Materials from Solgel Chemistry. Lawrence Livermore National Laboratory. the University of California for the U.S. Department of Energy. 24-26. 2005.
- [39] MERINO M D E. Síntesis, caracterización y aplicaciones de materiales periódicos mesoporosos organosilícicos. doctoral. Departamento de Química Orgánica. Universidad de Córdoba. 2011.
- [40] ESPINOZA J D G. Síntesis de Estructuras Mesoporosas de NyTi_{1-x}CexO_{2-y} y su Actividad Focatalítica en la Degradación de Lignina. Maestría. Facultad de Ingeniería Química, Biología, Ingeniería Civil. Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo. 2012.

- [41] MYERS D. Surfactant Science and Technology. 3 era edicion by John Wiley & Sons, Inc. Published by John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey. Canada. 1946.
- [42] SANTAMARÍA C A L. Modelo de Estabilidad de Emulsiones Poliméricas. Magister en Ingeniería Química. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. Universidad Nacional de Colombia. 2011.
- [43] MEYNEN V, COOL P, VANSANT E F. Verified syntheses of mesoporous materials. journal homepage Microporous and Mesoporous Materials. 125 (2009), 170–223, 2009.
- [44] Araiza L C. Técnicas Espectroscópicas para el Análisis de Superficies y películas Delgadas. Universidad Autónoma de México. México. 34. .
- [45] SOTO L S, GARCÍA E R, FRANCO M M. Estudio comparativo de la síntesis y modificación con Fe de materiales mesoporosos MCM-41 y SBA-15, su caracterización y evaluación. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales. 29(1), 19-23, 2016.
- [46] Sing K S W, Everett D H, Haul R a W, Moscou L, Pierotti R A, Rouquerol J, Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. IUPAC National Adhering Organization. 1985. Great Britain. 57. 603-619. 1985.
- [47] ROTHENBERG D G. Catalysis. Republic of Germany. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2008.
- [48] TRAGUA C, ALCALA U D, CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGETICAS M Y T, AGUA I I. Tecnologías de tratamiento de aguas para su reutilizacion. Programa Consolider Tragua. España. 2010.
- [49] BANERJEE S, DIONYSIOUB D D, PILLAI S C. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. journal homepage:. 176(177), 396-428, 2014.
- [50] Blake D M, Maness P-C, Huang Z, Wolfrum E J, Huang J. Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells. Separation and Purification Methods. 28. 1-50. 1999.
- [51] PASPALTSIS I, KOTTA K, LAGOUDAKI R, GRIGORIADIS N, POULIOS I, SKLAVIADIS T. Titanium dioxide photocatalytic inactivation of prions. Journal of General Virology. 87, 3125-3130, 2006.
- [52] HERNÁNDEZ A M. Degradación de azul de metileno y 4- clorofenol por fotocátalisis con luz ultravioleta, utilizando tio2 como catalizador. Licenciatura. Ingenieria Químico. Instituto Tecnológico de Toluca. 2010.
- [53] LENG C W, SOE T A, WUI L W, YEN J L F, KURUP A, LIN L M, LING T A, CHI O B. Efficacy of titanium dioxide compounds in preventing environmental contamination by meticillin resistant Staphylococcus aureus (MRSA). International Journal of Infection Control. 1-8, 2013.
- [54] ZHANG W, HAN X, LI R, LI H. The Effects of Calcination Conditions on the Properties of TiO₂-Al₂O₃ Composite Materials. Nanoscience & Nanotechnology-Asia. 3, 114-119, 2013.
- [55] ZHANG W, LI C, LI R. Sol-gel Preparation of TiO₂-Al₂O₃ Composite Materials to Promote Photocatalytic Activity. Nanoscience & Nanotechnology-Asia. 5, 8-14, 2015.
- [56] ADEL A. ISMAIL I A, M. FAYCAL ATITAR, L. ROBBEN, HOUCINE BOUZID, S.A. AL-SAYARI, D.W. BAHNEMANN,. Photocatalytic degradation of imazapyr using mesoporous Al₂O₃-TiO₂ nanocomposites. journal homepage. 145(2015), 147-153, 2015.
- [57] ROBERTSON J M C, ROBERTSON P K J, B L A L. A comparison of the effectiveness of TiO₂ photocatalysis and UVA photolysis for the destruction of three pathogenic micro-organisms. Journal of Photochemistry and Photobiology. 175(2005), 51–56, 2005.
- [58] ROBERTSON P K J, ROBERTSON J M C, BAHNEMANN D W. Removal of microorganisms and their chemical metabolites from water using semiconductor photocatalysis. Journal of Hazardous Materials. 211-212(2012), 161-171, 2011.
- [59] VENIERIA D, FRAGGEDAKIA A, KOSTADIMAA M, CHATZISYMEONA E, BINASB V, ZACHOPOULOSB A, KIRIAKIDISB G, MANTZAVINOSDA D. Solar light and metal-doped TiO₂ to eliminate water-transmittedbacterial pathogens: Photocatalyst characterization and disinfectionperformance. journal homepage. 154–155(2014), 93–101, 2014.

- [60] VALDEZ D I G. “Síntesis y caracterización de catalizadores para reacciones fotocatalíticas”. Ingeniería Facultad de ciencias químicas. Universidad Veracruzana. 2015.
- [61] ZACARÍAS S M. Inactivación fotocatalítica de microorganismos presentes en el aire, empleando dióxido de titanio soportado y radiación UV Doctorado. Facultad de Ingeniería Química Universidad nacional del Litoral 2013.
- [62] ZHAOA L, YUA Y, SONGA L, RUANA M, HUA X, B A L. Preparation of mesoporous titania film using nonionic triblock copolymer as surfactant template. *Applied Catalysis*. 2003.
- [63] KONDO J N, YAMASHITA T, NAKAJIMA K, LU D, HARAA M, DOMENBC K. Preparation and crystallization characteristics of mesoporous TiO₂ and mixed oxides. *Journal of materials chemistry*. 15, 2035-2040, 2005.
- [64] BAGSHAW S A, PROUZET E, PINNAVAIA T J. Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants. *Science*. 269 (5228), 1242-1244, 1995.
- [65] KIM S-S, PAULY T R, PINNAVAIA T J. Non-ionic surfactant assembly of ordered, very large pore molecular sieve silicas from water soluble silicates. *This journal is The Royal Society of Chemistry* 2000. (2000), 1661–1662, 2000.
- [66] ANGEL M L. BOTRYTIS CINEREA PERS. BASES EPIDEMIOLOGICAS Y CONTROL. [http://www.metroflorcolombia.com/rev/art/BOTRYTIS%20CINEREA%20BASES%20EPIDEMIOLOGICAS%20Y%20CONTROL%20\(BAYER\).pdf](http://www.metroflorcolombia.com/rev/art/BOTRYTIS%20CINEREA%20BASES%20EPIDEMIOLOGICAS%20Y%20CONTROL%20(BAYER).pdf) .
- [67] BECERRA G P J, MORALES M E S, MALO A L. Hongos Fitopatógenos de alta importancia económica: descripción y métodos de control. Departamento de Ingeniería Química Fundación Universidad de las Américas Puebla Sta Catarina Martir. 2010.
- [68] QUIMBIAMBA G O Q. Control de Botrytie y Mildiu vellosa en el cultivo de rosa mediante el uso de *Trichoderma harzianum* Rifai. Ingeniero. Recursos Naturales. Escuela superior politecnica de Chimborazo. 2009.
- [69] GAMV65. FUNG PAGE: LOS HONGOS, MAS QUE CALLAMPAS "NOTAS SOBRE ASPECTOS BÁSICOS, APLICADOS Y BIZARROS DE LOS HONGOS". .
- [70] GUZMAN A M, FERNANDEZ A M, FRANCO Y, BAUTISTA J H, PAEZ J E R. Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 31(121), 529-536, 2007.
- [71] URBANO M A V, MUÑOZ Y H O, FERNÁNDEZ Y O, MOSQUERA P, PÁEZ J E R, AMADO R J C. Nanoparticles of TiO₂, anatase phase, synthesized by chemical methods. *Ingeniería y desarrollo*. 29(2), 186-201, 2011.
- [72] YANG L, GONG M, JIANG X, YIN D, QIN X, ZHAOB B, RUANB W. Investigation on SERS of different phase structure TiO₂ nanoparticles. *J. Raman Spectrosc.* 2015(46), 287–292, 2014.
- [73] KOPPOLU M K. TINY TOOLS. SMALL CODE SNIPPETS FOR ROUTINE CALCULATION IN MATERIALS RESEARCH. <http://mahendrakoppolu.blogspot.mx/>. [2014].
- [74] ENRÍQUEZ J M H, SERRANO L A G, SOARES B H Z, ALAMILLA R G, RESENDIZ B B Z, SÁNCHEZ T D A, HERNANDEZ A C. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂-Anatasa. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*. 21(4), 2008.
- [75] RONG-GUO X, JIAN-XI1 Y, XIAO-YONG L, DAN M, CHAO-JIAN X, DAN1* W. Preparation and Photocatalytic Property of Porous TiO₂ Film with Net-like Framework. *CHEM. RES. CHINESE UNIVERSITIES*. 25(1), 95—97, 2008.
- [76] MENDOZA-ANAYA D, SALAS P, ANGELES-CHÁVEZ C, PÉREZ-HERNÁNDEZA R, CASTAÑO V M. Caracterización microestructural y morfología de TiO₂ para aplicaciones termoluminiscentes. *Revista mexicana de física*. 50(S1), 12-16, 2004.
- [77] ZAleta D S G. Desarrollo de cerámicos nanoestructurados de TiO₂ dopados con Pd y Pt por sol-gel y su evaluación fotocatalítica en la degradación de 4-clorofenol. Maestría. Centro de Investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada, unidad altamira. Instituto Politécnico Nacional. 2009.
- [78] LÓPEZ G P. Efectos de la Adición de Al⁺³ y Si⁺⁴ en la Actividad Catalítica del Ni y Pt Soportados en TiO₂ y en Óxidos Mixtos de TiO₂-Al₂O₃ y TiO₂-SiO₂. Doctor. Departamento de ingeniería de procesos e hidráulica área de ingeniería Química. Universidad Autónoma Metropolitana 2008.

- [79] KO K H, LEE Y C, JUNG Y J. Enhanced efficiency of dye-sensitized TiO₂ solar cells (DSSC) by doping of metal ions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 283(2005), 482–487, 2004.
- [80] SEDNEVA T A, LOKSHIN E P, BELIKOV M L, KNYAZEVA A I. Preparation and Characterization of Mesoporous TiO₂-Al₂O₃ Composites. *Inorganic Materials*. Vol. 49(8), 786–794, 2012.
- [81] BORBON-NUÑES H A, DOMINGUEZ D, MUÑOZ-MUÑOZ F, LOPEZ J, ROMO-HERRERA J, SOTO G, TIZNADO H. Fabrication of hollow TiO₂ nanotubes through atomic layer deposition and MWCNT templates. *Powder Technology*. 308 (2017), 249–257, 2016.
- [82] ADAMCZYK A, DLUGON E. The FTIR studies of gels and thin films of Al₂O₃-TiO₂ and Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ systems. *Spectrochimica Acta Part A*. 89 (2012), 11– 17, 2011.
- [83] BARAJAS-LEDESMA E, GARCÍA-BENJUME M L, ESPITIA-CABRERA I, ORTIZ-GUTIÉRREZ M, ESPINOZA-BELTRÁN F J, MOSTAGHIMI J, CONTRERAS-GARCÍA M E. Determination of the band gap of TiO₂-Al₂O₃ films as a function of processing parameters. *Materials Science and Engineering B*. 174 (2010), 71–73, 2010.

Anexo

Datos estándar para la anatasa TiO₂

Pattern: COD 7206075 Radiation: 1.54060 Quality: Quality Unknown							
Formula O2 Ti		d	2θ	l	h	k	l
Name		3.51720	25.302	999	-1	0	-1
Name (mineral) Anatase		2.43170	36.936	66	-1	0	-3
Name (common)		2.37990	37.770	210	0	0	-4
		2.33290	38.561	65	-1	-1	-2
		1.89250	48.037	271	-2	0	0
		1.70090	53.857	168	-1	0	-5
		1.66660	55.058	162	-2	-1	-1
Lattice: Tetragonal		1.49350	62.098	27	-2	-1	-3
S.G.: I 41/a m d (141)		1.48130	62.667	130	-2	0	-4
		1.36480	68.722	49	-1	-1	-6
		1.33820	70.287	60	-2	-2	0
		1.27980	74.011	4	-1	0	-7
		1.26500	75.025	89	-2	-1	-5
		1.25070	76.034	23	-3	0	-1
		1.18990	80.687	4	0	0	-8
		1.17240	82.147	6	-3	0	-3
		1.16640	82.662	45	-2	-2	-4
		1.16080	83.149	15	-3	-1	-2
		1.06020	93.198	5	-2	-1	-7
Temperature of data collection: 298.00 K:		1.05170	94.182	21	-3	0	-5
		1.04340	95.167	24	-3	-2	-1
		1.01870	98.254	17	-1	0	-9
		1.00740	99.750	10	-2	0	-8

