



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**MATERIALES MESOPOROSOS DE TiO_2 Y SiO_2
SINTETIZADOS VIA EISA PARA APLICACIONES
FOTOCATALITICAS**

TESIS

Para obtener el título de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

PRESENTA

Ramón González Bravo

ASESOR

Dr. Jaime Espino Valencia

Morelia, Michoacán, Abril 2013



Asunto: Aprobación de Impresión de Tesis

Oficio número 214/2013.

M.C. Roberto Chávez Pérez
Jefe del Departamento de Titulación de la
U.M.S.N.H.
Presente.-

Por este medio nos dirigimos a usted de la manera más atenta para notificarle que después de haberle dado seguimiento al desarrollo de la tesis: **"MATERIALES MESOPOROSOS DE TiO_2 Y SiO_2 SINTETIZADOS VIA EISA PARA APLICACIONES FOTÓCATALÍTICAS"** después de haber revisado el manuscrito que presentó el alumno **Ramón González Bravo**, concluimos que cumple con los requisitos académicos y con lo establecido en el Reglamento General de Estudios de Posgrado para el desarrollo de tesis.

Por lo anterior este Comité Tutorial da el aval para su impresión final.


Atentamente.
Morelia, Michoacán a 08 Marzo de 2013.


Presidente: Dr. Jaime Espino Valencia 04001940

Vocales:


Dra. Reyna Natividad Rangel 0900366
(Coasesora)


Dr. Javier Lara Romero 02000245


Dr. José Luis Rico Cerda 94000409


Dr. Manuel Arroyo Albiter 11001151



DEPARTAMENTO DE POSGRADO

ÍNDICE

			Página. (Final)
Resumen			I
Lista de figuras			III
Lista de tablas			VII
Definición de términos			VIII
Nomenclatura			X
Dedicatoria			XI
Agradecimientos			XII
Capítulo	1	Introducción	1
	1.1	Generalidades	1
	1.2	Objetivo General	2
		1.2.1 Objetivos Específicos	2
	1.3	Justificación de la investigación	3
	1.4	Hipótesis	5
Capítulo	2	Marco Teórico	6
	2.1	Catalizadores soportados.	6
		2.1.1 Fotocatalizadores	6
		2.1.2 Excitación de un semiconductor	8
		2.1.3 Teoría de bandas	9
	2.2	Características del óxido de silicio	10
	2.3	Características de la α -alúmina	11
	2.4	Características de la fase activa de óxido de titanio	13
	2.5	Materiales Mesoestructurados	15
		2.5.1 El precursor	15
		2.5.2 La especie orgánica	15
	2.6	Método EISA para la preparación de materiales mesoestructurados	18

	2.7	Descripción del fenómeno de fotocatalisis	21
	2.7.1	El Dióxido de titanio como catalizador	23
	2.8	Características del 4-clorofenol	25
	2.8.1	Efecto del pH en la degradación de los clorofenoles	26
	2.8.2	Efecto de la cantidad de catalizador en la degradación de los clorofenoles	26
	2.8.3	Efecto de la concentración inicial del contaminante	26
	2.8.4	Efecto de la temperatura	27
	2.8.5	Efecto de la concentración de oxígeno en la degradación de los clorofenoles	27
	2.8.6	Rendimientos en la Remoción del 4-clorofenol	28
Capítulo	3.	Metodología	29
	3.1	Síntesis de los monolitos de SiO ₂	30
	3.1.1	Secado de monolitos de SiO ₂	30
	3.1.2	Tratamiento térmico de monolitos de SiO ₂	31
	3.2	Síntesis de la solución de TiO ₂ mediante el método EISA	31
	3.2.1	Inmersión de los monolitos de SiO ₂ y Al ₂ O ₃ en la solución de TiO ₂	32
	3.3	Caracterización	35
	3.4	Reacción de la fotodegradación del 4-clorofenol	35
	3.5	Demanda Química de Oxígeno (DQO)	37
Capítulo	4	Resultados y discusión	39
	4.1	Obtención del soporte mesoporoso de SiO ₂ vía EISA	39
	4.1.1	Formación del monolito mediante el método EISA	39
	4.1.2	Efecto de la concentración del surfactante sobre el monolito de SiO ₂	41
	4.1.3	Efecto de la temperatura de calcinación sobre los monolitos mesoporosos de SiO ₂ .	44
	4.2	Inmersión de los monolitos de SiO ₂ y de Al ₂ O ₃	46

		en la solución de TiO ₂ vía EISA	
	4.3	Difracción de rayos X	49
	4.4	Microscopía electrónica de transmisión	51
	4.5	Microscopía electrónica de barrido	52
	4.6	Espectroscopia foto-electrónica de rayos X	58
	4.7	Degradación fotocatalítica del 4-clorofenol	60
Capítulo	5	Conclusiones	69
Capítulo	6	Referencias	71
		Anexo 1	79
		Anexo 2	87
		Anexo 3	89
		Anexo 4	95
		Anexo 5	97

RESUMEN

Materiales mesoporosos de TiO₂ soportados en SiO₂ sintetizados vía EISA aplicados en la degradación de 4-clorofenol

Presenta: Ramón González Bravo

Asesor: Jaime Espino Valencia

Coasesora: Reyna Natividad Rangel

En el presente trabajo de investigación se presenta la síntesis de soportes monolíticos SiO₂ con estructura mesoporosa obtenidos por el método EISA (Evaporation Induced Self Assembly, por sus siglas en inglés). Este método permite obtener estructuras con buenas propiedades mecánicas controlando la velocidad de secado, además del control sobre el tamaño de poro y el área superficial. La síntesis se realizó utilizando el tetra-etil-ortosilicato (TEOS) como precursor del monolito de SiO₂ que fungirá como soporte y como agentes directores de la estructura se utilizaron cuatro diferentes surfactantes. Para la fase de TiO₂ se usó como precursor el butóxido de titanio IV y se sintetizó mediante el método EISA utilizando el CTAB como surfactante variando el número de ciclos y el tiempo de inmersión.

Para la síntesis del soporte (monolitos de SiO₂), se estudiaron variables tales como: el tipo de surfactante, la relación molar precursor/surfactante, la temperatura de tratamiento térmico y finalmente el aspecto de la estructura obtenida. Los soportes de SiO₂ se caracterizaron mediante las técnicas fisisorción de N₂ y microscopía electrónica de transmisión. El TiO₂ se fijó sobre los monolitos de SiO₂ por inmersión, después se caracterizaron por fisisorción de N₂, Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido para comprobar la presencia de titania sobre la superficie del monolito de SiO₂. Además se utilizó un soporte reticulado de α-Al₂O₃ adquirido por importación, con la finalidad de comparar la actividad fotocatalítica frente al soporte sintetizado de SiO₂, a este soporte se le incorporó la fase de TiO₂ utilizando las mismas condiciones de inmersión.

La actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos fue probada en la degradación del 4-clorofenol, el cual se llevó a cabo en un fotoreactor equipado con una

malla de acero inoxidable para sostener el catalizador soportado y flujo de oxígeno, el proceso de la reacción se verificó con un espectrofotómetro UV/vis.

Los resultados obtenidos muestran que al utilizar el CTAB como surfactante se obtienen las mejores propiedades para el monolito de SiO_2 , sin embargo al evaluar la actividad fotocatalítica los monolitos reticulados de $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentan una degradación del 4-clorofenol entre el 70%-98%, mientras los monolitos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ logran una degradación entre 38%-86%, finalmente el análisis de DQO para el catalizador de $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (34 mg/L) y el catalizador de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (36 mg/L) demuestran la mineralización del 4-clorofenol.

Lista de figuras

Figura 1.1. Columna de burbujeo piloto.

Figura 2.1. Representación esquemática de un material conductor, un aislante y un semiconductor.

Figura 2.2. Representación esquemática de la fotoexcitación de un semiconductor.

Figura 2.3. Niveles de energía de varios semiconductores en electrolitos acuosos a pH=1.

Figura 2.4. Ligaduras de tetraedros de SiO_2 .

Figura 2.5. Diagrama de fases SiO_2 .

Figura 2.6. Soportes de α -alúmina reticulada.

Figura 2.7. Estructura química de la α -alúmina.

Figura 2.8. Estructura del rutilo a) celda unitaria de cristalización que presenta el rutilo, b) disposición electrónica de los átomos de titanio y oxígeno.

Figura 2.9. Estructura de la anatasa a) celda unitaria de cristalización que presenta la anatasa, b) disposición electrónica de los átomos de titanio y oxígeno.

Figura 2.10. Rutas generales de auto-ensamblaje para la formación de materiales mesoestructurados. Rutas 1-3 representan caminos directos. Las rutas 4-5 caminos mediados.

Figura 2.11. Diagrama de la banda de energía de una partícula esférica de dióxido de titanio.

Figura 2.12. Estructura química del 4-clorofenol.

Figura 3.1. Tratamiento térmico para las muestras sintetizadas de SiO_2 .

Figura 3.2. Sistema de inmersión para los monolitos de SiO_2 y Al_2O_3 .

Figura 3.3. Tratamiento térmico para los monolitos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ y Al_2O_3 después de la inmersión.

Figura 3.4. Reactor Fotocatalítico.

Figura 3.5. Sistema para fijar el catalizador.

Figura 3.6. Sistema de reacción a) Arreglo del catalizador soportado en la malla de acero inoxidable, b) Arreglo general del sistema de reacción.

Figura 3.7. Espectrofotómetro UV/vis HACH DR-5000.

Figura 4.1. Materiales sintetizados vía EISA (a) T-20 (b) P-127.

-
- Figura 4.2.** Materiales sintetizados vía EISA (a) TMAB (b) CTAB.
- Figura 4.3.** Efecto del surfactante sobre el área superficial.
- Figura 4.4.** Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para las muestras sintetizadas con CTAB a relación precursor/surfactante de 5.3.
- Figura 4.5.** Tratamiento térmico de los monolitos de SiO₂ a 400°C
- Figura 4.6.** Tratamiento térmico de los monolitos de SiO₂ a 500°C.
- Figura 4.7.** Isotherma de adsorción-desorción y distribución del tamaño de poro para la muestra RCT2 (TiO₂/SiO₂)
- Figura 4.8.** Patrones de difracción de rayos X para las muestras: Soporte (SiO₂), Anatasa (TiO₂), Monolito (TiO₂/SiO₂).
- Figura 4.9.** Patrón de difracción de rayos X para el TiO₂ (Degussa P-25).
- Figura 4.10.** Imagen MET del soporte de SiO₂.
- Figura 4.11.** Imagen MET de alta resolución del TiO₂ fase anatasa.
- Figura 4.12.** Micrografía de barrido para la muestra RCT3 (4c/0.5h). Análisis por zona.
- Figura 4.13.** Micrografía de barrido para la muestra RCT3 (4c/0.5h). Análisis puntual para la fase de SiO₂.
- Figura 4.14.** Micrografía de barrido para la muestra RCT3 (4c/0.5h). Análisis puntual para la fase de TiO₂.
- Figura 4.15.** Micrografía de barrido para la muestra RCT4 (4c/1h). Análisis por zona.
- Figura 4.16.** Micrografía de barrido para la muestra RCT4 (4c/1h). Análisis puntual para la fase de TiO₂.
- Figura 4.17.** Micrografía de barrido para la muestra RCT1 (3c/0.5h). Análisis por zona.
- Figura 4.18.** Micrografía de barrido para la muestra RCT1 (3c/0.5h). Análisis puntual para la fase de SiO₂.
- Figura 4.19.** Micrografía de barrido para la muestra RCT1 (3c/0.5h). Análisis puntual para la fase de TiO₂.
- Figura 4.20.** Micrografía de barrido para la muestra RCT2 (3c/1h). Análisis por zona.
- Figura 4.21.** Espectros XPS de los monolitos de TiO₂/SiO₂.
- Figura 4.22.** Espectros XPS de alta resolución para la muestra RCT4.
- Figura 4.23.** Perfil de degradación del 4-clorofenol en función del tiempo a 100ppm.
- Figura 4.24.** Perfil de degradación del 4-clorofenol en función del tiempo a 50ppm.
-

Figura 4.25. Perfil de degradación del 4-clorofenol en función del tiempo a 30ppm.

Figura 4.26. Efecto de los ciclos de inmersión en la degradación del 4-clorofenol para los monolitos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. 30ppm.

Figura 4.27. Efecto de los ciclos de inmersión en la degradación del 4-clorofenol para los monolitos reticulados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 30ppm.

Figura 4.28. Espectro UV/vis de la fotodegradación del 4-clorofenol a 30ppm.

Figura A2.1. Mecanismo de foto degradación del 4-clorofenol.

Figura A3-1. Regresión lineal por el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood para la muestra TiO_2 EISA.

Figura A3-2. Regresión lineal por el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood para la muestra Degussa P-25.

Figura A3-3. Regresión lineal por el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood para la muestra RCT1.

Figura A3-4. Regresión lineal por el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood para la muestra RCT2.

Figura A3-5. Regresión lineal por el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood para la muestra RCT3.

Figura A3-6. Regresión lineal por el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood para la muestra RCT4.

Figura A3-7. Regresión lineal por el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood para la muestra RAL1.

Figura A3-8. Regresión lineal por el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood para la muestra RAL2.

Figura A3-9. Regresión lineal por el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood para la muestra RAL3.

Figura A3-10. Regresión lineal por el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood para la muestra RAL4.

Figura A4-1. Espectro UV/vis para la curva de calibración del 4-clorofenol.

Figura A4-2. Curva de calibración del 4-clorofenol en solución acuosa.

-
- Figura A5-1.** Características de la difracción de rayos X.
- Figura A5-2.** Difractómetro de Rayos X BDiffraker D8 advance LinxEye.
- Figura A5-3.** Isotermas de adsorción física.
- Figura A5-4.** Equipo Autosorb-1, de Quantachrome.
- Figura A5-5.** Lazos de histéresis de diferentes sistemas.
- Figura A5-6.** Tipos de señales emitidos por la muestra en SEM tras su interacción con el haz de electrones.
- Figura A5-7.** Microscopio Electrónico de Barrido Jeol JSM-6510IV
- Figura A5-8.** Microscopio electrónico de transmisión JEOL-2100.
- Figura A5-9.** Equipo de Espectroscopía foto-electrónica de Rayos X, JEOL JPS-9200.
- Figura A5-10.** Niveles energéticos para una sustancia X.
- Figura A5-11.** Espectro de absorción característico de una muestra en espectrometría UV-vis.
- Figura A5-12.** Espectro de absorción característico de una muestra en espectrometría UV-vis.

Lista de tablas

- Tabla 2.1.** Relación de valor HLB y dispersión acuosa.
- Tabla 2.2.** Valores HLB para los surfactantes catiónicos y no iónicos.
- Tabla 3.1.** Diseño factorial 2^2 para la síntesis del TiO_2 sobre el soporte de SiO_2 .
- Tabla 3.2.** Diseño factorial 2^2 para la síntesis del TiO_2 sobre el soporte de Al_2O_3 .
- Tabla 4.1.** Efecto del surfactante sobre el tamaño de poro para la relación precursor/surfactante 3.5.
- Tabla 4.2.** Efecto del surfactante sobre el tamaño de poro para la relación precursor/surfactante 5.3.
- Tabla 4.3.** Diseño experimental 2^2 factorial para la inmersión de los monolitos de SiO_2 , donde Número de ciclos es el factor A y Tiempo de inmersión es el factor B.
- Tabla 4.4.** Porcentaje de peso ganado para los monolitos SiO_2 en solución de TiO_2 .
- Tabla 4.5.** Tamaño de poro promedio y área superficial para las muestras sometidas a inmersión ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$).
- Tabla 4.6.** Tratamientos de inmersión para los monolitos de Al_2O_3 .
- Tabla 4.7.** Porcentaje de peso ganado para los monolitos de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.
- Tabla 4.8.** Datos cinéticos de la reacción fotocatalítica para el 4-clorofenol.
- Tabla 4.9.** Demanda química de oxígeno de las soluciones finales.
- Tabla A1-1.** Área superficial específica de los monolitos de SiO_2 .
- Tabla A1-2.** Tabla de totales obtenida de la tabla A1-1.
- Tabla A1-3.** Análisis de varianza para los datos de la tabla A1-2.
- Tabla A1-4.** Tamaño promedio de poro para los de los monolitos de SiO_2 .
- Tabla A1-5.** Tabla de totales obtenida de la tabla A1-4.
- Tabla A1-6.** Análisis de varianza para los datos de la tabla A1-6.
- Tabla A1-7.** Porcentaje de peso ganado de TiO_2 sobre los monolitos de SiO_2 .
- Tabla A1-8.** Tabla de totales obtenida de la tabla A1-7.
- Tabla A1-9.** Análisis de varianza para los datos de la tabla A1-8.
- Tabla A1-10.** Porcentaje de peso ganado de TiO_2 sobre los monolitos de Al_2O_3 .
- Tabla A1-11.** Tabla de totales obtenida de la tabla A1-10.
- Tabla A1-12.** Análisis de varianza para los datos de la tabla A1-11.
- Tabla A4-1.** Soluciones acuosas de 4-clorofenol.

Definición de términos

Adsorbato. Sustancia que ocupa sitios libres sobre una superficie.

Analito. Especie química que puede ser identificado y cuantificado, es decir, determinar su cantidad y concentración en un proceso de medición química, constituye un tipo particular de mensurando en la metrología química.

Anatasa. Es una de las cinco formas minerales del óxido de titanio (TiO_2). El término anatasa procede del griego anatisis ("extensión"), en alusión a la longitud de las caras piramidales, más largas en relación a sus bases que las de otros minerales tetragonales.

Autoensamblaje. Organización espontánea de los materiales sin influencia externa, principalmente mediante enlace de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, y fuerzas electrostáticas.

Calcogenuro. Son los compuestos binarios de los elementos del grupo 16 de la tabla periódica en estado de oxidación -2.

Ciclo. Ciclo de tratamiento que involucra una etapa de inmersión, secado y calcinado, dentro de la síntesis de los materiales.

Compuestos oligoméricos. Molécula que consiste en un número finito de monómeros.

Concentración crítica micelar (CMC). Concentración del surfactante por encima de la cual se forman espontáneamente las micelas.

Copolímero. Es una macromolécula compuesta por dos o más monómeros o unidades repetitivas distintas.

DBO. La demanda biológica de oxígeno, es un parámetro que mide la cantidad de materia susceptible de ser consumida u oxidada por medios biológicos que contiene una muestra líquida, disuelta o en suspensión.

DQO. La demanda química de oxígeno, es un parámetro que mide la cantidad de sustancias susceptibles de ser oxidadas por medios químicos que hay disueltas o en suspensión en una muestra líquida.

Energía GAP. Es la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción. Está presente en aislantes y semiconductores.

Fotólisis. Ruptura de enlaces químicos por causa de energía radiante. Se llama fotólisis o fotolisis a la disociación de moléculas orgánicas complejas por efecto de la luz.

Hidrólisis. Reacción química mediante la cual resultan dos nuevos compuestos a partir de una sustancia compleja mediante la adición de agua y su posterior descomposición.

Inmersión. Proceso dentro del cual un sólido es introducido dentro una solución por un espacio de tiempo determinado.

Micela. Conglomerado de moléculas que constituye una de las fases de los coloides.

Molécula anfifílica. Moléculas que poseen un extremo hidrofílico o sea que es soluble en agua y otro hidrófobo o sea que rechaza el agua.

Monolito. Se puede llamar monolito a un material (mineral) compuesto de un solo elemento.

pH. (Potencial de hidrógeno) es una medida de la acidez o alcalinidad de una solución.

Potencial redox. El potencial redox es una medida de la actividad de los electrones.

Punto Isoeléctrico. Es el pH al que una sustancia anfótera tiene carga neta cero.

Rutilo. Es una fase del óxido de titanio (TiO_2), que cristaliza de forma tetragonal distorsionada.

Semiconductor. Un semiconductor es un elemento material cuya conductividad eléctrica puede considerarse situada entre las de un aislante y la de un conductor.

Sol. Suspensión o dispersión coloidal de partículas.

Surfactante. Los surfactantes son compuestos orgánicos de carácter anfifílicos capaces de formar micelas en solución acuosa.

Sustancia anfótera. Es aquella que puede reaccionar como ácido o base.

Temperatura de transición vítrea. Es la temperatura a la que un polímero fundido, sometido a enfriamiento, se convierte en un sólido vidrioso.

UV. Luz Ultra Violeta comprendida en el rango del espectro de luz entre 200-400 nm.

Xerogel. Sólido formado desde un gel por secado con contracción sin obstáculos.

Nomenclatura

UV. Luz Ultravioleta comprendida entre 200-400nm.

TiO₂. Dióxido de Titanio.

SiO₂. Dióxido de Silicio.

Al₂O₃. Óxido de Aluminio (Alumina)

H₂. Hidrógeno Molecular.

O₂. Oxígeno Molecular.

H₂O. Agua.

CO₂. Dióxido de Carbono.

EDTA. Ácido Etilendiamino Tetraacético.

BET. Brunauer, Emmett y Teller.

BJH. Barrett, Joyner y Halenda.

EBSD. Difracción de Electrones Retrodispersados (Electron Backscatter Diffraction).

EDS. Espectroscopia por Dispersión de Energía (Energy Dispersive Spectroscopy).

MEB. Microscopía electrónica de barrido.

MET. Microscopía Electrónica de Transmisión.

TEOS. Tetraetilortosilicato.

XPS. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X.

DRX. Difracción de rayos X.

λ. Longitud de onda.

DEDICATORIA

A Dios

Por haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud para lograr mis objetivos

A mi madre Rosalinda

Por haberme apoyado en todo momento, por sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien

A mi padre Ramón

Por los ejemplos de trabajo, perseverancia y constancia que lo caracterizan y que me ha enseñado siempre, por el valor mostrado para salir adelante

A mis hermanas Mary, Claudia y Gaby

Por estar conmigo y apoyarme siempre, las quiero mucho

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en especial a los profesores de la Facultad de Ingeniería Química por su tiempo compartido y por impulsar el desarrollo de mi formación profesional

A mi tutor el Dr. Jaime Espino Valencia por su persistente guía, su gran apoyo y motivación para la culminación de mis estudios y para la elaboración de esta tesis.

Un agradecimiento especial a la Dra. Reyna Natividad Rangel por sus constantes aportes en la finalización de este trabajo.

Al Dr. José Luis Rico Cerda por sus consejos y por brindarme el espacio y equipo requerido para la llevar a cabo la parte experimental de este trabajo.

A los miembros de la mesa el Dr. Javier Lara Romero y el Dr. Manuel Arroyo Albiter por sus observaciones y comentarios positivos hacia el trabajo, así como el apoyo brindado y la disposición en la realización de este trabajo.

A la Dra. Maritza Elizabeth Cervantes Gaxiola por su tiempo y disposición durante el desarrollo de este proyecto.

Al Equipo de trabajo del CIQS, Dra. Rosa María Gómez Espinosa, Dra. Dora Alicia Solís Casados, Dr. Iván García Orozco, Dr. Alfredo Rafael Vilchis Néstor, Dra. Gabriela Roa Morales por su gran apoyo en la caracterización y culminación de este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico brindado a través del programa de becas.

Al Centro de Investigación en Química Sustentable UAMEX-UNAM por el apoyo otorgado durante mi estancia de investigación en la Ciudad de Toluca, Edo. de México.

A mis amigos Angie, Magda, Marichuy, Teo, Almita, Ivonne, Ana, Marce, Isa, Letty, Abimael, Bruno, Ramón, Martín, Manuel, Oscar, Omhar, y Freddy por su compañía, tiempo, apoyo, consejos y sobre todo su gran y valiosa amistad.

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de fotones de luz, visible o UV por un sólido, que normalmente es un semiconductor, con energía suficiente, igual o superior a la energía del gap del semiconductor. Las reacciones de oxidación o reducción se presentan en la superficie del sólido excitado o en la región interfacial entre el sólido excitado y la solución, sin que el catalizador (el sólido) sufra cambios químicos. En esta interface existe una densidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. La interface semiconductor-solución acuosa tiene como rasgo distintivo que la redistribución de carga se extiende significativamente tanto del lado de la solución como del lado del semiconductor.

Desde el descubrimiento del efecto de la fotosensibilización del electrodo de TiO_2 en la electrólisis del agua en H_2 y O_2 por parte de Honda y de Fujishima en 1972 [1], la fotocatalisis utilizando el TiO_2 ha recibido mucha atención y ha sido ampliamente estudiada, con el objetivo final de conversión de la energía solar en energía química útil. La utilización eficaz de la energía solar limpia, segura y abundante conducirá a soluciones prometedoras, no sólo para los problemas energéticos debido al agotamiento de las fuentes de energía natural, sino también para los numerosos problemas causados por la contaminación del medio ambiente. El TiO_2 ha sido usado como fotocatalizador debido a su estabilidad química, a la no toxicidad y por ser un material fotocatalítico de alta reactividad en la eliminación de contaminantes en el aire y del agua. El TiO_2 tiene el potencial para oxidar una amplia gama de compuestos orgánicos complejos formados por cloruro de zinc o aminas y convertirlos en compuestos menos dañinos como el CO_2 y H_2O por irradiación con los rayos de luz UV [2]. Sin embargo el uso del TiO_2 en polvo impide la implementación de estos sistemas a nivel industrial, la modificación de las propiedades morfológicas de materiales como el

SiO₂ para que se pueda desempeñar como un soporte para el TiO₂, representa una alternativa para eliminar las etapas de separación del catalizador posteriores a la fotodegradación en solución acuosa.

1.2 Objetivo General

Obtener catalizadores de TiO₂ soportados en SiO₂ mediante el método EISA estudiando los parámetros necesarios para obtener un tamaño de poro adecuado en la estructura de SiO₂ para fijar el TiO₂ y su posterior aplicación en la degradación del 4-clorofenol.

1.2.1 Objetivos Específicos

- Obtener el soporte mesoporoso de SiO₂ con un tamaño de poro en el intervalo de 2nm-50nm modificando el tipo y concentración del templante, así como el tiempo de secado y el tratamiento térmico mediante el método EISA.
- Evaluar las características del soporte de SiO₂ como: porosidad, tamaño de poro, área superficial y morfología del poro.
- Fijar la fase de TiO₂ sobre la estructura mesoporosa de SiO₂ y en la estructura de un soporte comercial (α -alúmina Al₂O₃), mediante el método EISA por inmersión controlando el tiempo y el número de ciclos de inmersión.
- Evaluar la estructura y propiedades de los materiales TiO₂/SiO₂ mediante las técnicas: BET, DRX, RAMAN, XPS, MEB, Adsorción-Desorción de N₂, BJH.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales TiO₂/SiO₂ y el soporte comercial (TiO₂/Al₂O₃) en la reacción de foto-degradación del 4-clorofenol.

1.3 Justificación de la Investigación

Por diversas razones, el proceso de tratamiento y purificación de aguas mediante fotocátalisis heterogénea con dióxido de titanio como catalizador es hoy por hoy, una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional. Por un lado, la fotocátalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes, además la posibilidad del uso de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental al proceso, constituyendo este un claro ejemplo de tecnología sostenible [3]. La descontaminación solar de aguas residuales con colorantes utilizados en la industria textil por medio de fotosensibilizadores, evitará que a los recursos hídricos lleguen compuestos orgánicos de difícil degradación, muchos de ellos tóxicos, como es el caso de algunos compuestos fenólicos. Esto permitirá que las plantas de potabilización capten aguas de más fácil tratamiento, y la fauna y flora acuáticas corran menos peligro de extinción. Este tratamiento es una tecnología limpia porque se usan fotosensibilizadores no contaminantes y no se originan subproductos tóxicos ni lodos, ya que los compuestos orgánicos se mineralizan [4].

Debido a la alta toxicidad para los organismos vivos, bio-acumulación, una emisión fuerte de olor y difícil degradación, los compuestos aromáticos clorados constituyen una importante fuente de contaminantes del agua y aire. Los clorofenoles son ampliamente usados en la industria y en la vida diaria. Estos materiales son un peligro para el ambiente, ya que pueden producir mutaciones en las personas y son cancerígenos. Este tipo de contaminantes son producidos por un gran número de industrias tales como: la industria de pesticidas, pinturas, solventes, productos farmacéuticos, industria siderúrgica y en la industria papelera [5] por mencionar algunas.

Debido a su estabilidad y solubilidad en agua, los clorofenoles están presentes en las aguas residuales de las industrias. Sin embargo, los compuestos que se forman durante el tratamiento de los compuestos aromáticos clorados son altamente tóxicos

como las dibenzo-p-dioxinas y los dibenzofuranos policlorados [6], por tanto, en los últimos años se ha utilizado la fotocatalisis heterogénea para tratar estas sustancias, con el fin de eliminar dichos contaminantes. Es así que el 4-clorofenol ha sido catalogado como una molécula modelo.

Los estudios de degradación en los últimos años se han enfocado a catalizadores en polvo, esta tecnología requiere de métodos de centrifugación al final del proceso, es por ello que al utilizar materiales soportados, se eliminan estas etapas y además puede ser aplicada a sistemas donde se puedan tratar volúmenes más grandes de aguas contaminadas como lo son las columnas de burbujeo (ver figura 1.1).



Figura 1.1. Columna de burbujeo piloto.

1.4 Hipótesis

La fotodegradación de compuestos orgánicos tóxicos en aguas contaminadas es un tema de gran interés, actualmente el estudio de degradación de estos compuestos se realiza con materiales comerciales en polvo como el Degussa P25. Sin embargo estos catalizadores son difíciles de recuperar y presentan problemas en la degradación asociados al tamaño de partícula, área superficial y tamaño de poro. Es así que en este proyecto de investigación es posible obtener soportes catalíticos de SiO_2 con tamaños de poro mayores a 2 nanómetros (nm) modificando variables del sistema como tipo y concentración del surfactante, el tiempo de secado y tratamiento térmico mediante el método EISA. De tal manera que al fijar la Titania mesoestructurada sobre las paredes del soporte aumente la degradación de moléculas de mayor tamaño y evite los bloqueos en los poros. De aquí que los catalizadores sintetizados presenten mejores propiedades morfológicas y texturales para que puedan ser aplicadas a sistemas donde se eliminen los procesos de recuperación del catalizador después de la reacción de fotodegradación.

CAPITULO 2

MARCO TEORICO

2.1 Catalizadores soportados

Un catalizador es una sustancia que afecta la velocidad de una reacción, pero sale del proceso sin sufrir cambios. Un catalizador por lo general afecta la reacción promoviendo un camino (mecanismo de reacción) molecular diferente para la reacción. Además un catalizador modifica sólo la velocidad de una reacción, no afecta el equilibrio [7].

Los catalizadores soportados están formados por una fase activa y un soporte, la fase activa es la que hace el papel del catalizador. Generalmente el soporte es inactivo a la reacción y debe tener un área específica grande que permita la dispersión de la fase activa a través del sistema de poros del soporte, dando como resultado una gran superficie del metal activo [8].

La selección del soporte depende en gran parte de la aplicación requerida. Soportes con pequeñas áreas son útiles cuando los metales son extremadamente activos, soportes con áreas grandes nos proporcionan condiciones de actividad y estabilidad máxima. La actividad catalítica de los óxidos semiconductores depende de los defectos de la estructura los cuales pueden generar por adición de iones. El método de preparación de estos materiales debe de considerar el reducir al mínimo las impurezas y depositar el metal sobre la superficie del soporte sin formar cúmulos [9].

2.1.1 Fotocatalizadores

Los fotocatalizadores son materiales generalmente semiconductores, los semiconductores tienen una región de vacío electrónico llamada banda prohibida (*band gap*), muy estrecha, del orden de 1 eV. Esta región se extiende desde la parte superior de la banda de valencia a la parte inferior de la banda de conducción, cuando existe una excitación con una fuente de fotones, se produce *un salto de uno de los electrones*

de la banda de valencia a la banda de conducción generando un fenómeno denominado par **hueco-electrón**. Este proceso característico de los semiconductores es el fundamento de la fotocatalisis heterogénea de compuestos orgánicos e inorgánicos.

A diferencia de los semiconductores, en los materiales conductores no existe la banda prohibida entre la banda de conducción y la banda de valencia, estas dos bandas se superponen, por este motivo los electrones de un material conductor requieren poca energía para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción, mientras que los materiales aislantes tienen un ancho una banda prohibida del orden de 10 eV es decir la energía de sus electrones no es suficiente para que un electrón salte a la banda de conducción, un aislador se caracteriza por una densidad casi nula de portadores de carga y una banda de conducción vacía. Ver figura 2.1.

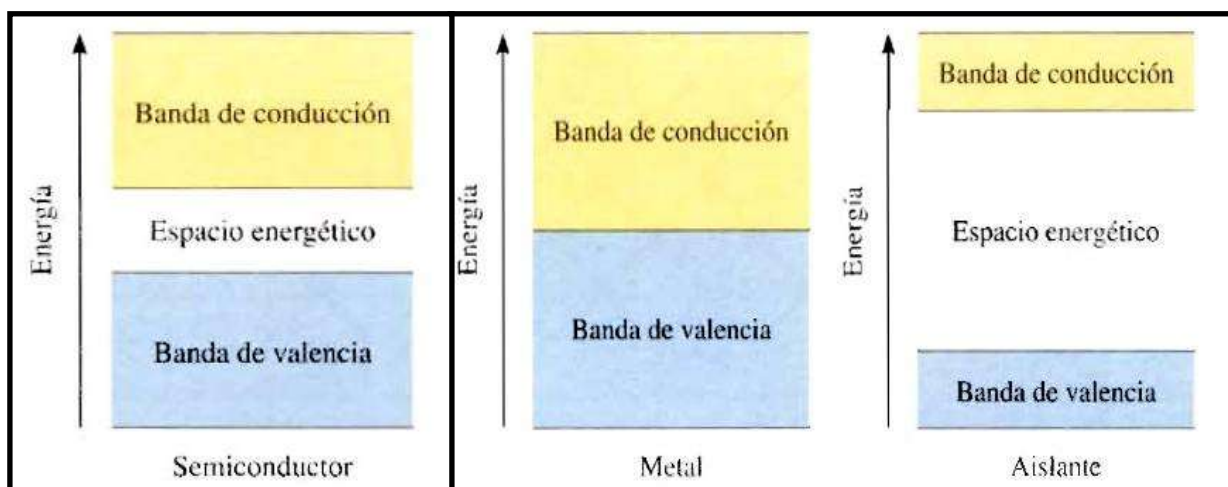


Figura 2.1. Representación esquemática de un material conductor, un aislante y un semiconductor.

2.1.2 Excitación de un semiconductor

De acuerdo al modelo mostrado en la figura 2.2, cuando un semiconductor es iluminado con una fuente de fotones con una energía mayor a la de la banda gap los electrones son transferidos desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, este movimiento en los electrones crea pares hueco-electrón (a), después de este salto hacia la superficie de la banda de conducción, los pares de electrón-hueco pueden generar reacciones oxido-reducción con los adsorbatos que posean potenciales redox apropiados (b y d). Desde un punto de vista termodinámico los huecos en la banda de valencia pueden oxidar compuestos adsorbidos si el potencial redox de la banda de valencia es más positivo que la de las adsorbatos. Similarmente, los electrones de la banda de conducción pueden reducir especies adsorbidas si tienen un potencial redox más negativo que los adsorbatos. En la ausencia de adsorbatos apropiados, la recombinación del par electrón-hueco ocurre con la liberación de energía térmica (b) [10].

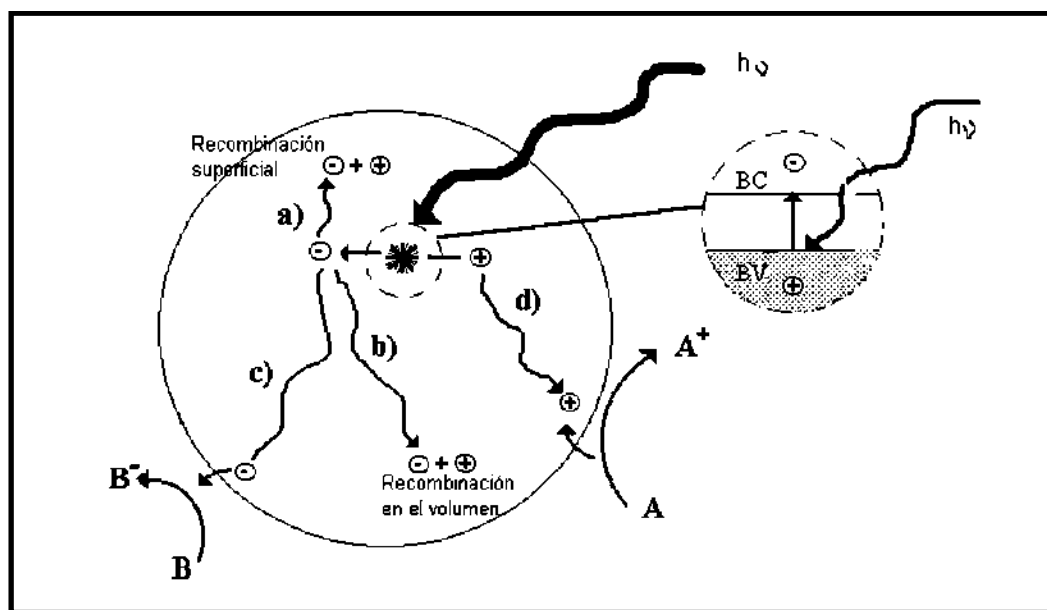


Figura 2.2. Representación esquemática de la fotoexcitación de un semiconductor.

2.1.3 Teoría de bandas

La capacidad de un semiconductor para experimentar la transferencia de los electrones desde su banda de valencia hasta la banda de conducción está gobernada por las posiciones de las bandas de energía del semiconductor y los potenciales redox de las especies presentes. El nivel del potencial de las especies del aceptor requiere que sea termodinámicamente más bajo (más positivo que) el potencial de la banda de conducción del semiconductor. El nivel del potencial del donador necesita estar más arriba (más negativo que) de la posición de la banda de valencia del semiconductor para así poder donar un electrón al hueco vacante e iniciar el proceso de fotocatalisis.

Las posiciones de la banda de conducción y la banda de valencia se presentan en la figura 2.3 para varios semiconductores. La línea superior para cada semiconductor indica el nivel de energía para la banda de valencia, mientras que la línea inferior el nivel de energía de la banda de conducción. La escala de energía interna se muestra del lado izquierdo para comparar con el nivel de vacío y el lado derecho para comparar con un electrodo de hidrógeno normal (NHE) [11].

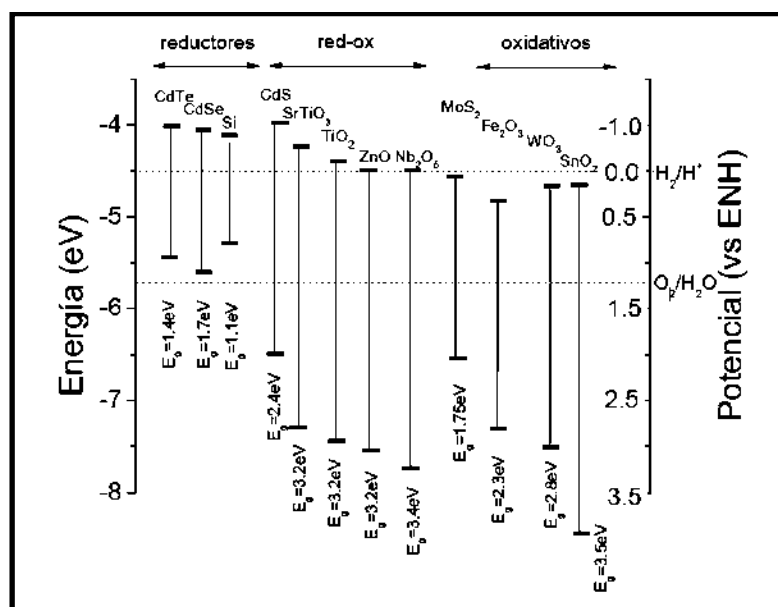


Figura 2.3. Niveles de energía de varios semiconductores en electrolitos acuosos a pH=1.

2.2 Características del óxido de silicio

El óxido de silicio (IV) o dióxido de silicio (SiO_2) es un compuesto de silicio y oxígeno, llamado comúnmente sílice. Una de las formas en que aparece naturalmente es el cuarzo. Aparentemente es un sólido transparente y tiene una densidad de 2.6 g/cm^3 . Tiene un área superficial elevada (alrededor de $800 \text{ m}^2/\text{g}$) y provee la mejor adsorción y soporte estructural para aplicaciones en fotocatalisis heterogénea. El SiO_2 tiene un *band gap* de 8.9 eV y se puede excitar con una longitud de onda de entre 1075 cm^{-1} y 1095 cm^{-1} dependiendo del espesor de la película del SiO_2 [12].

En general, el SiO_2 (número de coordinación 4), es un SiO_4 tetraedro (ver figura 2.4) donde cada átomo de silicio está ligado a cuatro átomos de oxígeno y cada átomo de oxígeno está ligado a dos átomos de silicio [13].

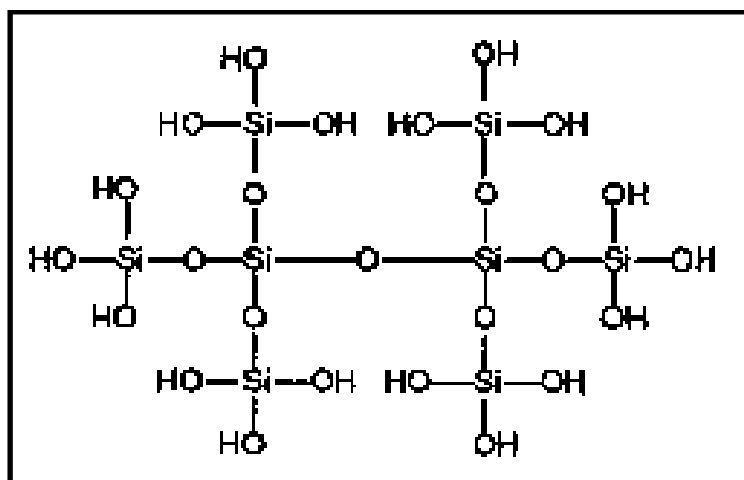


Figura 2.4. Ligaduras de tetraedros de SiO_2 .

El óxido de silicio es uno de los óxidos más abundantes en la corteza terrestre, puede existir en forma amorfa (sílice vítrea), o en una gran variedad de formas cristalinas. Existen comúnmente tres fases cristalinas del SiO_2 ; el cuarzo, tridimita y cristobalita [14]. Estas fases cristalinas del vidrio se forman dentro de diferentes temperaturas de transición vítrea (ver figura 2.5), como por ejemplo, la tridimita se forma calentando el vidrio amorfo hasta una temperatura de aproximadamente 880°C y sigue bajo esta misma fase dentro de una zona de transición hasta los 1470°C . A partir de

1470°C y hasta los 1727°C se encuentra la zona de transición a la fase cristobalita. Si el material sigue con un ascenso de temperatura y se eleva por encima de los 1727°C, que es el punto de fusión del vidrio y se somete a un proceso relativamente rápido de enfriamiento; se encuentra el cuarzo, que es la fase cristalina del SiO_2 más estable tanto térmica como químicamente [14].

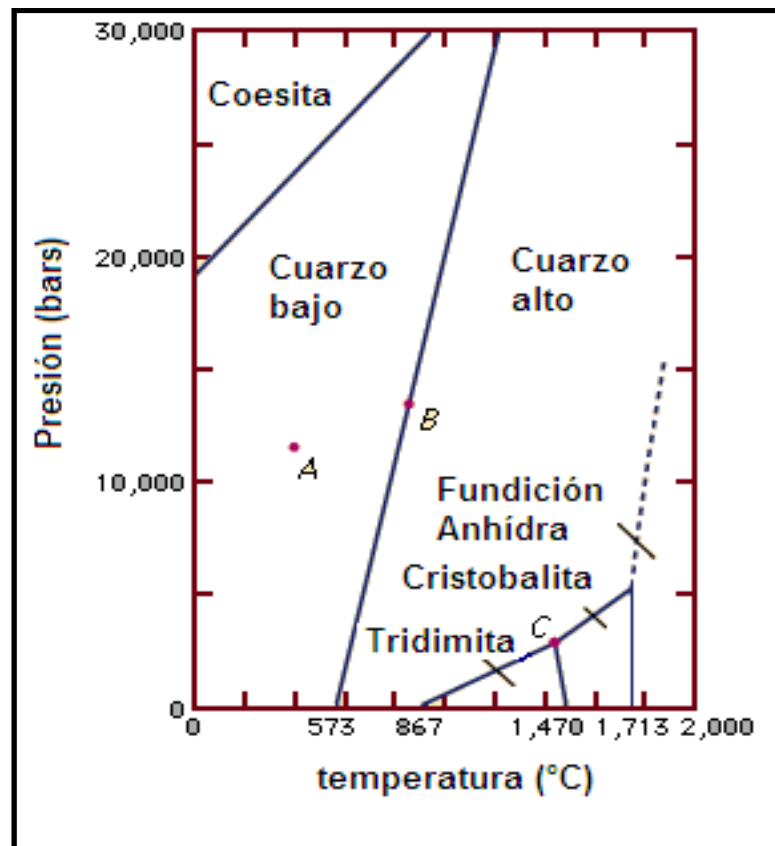


Figura 2.5. Diagrama de fases SiO_2 .

2.3 Características de la α -alúmina

La Alúmina es un óxido de aluminio (Al_2O_3) que junto con la sílice, es el ingrediente más importante en la constitución de las arcillas. Existen varias formas de la alúmina, sin embargo en este trabajo solo nos referiremos a la cuarta definición (α -alúmina). La α -alúmina se usa principalmente para la obtención de aluminio metálico, se emplea para lechos en el tratamiento de aceros especiales de aleación, como fundente en la fusión de aceros especiales, es componente de vidrios de poca dilatación térmica y de vidriados para porcelana y además se utiliza como materia prima para la

fabricación de porcelanas dentales. Con poca proporción de carbonato sódico se usa como material refractario para aislantes eléctricos, en lo que conviene que no haya carbonato.

La alúmina tiene usos importantes como catalizador y portador de catalizadores, y para este fin se emplean diversos tipos, según las características que se deseen. La alúmina empleada como portador de catalizadores puede modificar notablemente la función del catalizador aunque por si misma tenga poca actividad respecto de la reacción catalizada. Es necesario escoger el tipo adecuado de alúmina para determinada aplicación. Además es preciso determinar la cantidad de agente activo que ha de soportar la alúmina, considerando debidamente la actividad, estabilidad y el costo de la composición. En la figura 2.6 se muestra un soporte cilíndrico de α -alúmina reticulado de carácter comercial.

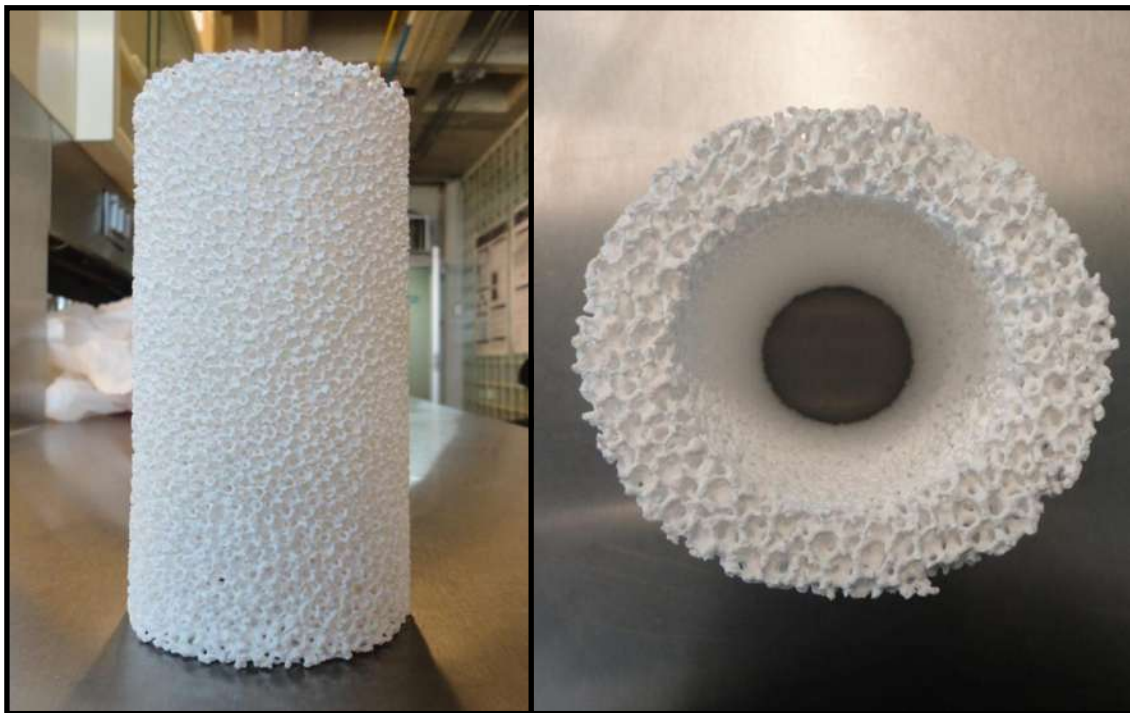


Figura 2.6. Soportes de α -alúmina reticulada.

La α -alúmina posee una geometría trigonal con un centro romboédrico de bravais y tiene 10 átomos en su celda unitaria [15] (ver figura 2.7). La estructura de la α -alúmina

se puede describir como una estructura hexagonal compacta de los iones oxígenos, con 2/3 de los intersticios llenos con los cationes de aluminio ordenados en el arreglo. Los parámetros de la celda hexagonal de la alúmina son: $c=1.297\text{nm}$ y $a=0.475\text{nm}$.

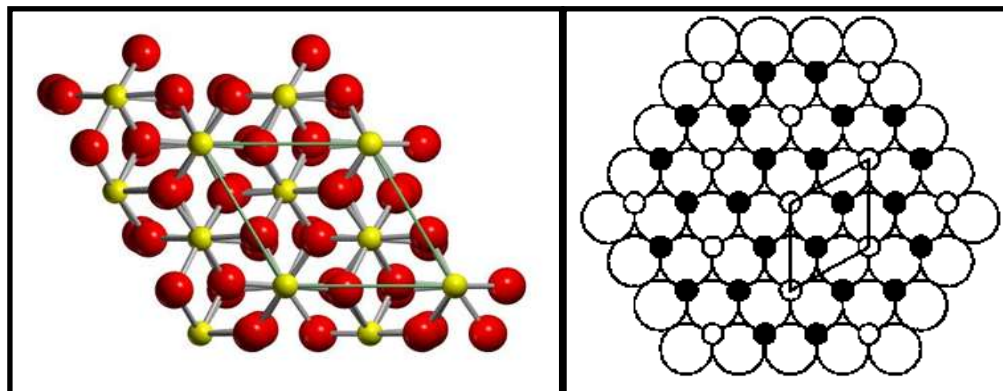


Figura 2.7. Estructura química de la α -alúmina.

2.4 Características de la fase activa de óxido de titanio

El titanio es el noveno elemento más abundante de la corteza terrestre. En su forma más estable como óxido, puede encontrarse en tres formas diferentes que son **brookita**, rutilo y anatasa. El dióxido de titanio es un óxido metálico semiconductor con propiedades fotocatalíticas cuando se encuentra en presencia de luz ultravioleta ($\lambda \leq 387\text{nm}$).

El rutilo es una fase polimorfa termodinámicamente estable, pero con baja actividad fotocatalítica [16]. La fase anatasa dentro de las fases cristalinas del TiO_2 es conocida como una de las mejores catalíticamente hablando, debido a que posee una actividad fotocatalítica más alta que una fase rutilo [17]. La brookita es una fase de incidencia natural y es relativamente difícil de sintetizar [18].

La figura 2.8 muestra la estructura del rutilo, TiO_2 tetragonal. Se puede observar que tiene un número de coordinación de 6.3, es decir, cada átomo de Ti está rodeado por seis átomos de O y cada átomo de O se ve rodeado por tres de Ti.

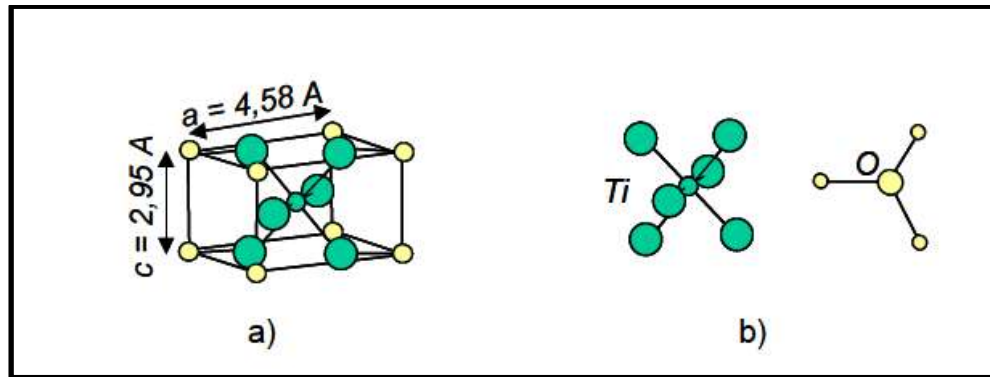


Figura 2.8. Estructura del rutilo a) Celda unitaria de cristalización que presenta el rutilo, b) disposición electrónica de los átomos de titanio y oxígeno.

La estructura cristalográfica de la anatasa (figura 2.9) presenta igual número de coordinación 6.3, sin embargo lo que diferencia a estas dos estructuras es que la red del rutilo está basada en una disposición hexagonal (compacta (hcp) de iones O^{2-} con la mitad de los huecos octaédricos ocupados por centros de Ti (IV), mientras que la anatasa contiene una disposición cúbica compacta (ccp) de iones O^{2-} .

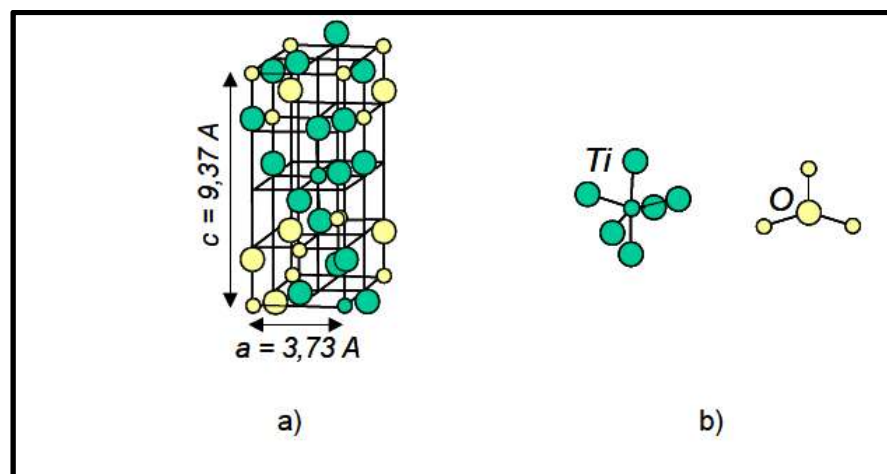


Figura 2.9. Estructura de la anatasa a) celda unitaria de cristalización que presenta la anatasa, b) disposición electrónica de los átomos de titanio y oxígeno.

El dióxido de titanio como semiconductor presenta una energía de banda (*Gap Energy*: E_G) entre la banda de valencia y la de conducción de 3.2 eV , con lo cual, la fotoexcitación del semiconductor y la subsiguiente separación de un par electrón-hueco

en dicho material se producirá cuando los fotones incidentes sobre la superficie del mismo tengan una energía igual o menor a los 3.2 eV, lo que significa que toda la radiación UV de longitud de onda igual o inferior a 387 nm tendrá energía suficiente para excitar el catalizador.

2.5 Materiales Mesoestructurados

Los materiales mesoestructurados antes de un tratamiento térmico, son materiales híbridos que consisten de una matriz inorgánica y un surfactante orgánico, Sin embargo, mediante la eliminación del surfactante orgánico, se obtiene un material inorgánico poroso en un rango de tamaño de poro comprendido entre 2 nm y 50 nm (IUPAC).

2.5.1 El precursor

La especie inorgánica puede variar, dependiendo del mesomaterial que se quiera obtener, para el presente proyecto se utilizó el SiO_2 (óxido de silicio) y Al_2O_3 (alúmina) como soportes y TiO_2 (óxido de titanio) como especie activa, sin embargo se pueden obtener óxidos metálicos de aluminio, tungsteno, hierro y zirconio. La matriz inorgánica se forma a través de polimerización de las especies inorgánicas en solución, la cual se puede dividir en dos etapas, hidrólisis y condensación. El precursor es la sustancia de la cual se quiere obtener las especies inorgánicas, para el óxido de silicio es el TEOS (tetraetil ortosilicato) y para el óxido de titanio es el butóxido de titanio IV.

2.5.2 La especie orgánica

Los surfactantes funcionan como un molde para la formación del material mesoporoso y se forman por el auto-ensamblaje de las moléculas anfifílicas en la solución. Los surfactantes poseen propiedades lipofóbicas (que repelen al solvente) y lipofílicas (que atraen al solvente), este fenómeno crea micelas en la solución las cuales se alinean desde la superficie así como dentro de la solución y ayudan a la formación de la mesoestructura final, existen tres tipos de surfactantes, los cuales se describen a continuación:

- 1) Los surfactantes aniónicos se disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual es en general un metal alcalino o un amonio cuaternario.
- 2) Los surfactantes no iónicos en solución acuosa no se ionizan, puesto que ellos poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter o amida. Una alta proporción de estos surfactantes pueden tornarse relativamente hidrofílicos gracias a la presencia de una cadena poliéter del tipo polióxido de etileno. El grupo hidrófobo es generalmente un radical alquilo o alquíl benceno.
- 3) Los surfactantes catiónicos se disocian en solución acuosa en un catión orgánico anfífilo y un anión generalmente del tipo halogenuro. La gran mayoría de estos surfactantes son compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa o de amonio cuaternario [19].

La figura 2.10 muestra las interacciones entre los diferentes tipos de surfactantes y la especie inorgánica: Se han propuesto tres rutas directas principales para la formación de fases mesoestructuradas: $S^+ I^-$, $S^- I^+$ y $S^0 I^0$. La primera ruta ($S^+ I^-$) involucra condensación cooperativa de las especies inorgánicas aniónicas con el surfactante catiónico (típicamente los iones alkíl trimetil amonio). En la segunda ruta ($S^- I^+$), el auto-ensamblaje de las especies inorgánicas aniónicas cargadas positivamente con surfactante cargado negativamente (típicamente sulfonatos y fosfonatos), estas rutas se controlan por las interacciones electrostáticas entre los iones inorgánicos en la solución y la carga de la cabeza del grupo del surfactante. En la tercera ruta [20] ($S^0 I^0$), enlaces puente de hidrógeno entre las especies inorgánicas neutras y el surfactante neutral (típicamente copolímeros de tribloques) manejan el proceso de autoensamblaje.

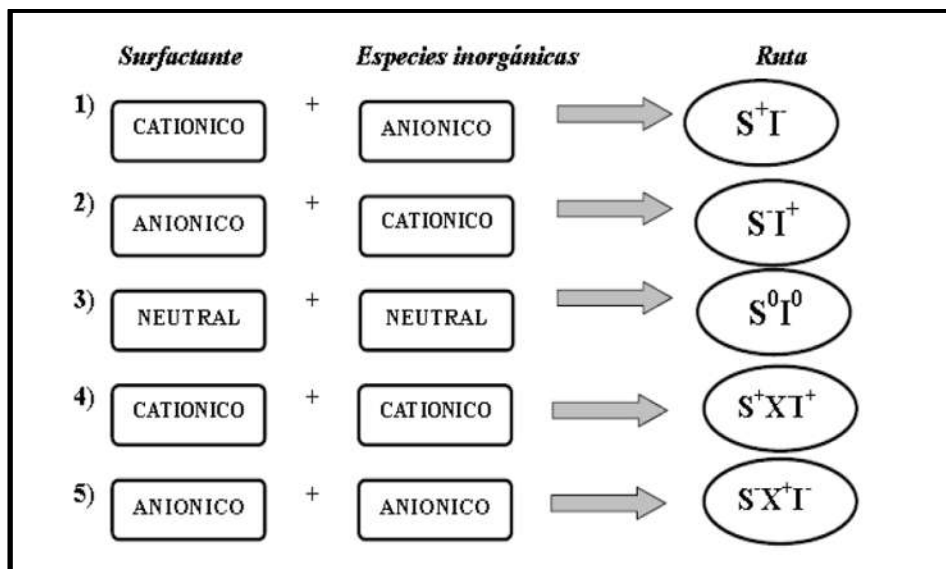


Figura 2.10. Rutas generales de auto-ensamblaje para la formación de materiales mesoestructurados. Rutas 1-3 representan caminos directos. Las rutas 4-5 caminos mediados.

El tamaño y fuerza entre los grupos hidrofílicos y lipofílicos de un surfactante se mide por el valor HLB (Balance Hidrofílico Lipofílico). EL sistema HLB nos permite asignar un “número” al material o materiales que se quieren emulsionar y entonces seleccionar un surfactante o mezcla de surfactantes que contengan ese mismo número con altísimas probabilidades de lograr un sistema de dos fases homogéneo y estable [68]. En la tabla 2.1 muestra el valor HLB y su correspondiente dispersión que se logra en un sistema acuoso.

Tabla 2.1. Relación de valor HLB y dispersión acuosa.

HLB	Aspecto de la dispersión acuosa
1-4	No se dispersa en agua
3-6	Poco dispersable
6-8	Dispersión lechosa después de una agitación vigorosa
8-10	Dispersión lechosa estable
10-13	Dispersión traslucida a transparente
>13	Dispersión transparente

En la tabla 2.2 se muestran los valores de HLB para los surfactantes propuestos en este trabajo.

Tabla 2.2. Valores HLB para los surfactantes catiónicos y no iónicos.

HLB	Surfactante
8.1	Bromuro de Tetrametil Amonio (TMAB)
10	Bromuro de Hexadecil Trimetil Amonio (CTAB)
16.7	Laurato de Sorbiant Polietoxilado (Tween 20)
23	Copolímero de tribloque EO ₁₀₁ PO ₅₆ EO ₁₀₁ (P-127)

2.6 Método EISA para la preparación de materiales mesoestructurados

Este método inicialmente fue introducido por Ogawa en 1994 [21, 22] y permite preparar películas delgadas o monolitos mesoporosos. Este método consiste en una solución homogénea de un precursor y un surfactante en presencia de un solvente volátil, que comúnmente es etanol y agua con relación $C_0 \ll \text{cmc}$ (C_0 = concentración inicial; cmc = concentración crítica micelar), la evaporación del etanol concentra al surfactante y a las especies del precursor. Así el progresivo aumento en la concentración del surfactante conduce al autoensamblaje de las micelas precursor-surfactante que llevan a una organización en mesofases cristalinas líquidas. Mediante la variación de la relación molar inicial de alcohol/agua/surfactante es posible obtener diferentes mesoestructuras [23]. Después de la condensación, el surfactante se puede remover ya sea por lavado del solvente, por calcinación u otras técnicas que dejen completamente libres los poros.

Al usar el método EISA, la mesoestructura está influenciada por varios parámetros que se deben considerar. La velocidad de evaporación del solvente volátil es crucial para la mesoestructura final de nuestro material [24]. En general la estructura del surfactante [25, 26] y la relación molar inicial de las especies inorgánicas con el surfactante determina la mesoestructura final del material manteniendo la humedad constante [27, 28], sin embargo si se altera la humedad relativa se observaran cambios

drásticos en la estructura final. Una vez que el solvente se haya evaporado, las especies inorgánicas, se encontrarán parcialmente condensadas, esta etapa se considera como un estado estable, donde si la humedad relativa es alterada la mesoestructura sufrirá cambios relativos a las nuevas condiciones de humedad, estos cambios continuarán hasta que se concluya con la condensación final de las especies inorgánicas [29]. La alta sensibilidad a las condiciones ambientales es una de los problemas más recurrentes con la reproducibilidad de las mesoestructuras generadas.

El tiempo de envejecimiento de la solución antes de la gelificación es una variable muy importante para la obtención de estructuras ordenadas [30, 31], estudios recientes han mostrado que la temperatura y tiempo óptimo de envejecimiento para el TiO_2 es de 4.5 horas a 40°C obteniéndose estructuras hexagonales a través de todo el espesor de la película, mientras que tiempos más cortos o más largos generan estructuras desordenadas en el interior [30].

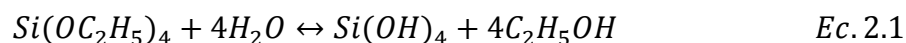
El tamaño del poro de los materiales formados por el método EISA puede ser ajustado cambiando el tipo de surfactante ya sea con un surfactante catiónico [32] o bien surfactantes no iónicos copoliméricos de tres bloques.

El pH juega un papel crucial en la química de las reacciones SOL-GEL (hidrólisis y condensación), el proceso se lleva a cabo bajo condiciones ácidas ($\text{pH}=2$), esto evita la condensación de las especies del precursor, además disminuye la formación de compuestos oligoméricos [33]. Es importante conocer el valor isoeléctrico de las especies en la solución, su naturaleza y la densidad de los grupos químicos. Arriba del punto isoeléctrico, las especies metálicas tienen una carga negativa neta y por lo tanto los templantes catiónicos propician el proceso de autoensamblaje, abajo del punto isoeléctrico las especies metálicas tienen una carga positiva neta, y los templantes aniónicos favorecen la formación de mesoestructuras bien definidas.

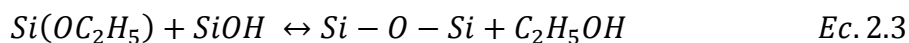
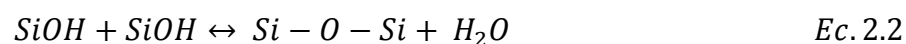
Las síntesis de los materiales mesoestructurados se puede llevar a cabo usando como solvente el agua (método acuoso), o alcoholes (método no acuoso) [34]. En el

método acuoso (específicamente para la síntesis del monolito de SiO₂) el reactivo de partida es una sal (TEOS) que contiene al metal de interés, el cual al ser disuelto en agua, se dispersa en iones. En condiciones ácidas los acuo ligandos (Si-OH₂), productos de la solvatación del metal en el agua son convertidos en hidroxil ligandos (Si-OH o Si-(OH)-Si) y oxo ligandos (Si=O o Si-O-Si) como se observa en la ecuación 2.1. El proceso final de la reacción de condensación da lugar finalmente a la formación de un gel que consiste en este caso de una red de enlaces Si-O-Si interconectada en tres dimensiones que se muestra en las ecuaciones 2.2 y 2.3.

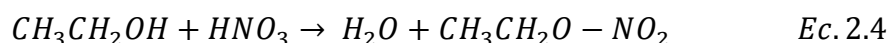
Hidrolisis



Condensación

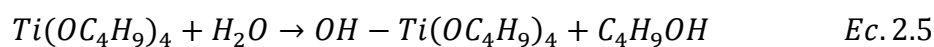


El método no acuoso (utilizado en la síntesis del TiO₂) comienza con la ecuación 2.4, que representa la reacción utilizando el Alcohol Etilico y Ácido Nítrico, con la intención de controlar y disminuir la velocidad de las reacciones hidrólisis y condensación para así permitir la formación de una estructura más ordenada.

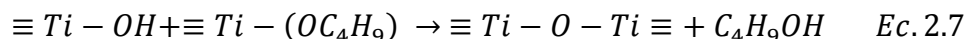
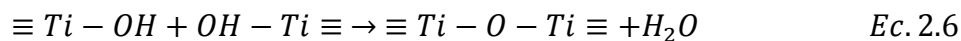


La reacción principal mostrada en la ecuación 2.5 produce la transformación de los precursores alcóxidos en óxidos, el control de esta reacción es de gran importancia ya que la cinética de la hidrólisis tiene un gran efecto en la estructura y morfología de los óxidos finales [86]. Finalmente en la ecuación 2.6 y 2.7 mediante la reacción de condensación obtenemos la red de enlaces Ti-O-Ti.

Hidrolisis



Condensación

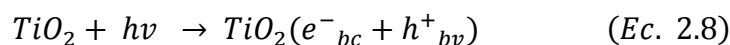


2.7 Descripción del fenómeno de fotocatalisis

La fotocatalisis heterogénea ha experimentado una creciente atención en los últimos años como una alternativa interesante a las tecnologías convencionalmente empleadas para el tratamiento de aguas contaminadas. La degradación fotocatalítica de los compuestos tóxicos diluidos en el agua usando la radiación UV y TiO_2 como fotocatalizador ha sido ampliamente estudiada, el gran interés de esta reacción se debe al alto impacto que tendría el desarrollo de una tecnología para degradación de los contaminantes de baja concentración en aguas a temperatura ambiente [35].

El proceso foto-catalítico se basa en la irradiación de suspensiones de óxidos semiconductores, generalmente dióxido de titanio, en presencia de las especies contaminantes que se quieren degradar. La gran variedad de contaminantes que pueden ser eliminados mediante este tipo de tratamientos y la posibilidad de utilizar radiación solar hacen de la fotocatalisis heterogénea una técnica de gran potencial para un futuro sostenible. Se ha demostrado que hay una gran variedad de moléculas contaminantes que pueden ser degradadas foto-catalíticamente. Algunos ejemplos son: fenoles, colorantes, cianuros, compuestos orgánicos clorados, herbicidas e insecticidas, entre otros.

El mecanismo por el cual se efectúa la oxidación comienza cuando un catalizador semiconductor (TiO_2) se ilumina con luz ultravioleta de energía superior al *band gap* que origina una absorción de estos fotones, esta absorción de electrones genera un exceso de electrones en la banda de conducción y una creación de un conjunto de pares electrón-hueco que se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción y en foto-huecos en la banda de valencia (Ec. 2.8) [36].



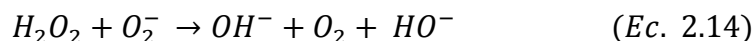
En la superficie del TiO_2 , los huecos reaccionan tanto con H_2O adsorbida como con grupos OH^- para formar radicales hidroxilo ($OH\cdot$) (Ecs. 2.9 y 2.10)



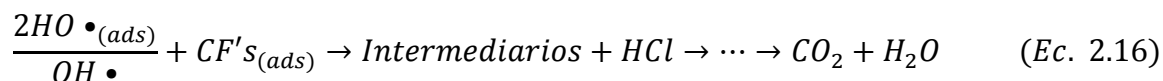
Cada ion formado subsiguientemente reacciona para formar los intermediarios y los productos finales. Por su parte los electrones de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular que actúa como aceptor de electrones para formar radicales superóxido y peróxido de hidrógeno (Ecs. 2.11 y 2.12)



Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno generan más radicales hidroxilo mediante las siguientes reacciones (Ecs. 2.13, 2.14 y 2.15).



Finalmente los radicales hidroxilos generados son capaces de atacar y oxidar los compuestos orgánicos presentes (Ec. 2.16) [37]. La actividad fotocatalítica puede verse reducido por la recombinación del par electrón-hueco. El proceso fotocatalítico se puede ejemplificar de mejor forma en la figura 2.11.



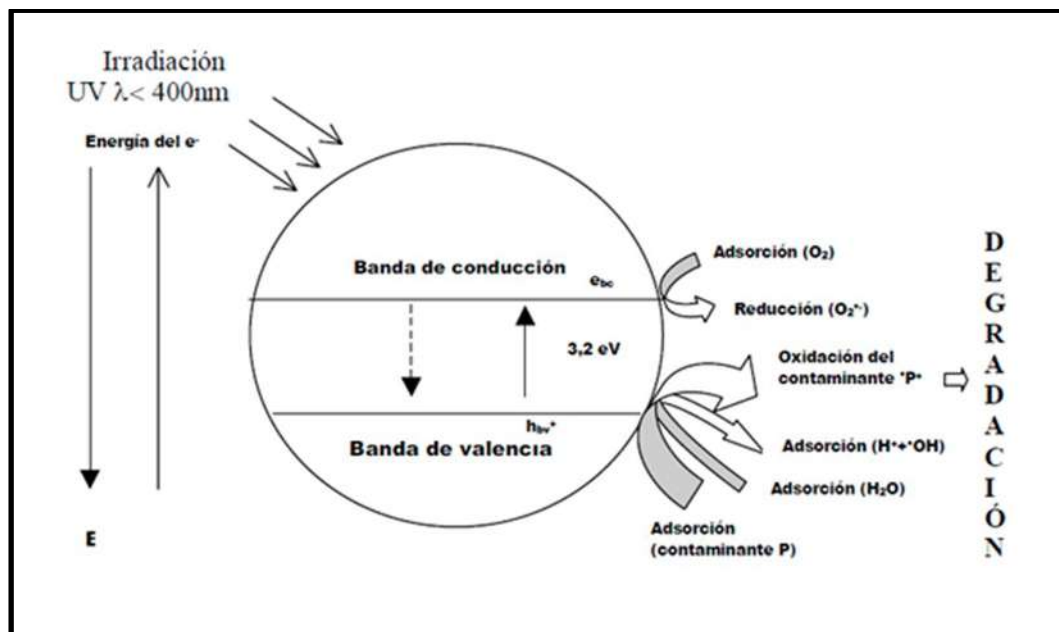


Figura 2.11. Diagrama de la banda de energía de una partícula esférica de dióxido de titanio.

2.7.1 El dióxido de titanio como fotocatalizador

El dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los más importantes fotocatalizadores debido a sus propiedades estructurales y electrónicas. Las dos fases cristalinas presentes en el TiO_2 , rutilo y anatasa pueden contribuir a la fotocatalisis, sin embargo la anatasa permite una mayor degradación fotocatalítica de los contaminantes. Para las aplicaciones foto-catalíticas, el dióxido de titanio se pueden utilizar en forma de polvo o inmovilizado en forma de película fina o recubrimiento elaborado por las diferentes técnicas de deposición (sol-gel, recubrimiento por inmersión, física o química de deposición de vapor, etc.) Los estudios realizados en la literatura demostro que la eficiencia de TiO_2 en la descomposición fotocatalítica del contaminantes depende en gran medida los distintos parámetros relacionados con la propiedades extrínsecas de los catalizadores (masa, área de superficie expuesta, morfología), así como a sus características micro-estructurales (fases cristalinas, área, superficie específica, tamaño de partícula, etc.). El TiO_2 en polvo tiene una excelente eficiencia fotocatalítica en comparación con los recubrimientos debido a su mayor área de superficie específica. Sin embargo, la separación de polvo desde el estado líquido que se usa en el agua tratada y procesos de reciclaje son difíciles, además se presentan problemas en el

manejo de suspensiones, como aglomeración, segregación y la posterior separación del medio de reacción para la limpieza y reúso del catalizador, han promovido el desarrollado de estudios relacionados con la inmovilización del fotocatalizador TiO_2 sobre diferentes sustratos [38, 39, 40], en los cuales generalmente se obtienen materiales con menor área superficial activa, pero con condiciones mecánicas y operacionales apropiadas para ser usados en procesos fotocatalíticas aplicados a situaciones prácticas [41].

Para el caso particular, la luz UV excita los electrones de la banda de conducción del TiO_2 , dejando huecos en la banda de valencia. Estos electrones y los huecos se pueden iniciar reacciones redox con especies moleculares adsorbidas sobre la superficie de los catalizadores. Un conocimiento exhaustivo y riguroso de la fotocatálisis es necesario para el desarrollo y el diseño de los fotocatalizadores altamente reactivos, sobre todo porque estos sistemas se han de aplicar para diluir las concentraciones de reactivos tóxicos en la atmósfera y el agua en un gran escala mundial. La preparación de los fotocatalizadores bien definida es necesaria con el fin de identificar y clarificar las características químicas de los electrones y los huecos formados [42].

El Óxido de Titanio ha sido ampliamente empleado en fotocatálisis para el tratamiento de aguas y purificación de aire [43], en la fotodegradación de alcoholes alifáticos (etanol, metanol, 2-propanol y 1-butanol), en la decoloración de efluentes textiles (en donde predominan contaminantes tales como colorantes, sólidos en suspensión, metales pesados y gran cantidad de surfactantes) [44], en la fotodegradación de insecticidas y plaguicidas, obteniendo porcentajes de degradación de entre el 90% y 100%. El TiO_2 también ha sido empleado satisfactoriamente en la degradación de los clorofenoles, los clorofenoles representan un grupo importante de contaminantes del agua debido a su alta toxicidad y su baja biodegradabilidad, particularmente el 4-clorofenol que se emplea en la síntesis de algunos pesticidas, fármacos y colorantes. María L. Satuf y colaboradores reportan un porcentaje de remoción del 4-clorofenol del 97% en solución acuosa utilizando el TiO_2 como catalizador [45].

2.8 Características del 4-clorofenol

Los clorofenoles son compuestos químicos orgánicos en los cuales uno o más átomos de hidrógeno del fenol son sustituidos por uno o más átomos de cloro. Existen 5 tipos básicos de clorofenoles (mono, di, tri, tetra y penta sustituidos) dentro de los cuales se encuentran 19 compuestos diferentes. Poseen un fuerte olor y sabor característico, detectables incluso a bajas concentraciones.

Los clorofenoles representan una importante clase de contaminantes ambientales del agua, muchos de los compuestos clorofenólicos provienen principalmente de intermediarios o subproductos químicos de las industrias petroquímica, papelera, de plásticos, de pesticidas, insecticidas, herbicidas, pinturas, agentes antimicrobianos y algunos compuestos se usan comúnmente para la preservación de la madera.

El 4-clorofenol es un sólido húmedo de color blanco a amarillento y cristalino, se utiliza para fabricar otras sustancias químicas y se le ha usado como antiséptico local, esterilizante tópico y como solvente. En la figura 2.12 se muestra la molécula del 4-clorofenol, esta molécula tiene un tamaño de 0.59 nm aproximadamente.

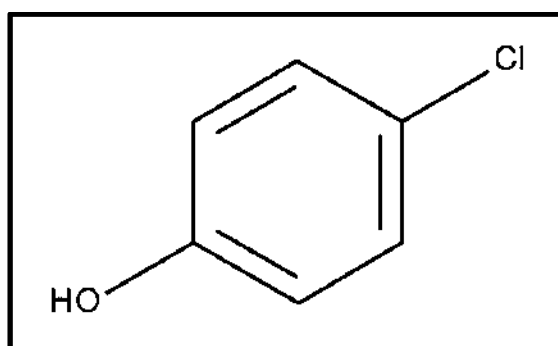


Figura 2.12. Estructura química del 4-clorofenol [46].

El 4-clorofenol puede irritar y quemar los ojos y la piel, exposiciones más fuertes puede causar mareos, fatiga, agitación, debilidad muscular, temblores, ataques, coma y

hasta la muerte, a largo plazo puede causar cáncer, esterilidad además de dañar el hígado y los riñones.

En los últimos años se ha estudiado ampliamente la degradación de los clorofenoles presentes en agua utilizando catalizadores como TiO_2 , CdS , ZnS y carbón activado [47,48]. Sin embargo el TiO_2 se ha estudiado de manera especial debido a su bajo costo, estabilidad y alta actividad fotocatalítica [49,50]. Se ha observado que con el uso de TiO_2 como catalizador se logra mineralizar completamente los clorofenoles [51]. Ver mecanismo de reacción en el Anexo 2.

2.8.1 Efecto del pH en la degradación de los clorofenoles

El pH tiene un gran efecto en la eficiencia de fotodegradación de los clorofenoles. Algunos autores [52,53] mencionan que la superficie del TiO_2 tiene una carga positiva a valores bajos de pH, mientras que los clorofenoles tienen cargas negativas y neutras a esos valores de pH, así pues que a valores bajos de pH se facilita la adsorción de la molécula orgánica la cual promueve la degradación fotocatalítica. Ku y colaboradores [47] demostraron que la degradación del 2-clorofenol se favorecía a pH de 3 en presencia de TiO_2 como catalizador.

2.8.2 Efecto de la cantidad de catalizador en la degradación de los clorofenoles

La influencia de la cantidad de catalizador en la reacción de fotodegradación de materia orgánica aumenta linealmente con el aumento de la cantidad de catalizador, sin embargo la presencia de un exceso del catalizador en soluciones acuosas puede reducir el paso de la luz UV a través de la solución esto limita la activación de la superficie del catalizador por los rayos UV [54].

2.8.3 Efecto de la concentración inicial del contaminante

Hoigné y Bader estudiaron el efecto que tiene la concentración inicial del contaminante en los procesos de fotocatalisis, en todos los casos se ha encontrado que cuando existe un incremento en la concentración inicial del contaminante, disminuye considerablemente la degradación fotocatalítica. Una posible explicación de este

fenómeno radica en que al aumentar la cantidad de contaminante, más y más moléculas orgánicas se adsorben en la superficie del catalizador, mientras la intensidad de la luz permanece constante, a consecuencia de esto la cantidad de radicales $\text{OH}\cdot$ formados en la superficie del TiO_2 sigue siendo constante, así pues la cantidad de radicales $\text{OH}\cdot$ que atacan a las moléculas orgánicas disminuyen lo cual provoca una disminución en la fotodegradación [55].

2.8.4 Efecto de la temperatura

La temperatura juega un papel muy importante cuando se estudia la fotodegradación de los clorofenoles, Rideh y colaboradores [50] afirman que la oxidación del 4-clorofenol no se ve afectada en el rango de 16-65°C. Chen y colaboradores [56] reportan que la temperatura tiene un efecto de acuerdo a la Ec. 2.10.

$$k = 0.0043T - 1.2146 \quad (\text{min}^{-1}, T \text{ en } K) \quad (\text{Ec. 2.10})$$

2.8.5 Efecto de la concentración de oxígeno en la degradación de los clorofenoles

La presencia del oxígeno es un factor crucial para la reacción fotocatalítica, es por ello que muchas de las reacciones fotocatalíticas se llevan a cabo con una alimentación de oxígeno o de aire. Jardim y colaboradores atribuyen las limitaciones en la foto degradación a la recombinación del par hueco-electrón generado en el proceso de fotocatalisis, el oxígeno adsorbido en la superficie del TiO_2 previene la recombinación de este par hueco-electrón atrapando los electrones generados de acuerdo a la Ec. 2.11 [57-59]. Ver mecanismo de reacción en el Anexo 2.



2.8.6 Rendimientos en la Remoción del 4-clorofenol

El 4-clorofenol ha sido ampliamente usado como molécula modelo en los estudios de fotodegradación con TiO_2 . Pavas y colaboradores reportan una degradación del 94% del 4-clorofenol para una concentración inicial de 50ppm utilizando el TiO_2 como catalizador [60]. Hugul y colaboradores reportan una remoción del 100% del 4-clorofenol utilizando TiO_2 como catalizador y valores de k_a (constante de velocidad de reacción) y $K_{4\text{-CF}}$ (constante de equilibrio de adsorción) de 0.56 ($\text{m}^3/\text{kmol min}$) y 0.24 m^3/min respectivamente, para una concentración inicial de 40 ppm [61].

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

En este capítulo se reporta la síntesis del monolito de SiO_2 mesoporoso y su caracterización, además de la síntesis de la película de TiO_2 sobre el soporte de SiO_2 y su correspondiente caracterización. Se muestra además la síntesis de la película de TiO_2 sobre monolitos reticulados de α -alúmina (Al_2O_3). Cabe resaltar que estos últimos fueron adquiridos en VESUVIUS.

Para la síntesis del monolito se empleó como precursor tetraetil orto-silicato $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ (TEOS), el pH de la solución se ajustó a 2 con ácido nítrico (HNO_3) usando como solvente alcohol absoluto anhidro. Se emplearon cuatro surfactantes con la finalidad de determinar su influencia en la mesoestructura final. Como surfactantes catiónicos se utilizaron el a) Bromuro de Hexadecil Trimetil Amonio $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ (CTAB) y el b) Bromuro de Tetrametil Amonio $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{BrN}$ (TMAB) con el fin de encontrar la mejor mesoestructura, área superficial y el tamaño de poro, que no afecte las propiedades mecánicas del monolito. Como templante no-iónico se utilizó el c) Laurato de Sorbiantan Polietoxilado $\text{C}_{58}\text{H}_{114}\text{O}_{26}$ (Tween 20) el d) copolímero de tribloque $\text{EO}_{101}\text{PO}_{56}\text{EO}_{101}$ (donde EO-poli (óxido de etileno) y d) PO-poli(óxido de propileno)), $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{101}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{56}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{101}\text{H}$ (P-127). Otra variable de estudio fue la temperatura de calcinación (400°C y 500°C).

El TiO_2 fue sintetizado por el método EISA usando como precursor al Butóxido de Titanio (IV) utilizando una relación precursor/surfactante (5.3 y 3.5), el cual fue fijado por inmersión sobre el soporte sintetizado de SiO_2 y un soporte reticulado de α -alúmina, en los cuales se varió el tiempo de inmersión y el número de inmersiones

3.1 Síntesis de los monolitos de SiO₂

Para la obtención de los monolitos de sílica fue usado el método EISA, con una modificación al método sol-gel a una relación de agua/etanol/TEOS de 16/4/1 [62] y utilizando el surfactante CTAB para agrandar el tamaño del poro.

Se adicionó alcohol etílico en un vaso de precipitados, éste se calentó desde temperatura ambiente hasta 60°C en una parrilla de calentamiento con agitación magnética constante la cual se mantuvo a 1200 rpm. Alcanzada la temperatura de 60°C se agregó el surfactante (CTAB) y se dejó en agitación durante 15 minutos a 60°C. Después se agregó el Tetraetil Orto-Silicato (TEOS), esta solución se dejó a las mismas condiciones por 15 minutos. Posteriormente se agregó gota a gota la solución de hidrólisis la cual contenía agua desionizada y ácido nítrico a relación molar de 3.33:0.004 respectivamente, de igual manera se continuó trabajando a las mismas condiciones de temperatura y agitación durante una hora. Alcanzando el tiempo de agitación, la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente y al momento fue suspendida la agitación. De la solución obtenida se tomaron alícuotas de 2.5 mL, las cuales fueron depositadas en recipientes de plástico (3 cm de diámetro y 2.5 cm de altura), los cuales fueron perforados de las tapas para permitir la evaporación lenta de los productos de las reacciones de hidrólisis y condensación y así evitar la posible fractura de los monolitos

3.1.1 Secado de monolitos de SiO₂

Los recipientes de plástico con el sol se colocaron en una cámara de acrílico ventilada, esto para evitar la contaminación por polvos u otros contaminantes. Las muestras se mantuvieron dentro de la caja a condiciones de temperatura y presión ambiente durante la obtención del punto de gelado y la posterior evaporación del solvente para la formación de los monolitos de SiO₂. El tiempo para alcanzar la gelación fue de 25 días y para la obtención de los monolitos fue de aproximadamente 12 días después del punto de gelación.

3.1.2 Tratamiento térmico de monolitos de SiO₂

El tratamiento térmico de las muestras obtenidas se efectuó en una mufla Jelrus, con el objetivo de eliminar los solventes, contaminantes y el surfactante remanentes en el monolito, además de proporcionar resistencia mecánica y estabilidad térmica al monolito de SiO₂.

La eliminación de humedad en la superficie ayuda a la generación de los grupos OH superficiales; los cuales son importantes para el anclaje de la película de titania mediante los puentes de oxígeno que se forman [63]. Zarzycki y colaboradores reportaron que la geometría y tamaño de poro del monolito están altamente influenciados por el proceso de secado [64]. El tratamiento térmico que se utilizó para las muestras fue en tres etapas, como se representa en el siguiente gráfico, con una velocidad de calentamiento de 1°C/min. Ver figura 3.1.

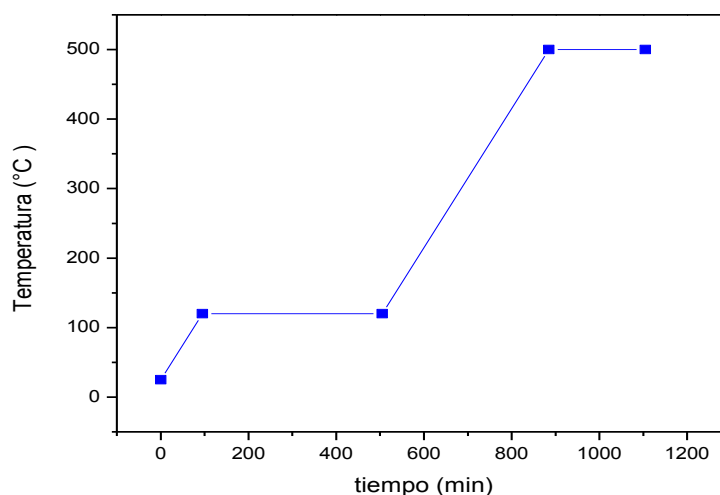


Figura 3.1. Tratamiento térmico para las muestras sintetizadas de SiO₂.

3.2 Síntesis de la solución de TiO₂ mediante el método EISA

Para la síntesis del TiO₂ se utilizó Butóxido de Titanio IV Ti [O (CH₂)₃CH₃]₄ (TB) como precursor, haciendo reaccionar una solución homogénea que contiene la especie metálica y un surfactante catiónico que actúa como director de la estructura [65]. El

surfactante utilizando fue el CTAB, además el pH de la solución se ajustó a 2 con ácido nítrico (HNO_3) durante la síntesis usando como solvente alcohol etílico (EtOH).

La síntesis se realizó a temperatura ambiente utilizando las siguientes cantidades molares [2.58×10^{-2} TB: 5.94×10^{-2} EtOH: 4.48×10^{-4} CTAB: 8.89×10^{-2} HNO_3]. Para lo cual en un vaso de precipitados se agregó el alcohol etílico absoluto anhidro y el butóxido de titanio IV con agitación magnética constante a 1000 rpm durante 15 min. Después se agregó el CTAB y se mantuvieron las mismas condiciones de agitación y temperatura durante otros 15 minutos. Posteriormente se añadió el catalizador de HNO_3 gota a gota mediante una bureta, esta solución permitió regular la cinética de condensación para evitar la precipitación del precursor y favorecer la formación de la estructura, después de agregar el HNO_3 , el sistema permaneció en agitación durante 3 horas.

3.2.1 Inmersión de los monolitos de SiO_2 y Al_2O_3 en la solución de TiO_2

Para fijar la titania sobre los soportes de SiO_2 y Al_2O_3 se utilizó el proceso de inmersión. En esta etapa, se estudió el efecto del tiempo de inmersión y el número de ciclos, así como el tipo de soporte.

Se preparó la solución de titania como se mencionó en el apartado 3.2.1., en la cual los monolitos fueron inmersos como se observa en la figura 3.2, el sistema de inmersión fue diseñado con el propósito de tener un proceso de inmersión homogéneo. Para la agitación se utilizó un baño de ultrasonido, utilizando tiempos de exposición de $\frac{1}{2}$ y 1 hora para cada una de las muestras de acuerdo al diseño factorial 2^2 con las variables (número de ciclos-tiempo de inmersión) que se muestra en la tabla 3.1 donde para cada una de las pruebas se sintetizaron 8 monolitos, siendo 1 nivel bajo en tiempo de inmersión y número de ciclos, 2 nivel bajo en número de ciclos y alto en tiempo de inmersión, 3 nivel alto en número de ciclos y bajo en tiempo de inmersión y 4 nivel alto en número de ciclos y tiempo de inmersión. Para los monolitos de Al_2O_3 se utilizó el diseño factorial de acuerdo a la tabla 3.2. Ver Anexo 1.

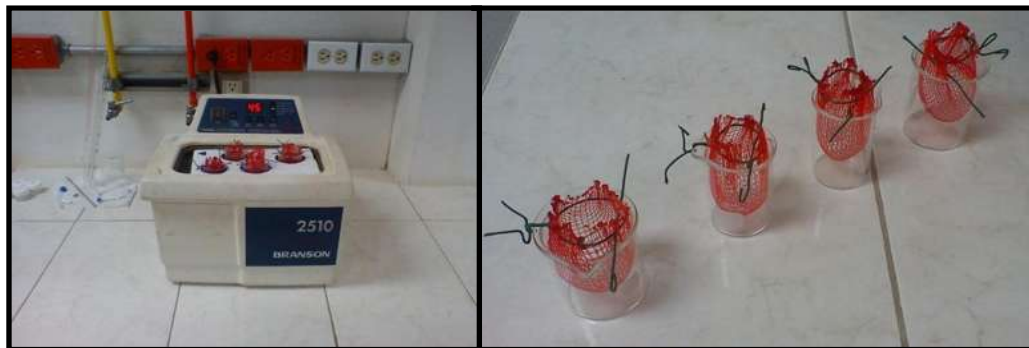


Figura 3.2. Sistema de inmersión para los monolitos de SiO_2 y Al_2O_3 .

Tabla 3.1. Diseño factorial 2^2 para la síntesis del TiO_2 sobre el soporte de SiO_2 .

	Tiempo de inmersión	
Número de Ciclos	0.5 horas	1 hora
3 Ciclos	RCT1	RCT2
4 Ciclos	RCT3	RCT4

Tabla 3.2. Diseño factorial 2^2 para la síntesis del TiO_2 sobre el soporte de Al_2O_3 .

	Tiempo de inmersión	
Número de Ciclos	0.5 horas	1 hora
3 Ciclos	RAL1	RAL2
4 Ciclos	RAL3	RAL4

Después de haber cumplido el tiempo propuesto de inmersión, los monolitos se sacaron y se envejecieron a condiciones ambiente a $25\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, permitiendo la formación del gel mediante las reacciones de hidrólisis y condensación.

Posteriormente las muestras se calcinaron a 400°C utilizando una velocidad de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. En la figura 3.3 se muestra el tratamiento térmico utilizado para la calcinación de estos materiales. El calcinado se realizó bajo flujo de aire, para proveer de una buena cantidad de oxígeno que es indispensable para la formación

adecuada del dióxido de titanio y la eliminación del carbón residual presente posiblemente por cadenas de alcoholes y/o alcóxido que no pudieron ser eliminados con una calcinación simple. Sin embargo, los tratamientos térmicos a altas temperaturas para promover la cristalinidad traen consigo un incremento en la aglomeración de partículas con una disminución severa en el área superficial e indeseadas transformaciones de fase; las cuales pueden causar un obvio decremento en la actividad fotocatalítica [11].

Una vez calcinados los materiales se enfriaron a temperatura ambiente sin control de velocidad, de esta forma se culmina con el primer ciclo. Posteriormente se continúa con el mismo procedimiento hasta completar los ciclos propuestos (3 y 4 ciclos) con el fin de incrementar la cantidad de titania mesoporosa depositada en la superficie del soporte. La cantidad de ciclos de tratamiento (un ciclo = inmersión-secado-calcinación) fue estudiada para observar la influencia de la formación de titania sobre la superficie del soporte [66, 67].

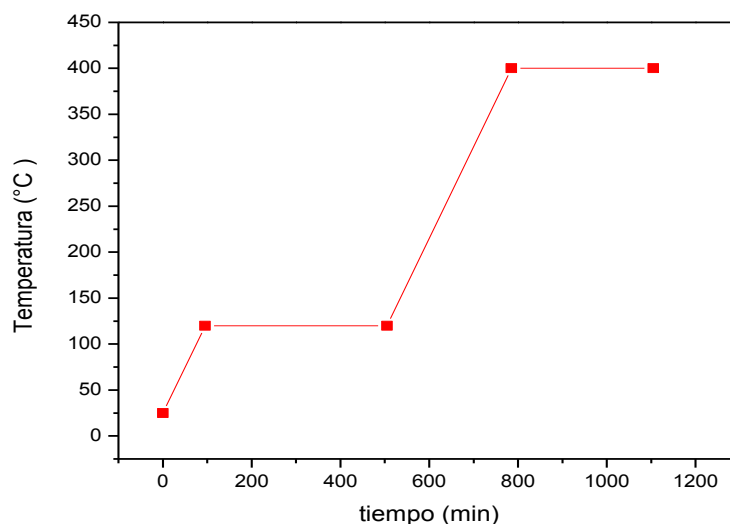


Figura 3.3. Tratamiento térmico para los monolitos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ y Al_2O_3 después de la inmersión.

3.3 Caracterización

La estructura de los materiales sintetizados fue caracterizada de forma individual y de manera conjunta, tanto para los soportes de SiO_2 y la TiO_2 y para ello se utilizaron las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), adsorción-desorción de N_2 mediante la aplicación de los métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para determinar el área superficial específica y el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para determinar el tamaño de poro promedio. Para las muestras terminadas $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ además de las técnicas antes mencionadas se utilizó la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y la Espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X (XPS). La descripción para cada una de las técnicas de caracterización se presenta en el anexo 5.

3.4 Reacción de Fotodegradación del 4-clorofenol

Para llevar a cabo el estudio de foto degradación del 4-clorofenol, se utilizó un reactor de vidrio de 50ml con una entrada para la alimentación de oxígeno, como se muestra en la figura 3.16.

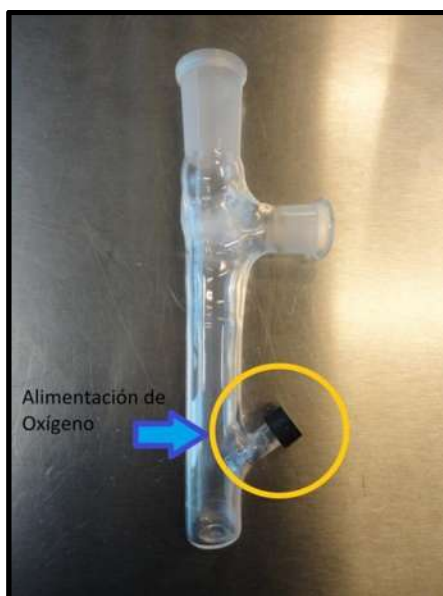


Figura 3.4. Reactor Fotocatalítico.

Se utilizó una lámpara UV (Pen Ray 8W) de 5.4 cm de largo, con un diámetro de 0.6cm y una longitud de onda de 254 nm. También se diseñó un sistema para soportar

el catalizador. Este sistema consistió en una malla de acero inoxidable como se observa en la figura 3.17. El suministro de aire se reguló mediante un medidor de flujo a 50 ml/min. Para verificar la reacción se utilizó el espectrofotómetro UV/vis Lambda 25 de Perkin Elmer.

Se utilizaron agua desionizada suministrada por HYCEL (Reactivos Químicos), 4-clorofenol (99+%) de Sigma-Aldrich, ácido clorhídrico (37.4%) suministrado por FERMONT, óxido de titanio Degussa P25 y oxígeno (USP) suministrado por INFRA.



Figura 3.5. Sistema para fijar el catalizador.

Inicialmente se colocó el catalizador sobre la malla de acero inoxidable y se colocó alrededor de la lámpara de manera uniforme, la cantidad de catalizador utilizado fue a relación de 0.8 g/L, el cual se colocó dentro del reactor como se muestra en la figura 3.18. Se colocaron 35ml de una solución acuosa de 4-clorofenol (30 ppm) con un pH de 2-4 ajustado gota a gota con una solución de ácido clorhídrico 0.003 M, posteriormente se inyectó un flujo continuo de oxígeno (50 ml/min). Se inició la reacción al encender la lámpara UV manteniendo la temperatura a 20°C con un sistema de refrigeración y agitación a 800 rpm. El tiempo total de la reacción fue de 2 horas, en los primeros 40 min se tomaron muestras cada 10 minutos, 20 minutos después se tomó otra muestra, y en la siguiente hora dos muestras más. Se tomaron muestras de 5ml

las cuales fueron centrifugadas a 10,000 rpm en una microcentrifuga modelo M-240 marca BOECO Germany durante 10 min con el fin de precipitar las posibles partículas suspendidas presentes en las muestras. El avance de la reacción fue verificada mediante el espectrofotómetro UV/vis en el rango de la longitud de onda de 200-400 nm donde el 4-clorofenol absorbe radiación de 280 nm. Esta técnica nos da la posibilidad de estudiar cómo es que afecta el tipo de soporte en la reacción de foto degradación y la cantidad de fase activa presente en cada uno de los materiales.

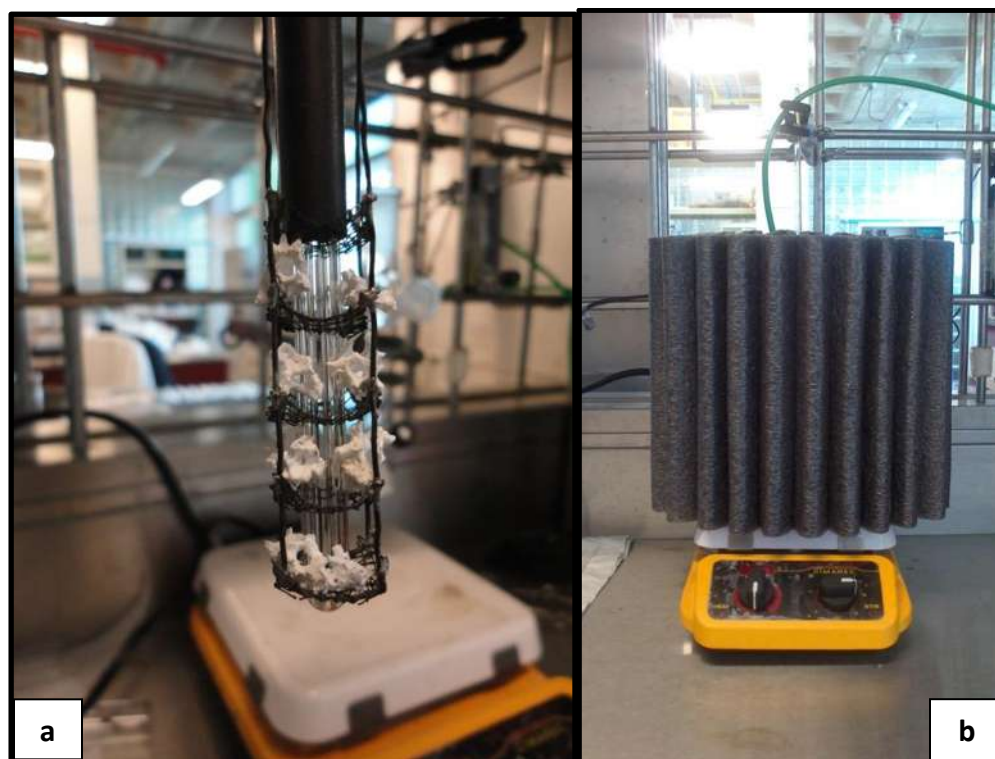


Figura 3.6. Sistema de reacción a) Arreglo del catalizador soportado en la malla de acero inoxidable, b) Arreglo general del sistema de reacción.

3.5 Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) es una medida aproximada del contenido total de materia orgánica presente en una muestra de agua. La DQO determinada se expresa como “el oxígeno equivalente al contenido de materia orgánica”, en miligramos por litro (mg/L). Esta materia orgánica en condiciones naturales puede ser biodegradada lentamente (esto es oxidada) a CO_2 y H_2O mediante

un proceso lento que puede tardar, desde unas pocas días hasta unos cuantos millones de años, dependiendo del tipo de materia orgánica presente y de las condiciones de la biodegradación. En las pruebas de DQO se acelera artificialmente el proceso de biodegradación que realizan los microorganismos, mediante un proceso de oxidación forzada, utilizando oxidantes químicos y métodos debidamente estandarizados, que tienen por objeto garantizar la reproducibilidad y comparabilidad de las mediciones.

Las sustancias orgánicas e inorgánicas oxidables presentes en la muestra, se oxidan mediante reflujo en solución fuertemente ácida (H_2SO_4) con un exceso conocido de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en presencia de sulfato de plata (AgSO_4) que actúa como agente catalizador, y de sulfato mercurico (HgSO_4) adicionado para remover la interferencia de los cloruros. La digestión de la muestra se realiza a $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante dos horas, después de la digestión el valor de DQO se obtiene en un equipo UV/vis [69].

Para el análisis de DQO se utilizó una solución de digestión marca HACH para DQO en un rango de 0-1500 ppm, la lectura de la DQO se llevó a cabo en el Espectrofotómetro UV/vis HACH DR-5000 (figura 3.88) proporcionado por el CCIQS UAEM-UNAM.



Figura 3.7. Espectrofotómetro UV/vis HACH DR-5000.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la investigación de acuerdo a la metodología. Se reportan las variables que se estudiaron y los análisis de caracterización respectivamente. En la primera parte se muestran los resultados correspondientes al soporte mesoporoso (monolito de SiO_2), después se muestran los resultados de la inmersión en la solución precursora de TiO_2 mesoporoso tanto para el soporte de SiO_2 como para los monolitos reticulados de α -alúmina (Al_2O_3). Se presenta la caracterización de los materiales $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ por fisisorción de N_2 , DRX, MET, MEB, Espectroscopia Foto-electrónica de Rayos X y finalmente las pruebas de degradación de 4-clorofenol utilizando los monolitos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ y los monolitos de ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$).

4.1 Obtención del soporte mesoporoso de SiO_2 vía EISA

Con la finalidad de obtener monolitos mesoporos de SiO_2 se utilizó el método EISA en el cual se realizaron varias pruebas de las cuales se obtienen resultados que se presentan a continuación.

4.1.1 Formación del monolito mediante el método EISA

Uno de los aspectos fundamentales del trabajo fue la formación de los monolitos mediante la adición de un surfactante. R. Regalado en el 2010 [70] reportó la formación de monolitos sintetizados por el método Sol-Gel usando una relación agua/etanol/TEOS 16/4/1 a 60°C , los cuales presentaron un diámetro de 15 mm y un espesor de 1 mm en un tiempo de 22 días. La síntesis de los materiales fue catalizada vía ácida, en esta reacción el precursor (TEOS) reacciona con las moléculas de agua formando grupos siloxanos. La forma del monolito se moldeó con un recipiente y la evaporación del solvente se controló mediante la perforación de la tapa.

Con la intención de ampliar el diámetro de poro de los monolitos de SiO_2 se utilizaron 4 diferentes surfactantes a una relación molar (precursor/surfactante) de 5.3 y 3.5 los cuales fueron: como surfactantes catiónicos se utilizaron Bromuro de Hexadecil

Trimetil Amonio $C_{19}H_{42}BrN$ (CTAB) y el Bromuro de Tetrametil Amonio $C_4H_{12}BrN$ (TMAB); como templantes no-iónicos se utilizaron el Laurato de Sorbiatn Polietoxilado $C_{58}H_{114}O_{26}$ (T-20) y el copolímero de tribloque $EO_{101}PO_{56}EO_{101}$ (donde EO-poli (óxido de etileno) y PO-poli(oxido de propileno)), $HO(C_2H_4O)_{101}(C_3H_6O)_{56}(C_2H_4O)_{101}H$ (P-127).

En la síntesis con surfactantes de alto peso molecular como el T-20 y el P-127 se forman polvos después del tratamiento térmico, como se muestra en la figura 4.1. Este comportamiento se encuentra asociado al tamaño y forma de la micela obtenida para cada uno de los surfactantes utilizados [71].

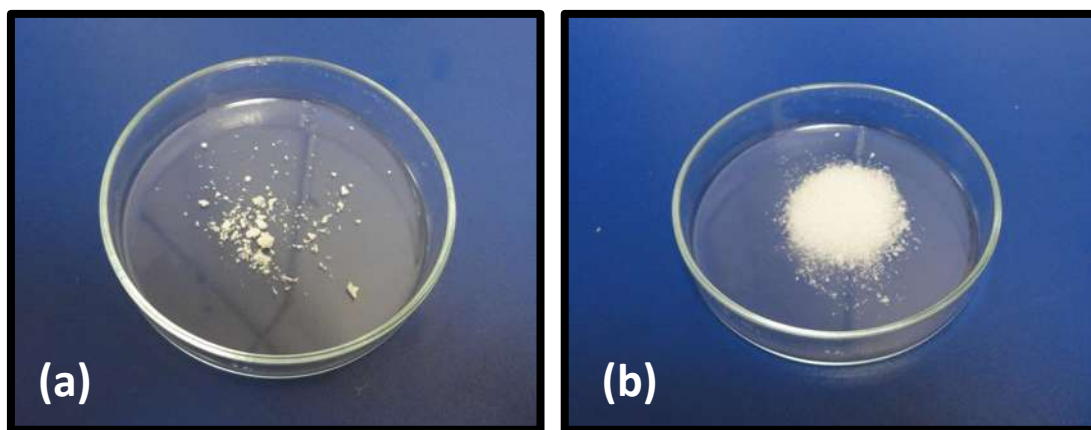


Figura 4.1. Materiales sintetizados v ía EISA (a) T-20 (b) P-127.

La síntesis de monolitos haciendo uso de surfactantes de bajo peso molecular como son el TMAB y CTAB si conduce a la formación de los monolitos lo cual se muestra en la figura 4.2. En la figura 4.2-a se muestran los materiales sintetizados con el surfactante TMAB, estos materiales si forman los monolitos, sin embargo su estructura es muy frágil ya que una vez que son tratadas térmicamente ocurre fractura de los mismos, mientras que los monolitos sintetizados con CTAB presentan las mejores propiedades de conformación y estabilidad estructural después de ser tratados térmicamente (ver figura 4.2-b). Los materiales sintetizados con el CTAB forman los monolitos 24 días después de haber iniciado la reacción.

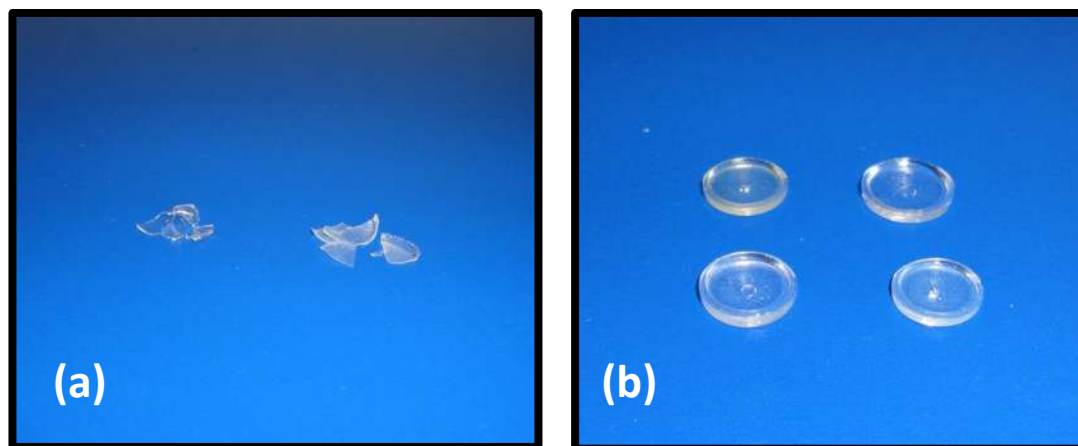


Figura 4.2. Materiales sintetizados vía EISA (a) TMAB (b) CTAB.

4.1.2 Efecto de la concentración del surfactante sobre el monolito de SiO_2

Para evaluar el efecto del surfactante sobre la matriz de SiO_2 , se realizaron pruebas con relaciones molares precursor/surfactante 5.3 y 3.5 [60], Soller-Illia et al. [72] han reportado que la forma en que se organizan estas mesoestructuras depende de la relación precursor/surfactante. Los resultados se analizaron mediante el equipo Autosorb-1, de Quantachrome, evaluando el área superficial y el tamaño de poro.

La tabla 4.1 muestra el tamaño de poro promedio para cada una de las muestras sintetizadas con los diferentes surfactantes, a relación precursor/surfactante de 3.5. El uso del surfactante P-127 contribuye a la obtención de un tamaño de poro promedio de 3.4 nm mientras que el T-20 muestra un carácter bimodal alrededor de 3.8nm y 1.4nm, las muestras sintetizadas con CTAB y TMAB a relación molar precursor/surfactante de 3.5 no se logra obtener mesoporidad. La tabla 4.2 muestra los resultados al usar una relación molar precursor/surfactante de 5.3, en este caso al aumentar la cantidad de surfactante CTAB se obtiene un carácter bimodal en los monolitos dentro del rango de la mesoporosidad (2.3 nm y 3.45 nm), mientras que el surfactante P-127, T-20 y el TMAB presentan comportamiento similar sobre el tamaño de poro que la relación precursor/surfactante de 3.5.

Tabla 4.1. Efecto del surfactante sobre el tamaño de poro para la relación precursor/surfactante 3.5.

Tipo de Surfactante	Diámetro promedio de poro (nm)	
	Poro	Bimodal
CTAB	1.935	
TMAB	1.421	
T-20	1.416	3.814
P-127	3.396	

Tabla 4.2. Efecto del surfactante sobre el tamaño de poro para la relación precursor/surfactante 5.3.

Tipo de Surfactante	Diámetro promedio de poro (nm)	
	Poro	Bimodal
CTAB	2.189	3.407
TMAB	1.421	
T-20	1.412	3.823
P-127	3.396	

La figura 4.3 muestra el efecto de la adición de surfactante y de la relación precursor/surfactante en el área superficial específica. Se observa que las muestras preparadas con CTAB presentan valores de área superficial superiores a las de los otros surfactantes. Los valores obtenidos para el CTAB son $1280 \text{ m}^2/\text{gr}$ para una relación precursor/surfactante de 5.3 y $1175 \text{ m}^2/\text{gr}$ para una relación precursor/surfactante de 3.5. La muestra mesoporosa sintetizada con el surfactante TMAB tiene un valor de área superficial de $760 \text{ m}^2/\text{gr}$ para la relación de 3.5 y de $560 \text{ m}^2/\text{gr}$ para la relación de 5.3, los materiales sintetizados con los surfactantes P-127 y T-20 en los cuales se obtuvieron tamaños de poro más grandes disminuyen considerablemente el valor del área superficial, además de considerar que ocurrió un colapso de la estructura cuando fueron tratados térmicamente debido a la eliminación del surfactante durante la calcinación.

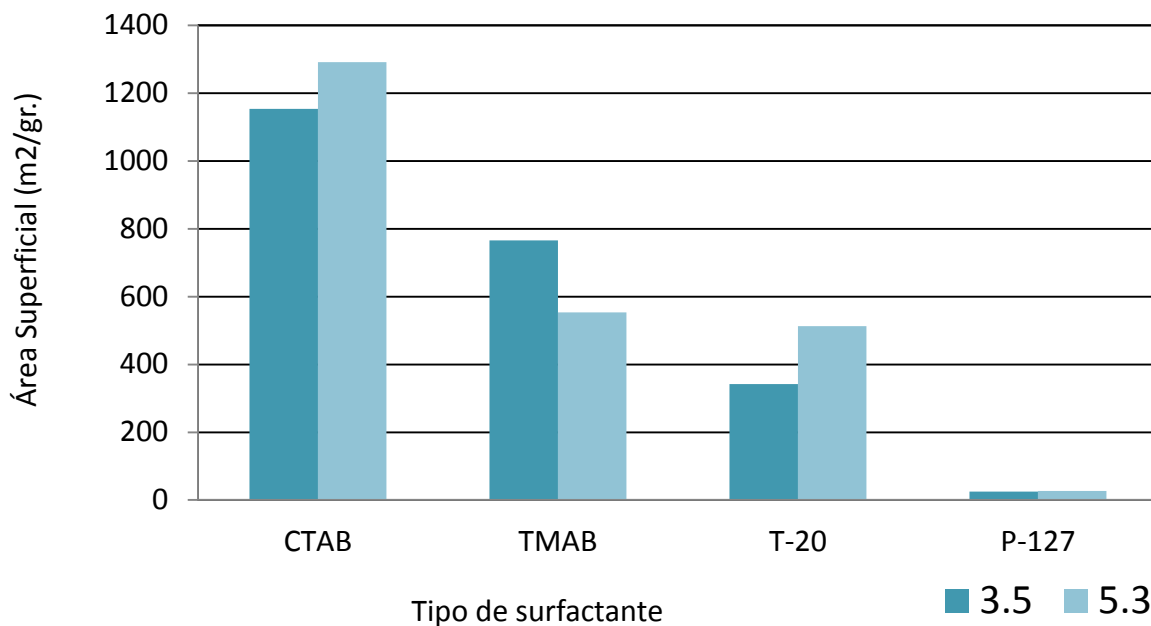


Figura 4.3. Efecto del surfactante y de la relación precursor/surfactante en el área superficial específica.

La figura 4.4 muestra la isoterma de adsorción-desorción de N_2 para el monolito mesoporoso de SiO_2 y su respectiva distribución de tamaño de poro para la muestra sintetizada con el surfactante CTAB a relación precursor/surfactante de 5.3. La muestra exhibe área superficial específica de $1280 \text{ m}^2/\text{gr}$ con un tamaño de poro bimodal (3.45 nm y 2.3 nm). La isoterma corresponde al tipo IV característica de los materiales mesoporosos [72]. La forma de la histéresis del gráfico de absorción-desorción de N_2 corresponde al tipo A, característica de poros ordenados. El análisis del diseño de experimentos para las muestras sintetizadas se muestra en el Anexo 1.

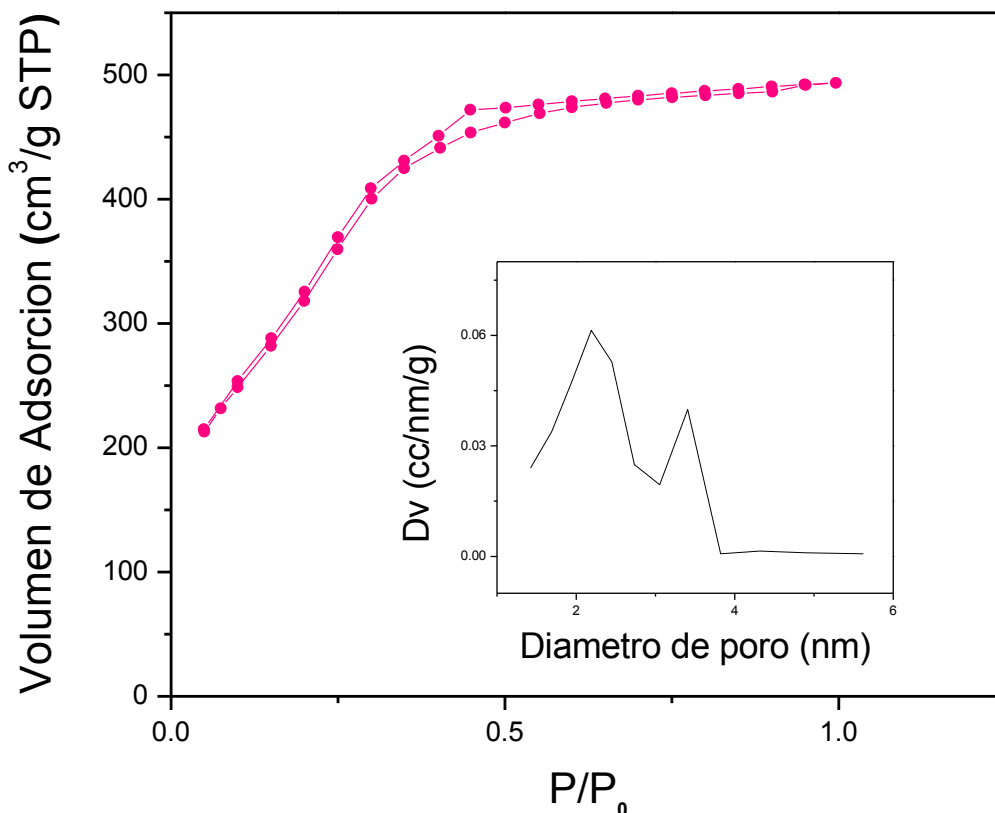


Figura 4.4. Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para las muestras sintetizadas con CTAB a relación precursor/surfactante de 5.3.

4.1.3 Efecto de la temperatura de calcinación sobre los monolitos mesoporosos de SiO_2

Con la finalidad de incorporarle resistencia mecánica y estabilidad al monolito de SiO_2 , además de eliminar la fase orgánica (surfactante), las muestras con surfactante TMAB y CTAB se sometieron a tratamiento térmico a 400°C y 500°C con velocidad de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. La figura 4.5 muestra los monolitos calcinados a 400°C , como se puede observar a esta temperatura el componente orgánico aún persiste en dentro de la matriz de SiO_2 , el carbón presente en las muestras calcinadas a 400°C corresponde al surfactante que se agregó durante la síntesis. Las muestras que fueron calcinadas a 500°C (figura 4.6) no presentan zonas oscuras, por lo que a esta temperatura se logró remover completamente el surfactante del monolito de SiO_2 . Las

muestras que se calcinaron a 400°C no se caracterizaron mediante fisisorción de N_2 dado que no presentaron la apariencia buscada además de que su estructura fue más frágil.



Figura 4.5. Tratamiento térmico de los monolitos de SiO_2 a 400°C.



Figura 4.6. Tratamiento térmico de los monolitos de SiO_2 a 500°C.

4.2 Inmersión de los monolitos de SiO_2 y de Al_2O_3 en la solución de TiO_2 vía EISA

El estudio de depósito de TiO_2 en los monolitos de SiO_2 y Al_2O_3 se llevó a cabo mediante un proceso de inmersión en la solución de TiO_2 . Para esto se realizó un diseño experimental 2^2 factorial, como se indica en la tabla 4.3, donde los monolitos fueron sometidos a inmersión por diferentes ciclos, recordando que un ciclo contempla la inmersión, secado a $120\text{ }^\circ\text{C}$ y calcinación a $400\text{ }^\circ\text{C}$. El análisis del diseño experimental se muestra en el Anexo 1.

Tabla 4.3. Diseño experimental 2^2 factorial para la inmersión de los monolitos de SiO_2 , modificando el Número de ciclos es el factor y Tiempo de inmersión.

Número de Ciclos	Tiempo de inmersión	
	0.5 horas	1 hora
3 Ciclos	RCT1	RCT2
4 Ciclos	RCT3	RCT4

En la tabla 4.4 se muestra el promedio de porcentaje en peso ganado después de cada ciclo de inmersión, la muestra **RCT2** presenta un porcentaje más alto de peso ganado después de las 3 inmersiones, incluso más alto que las muestras sometidas a 4 ciclos, la muestra RCT1 presenta el porcentaje más bajo de ganancia de peso de toda la serie.

Tabla 4.4. Porcentaje de peso ganado para los monolitos SiO_2 en solución de TiO_2 .

Muestra	% De peso ganado				Total
	1er Ciclo	2do Ciclo	3er Ciclo	4to Ciclo	
RCT1	5.81	4.52	3.97	-----	14.30
RCT2	6.62	6.12	5.79	-----	18.53
RCT3	5.93	4.99	4.58	0.25	15.75
RCT4	6.45	5.45	5.13	0.36	17.39

Posterior a los ciclos de inmersión, a los materiales obtenidos se les determinó el tamaño de poro y el área superficial mediante el método de adsorción-desorción de N_2 en el equipo Autosorb-1, de Quantachrome, evaluando el área superficial por el método BET y la distribución de tamaño de poro por el método BJH. Los resultados se muestran en la tabla 4.5, como se puede observar las muestras que obtuvieron una ganancia de peso presentan más reducción en el área superficial y el tamaño promedio del poro comparada con el monolito de SiO_2 sin TiO_2 , es decir que el área superficial y porosidad dependen de la ganancia en peso, esto puede ser atribuido a la cantidad de TiO_2 que se fijó en la superficie de los poros del monolito de SiO_2 .

Tabla 4.5. Tamaño de poro promedio y área superficial para las muestras sometidas a inmersión (TiO_2/SiO_2).

Muestra	Área superficial (m^2/g)	Tamaño de poro (nm)
RCT1	843.4	3.4
RCT2	617.1	3.1
RCT3	810.3	3.4
RCT4	741.5	3.2

La figura 4.7 muestra la isoterma de adsorción y desorción para la titania soportada en SiO_2 (muestra RCT2) y su respectiva distribución de tamaño de poro, se puede observar que la isoterma corresponde al tipo IV, característica de los materiales mesoporosos, con histéresis del tipo A, correspondiente a materiales con poros abiertos en los extremos.

Para el caso de los monolitos reticulados de α -alúmina (Al_2O_3) se utilizó el diseño experimental el cual está distribuido como se muestra en la tabla 4.6, para ello a los monolitos de α -alúmina se les dio el mismo tratamiento térmico de $500\text{ }^\circ C$ antes de la inmersión para eliminar posibles contaminantes en la superficie del material.

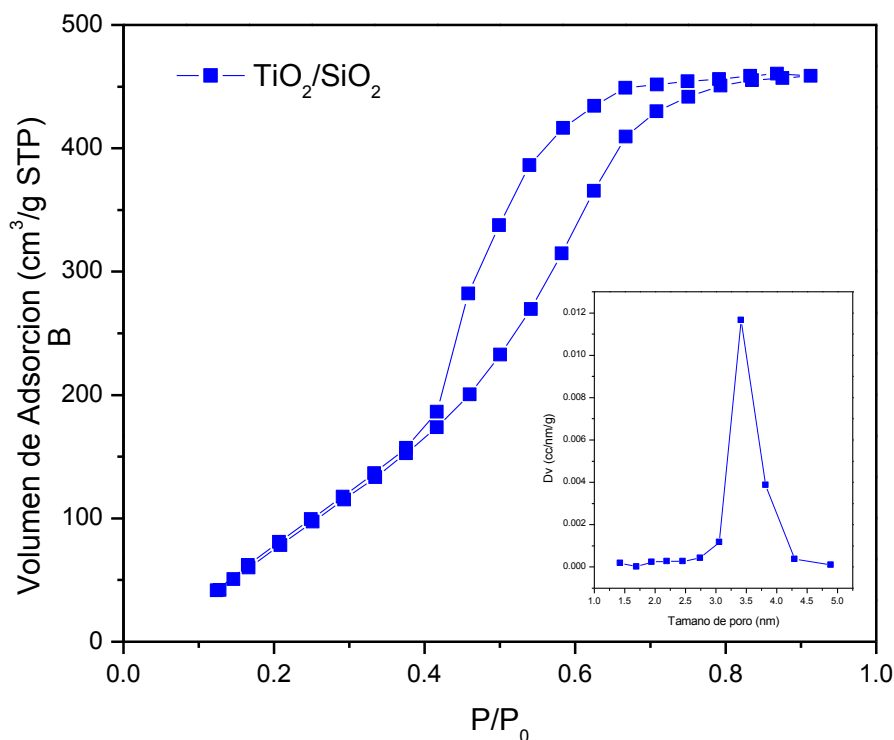


Figura 4.7. Isotherma de adsorción-desorción y distribución del tamaño de poro para la muestra RCT2 ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$)

Tabla 4.6. Tratamientos de inmersión para los monolitos de Al_2O_3 .

Número de Ciclos	Tiempo de inmersión	
	0.5 horas	1 hora
3 Ciclos	RAL1	RAL2
4 Ciclos	RAL3	RAL4

La tabla 4.7 muestra el promedio del porcentaje de ganancia de peso de los materiales $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ después de la inmersión. A diferencia del tratamiento con los monolitos de SiO_2 , los materiales de TiO_2 -alúmina presentan menor ganancia en peso de aquí que los materiales sometidos a 0.5h tienen una ganancia de peso mayor, que los materiales sometidos a 1h, esto se puede atribuir a que en éste tipo de soportes el TiO_2 se deposita en la superficie del material, ya que el área superficial de la α -alúmina

reticulada es muy baja, a diferencia de los monolitos de SiO_2 que poseen una mayor área superficial específica.

Tabla 4.7. Porcentaje de peso ganado para los monolitos de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Muestra	% De peso ganado				Total
	1er Ciclo	2do Ciclo	3er Ciclo	4to Ciclo	
RAL1	4.23	4.07	3.55	-----	11.85
RAL2	3.92	3.15	2.95	-----	10.02
RAL3	4.28	4.13	3.67	0.94	13.02
RAL4	3.89	3.12	2.94	0.84	10.79

4.3 Difracción de rayos X

En la figura 4.8 se muestran los patrones de difracción para las muestras sintetizadas. La muestra de óxido de titanio calcinada a 400°C en polvo muestra los picos característicos de la fase anatasa correspondientes a los planos (101), (004), (200), (105) y (211) [73, 74]. El soporte de SiO_2 no presenta ningún pico característico en DRX por lo que se puede considerar como un material desorganizado, mientras que el monolito después de las inmersiones, presenta los picos característicos de la fase anatasa. Ninguna de las muestras presenta indicios de otras fases como la fase rutilo o la fase brookita.

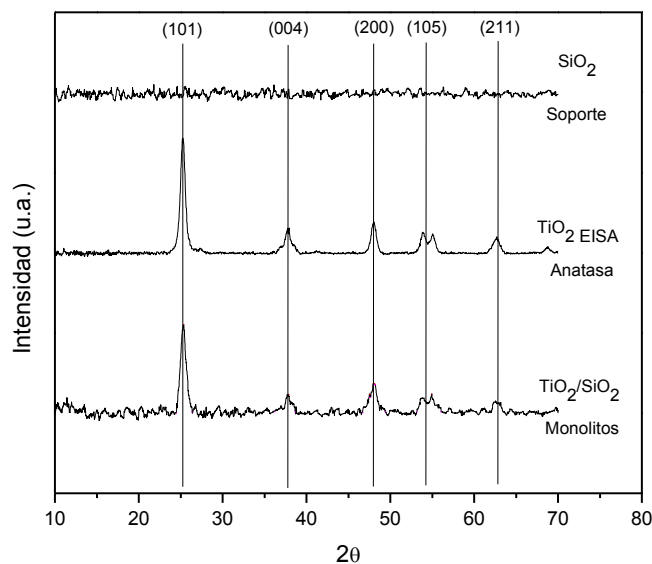


Figura 4.8. Patrones de difracción de rayos X para las muestras: Soporte (SiO₂), Anatasa (TiO₂), Monolito (TiO₂/SiO₂).

En la figura 4.9 se muestra el patrón de difracción de la Degussa P-25, donde se puede observar la presencia de fase anatasa y fase rutilo [75]. Haciendo una comparación, nuestros materiales no presentan la fase de rutilo presente en el TiO₂ de carácter comercial.

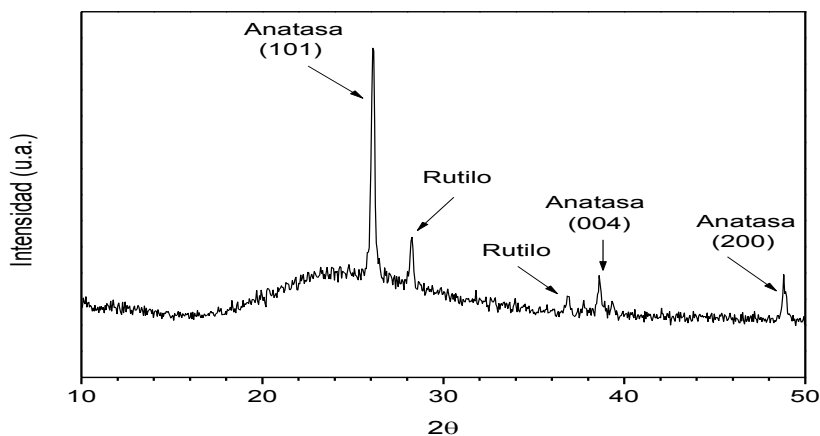


Figura 4.9. Patrón de difracción de rayos X para el TiO₂ (Degussa P-25).

4.4 Microscopia electrónica de transmisión

Para el análisis en MET se caracterizaron por separado al TiO_2 en polvo y los monolitos de SiO_2 sintetizados por el método EISA. Esto con el objetivo de estudiar algunos parámetros estructurales que quizá en conjunto sería complicado poderlos localizar. La figura 4.10 muestra el crecimiento cristalino de SiO_2 calcinado a 500°C con un ordenamiento hexagonal 2D correspondiente al plano (100) [76], lo que hace suponer que se encuentra parcialmente organizado en pequeños cristalitas y que mediante DRX no fue posible establecer su estructura, además se observan algunas otras zonas amorfas [77].

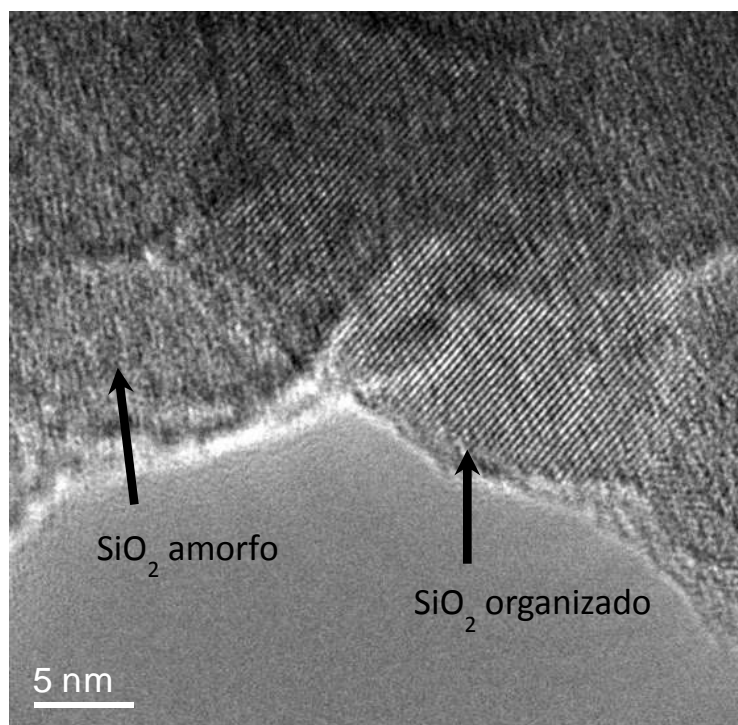


Figura 4.10. Imagen MET del soporte de SiO_2 .

La figura 4.11 muestra la imagen MET del TiO_2 , sintetizada a 25°C y calcinada a 400°C preparada usando CTAB como surfactante con relación precursor/surfactante de 5.3, en la que se observa un tamaño promedio de cristal de 9 nm hasta 15 nm, de la imagen MET también se puede observar que los cristales de anatasa están orientados en el plano (101) [78] con un espaciamiento interatómico de 0.35 nm.

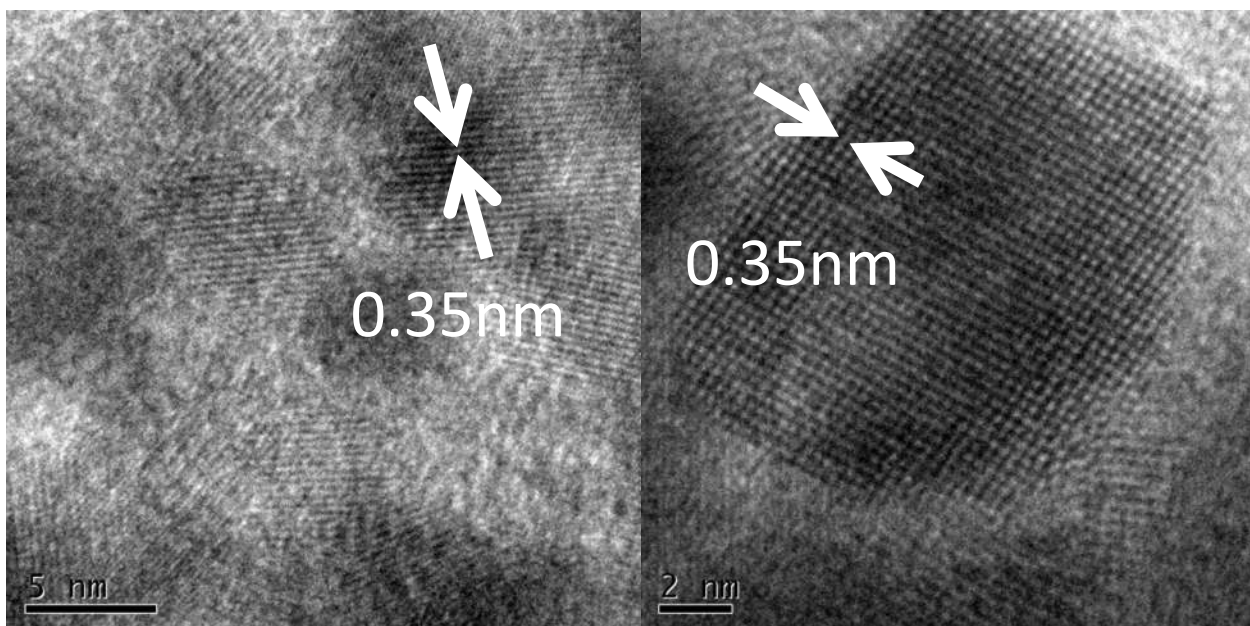


Figura 4.11. Imagen MET de alta resolución del TiO₂ fase anatasa.

4.5 Microscopia electrónica de barrido

El análisis de microscopia electrónica de barrido se aplicó a las muestras sintetizadas TiO₂/SiO₂. Los resultados se presentan para las cuatro muestras obtenidas después de los ciclos de inmersión del SiO₂. La figura 4.12 muestra la morfología de la superficie del catalizador RCT3, en el que se observan fracturas en la superficie del monolito, lo cual corresponde a la película de TiO₂ formada, en el análisis de EDS por zona se puede observar la presencia de SiO₂ y de TiO₂, las fracturas se pueden atribuir al proceso de secado después de los ciclos de inmersión, aunado a esto el uso de ultrasonido durante cada ciclo. La figura 4.13 muestra el análisis puntual de la superficie del monolito, en donde predomina el SiO₂. En la figura 4.14 se muestra un segundo análisis puntual pero esta vez sobre las fracturas que se observan en la superficie del catalizador, estas fracturas corresponden a la fase de TiO₂. Estas imágenes confirman la presencia del TiO₂ sobre la el soporte de SiO₂ y nos dan una idea de la forma en que interactúan la fase activa con el soporte.

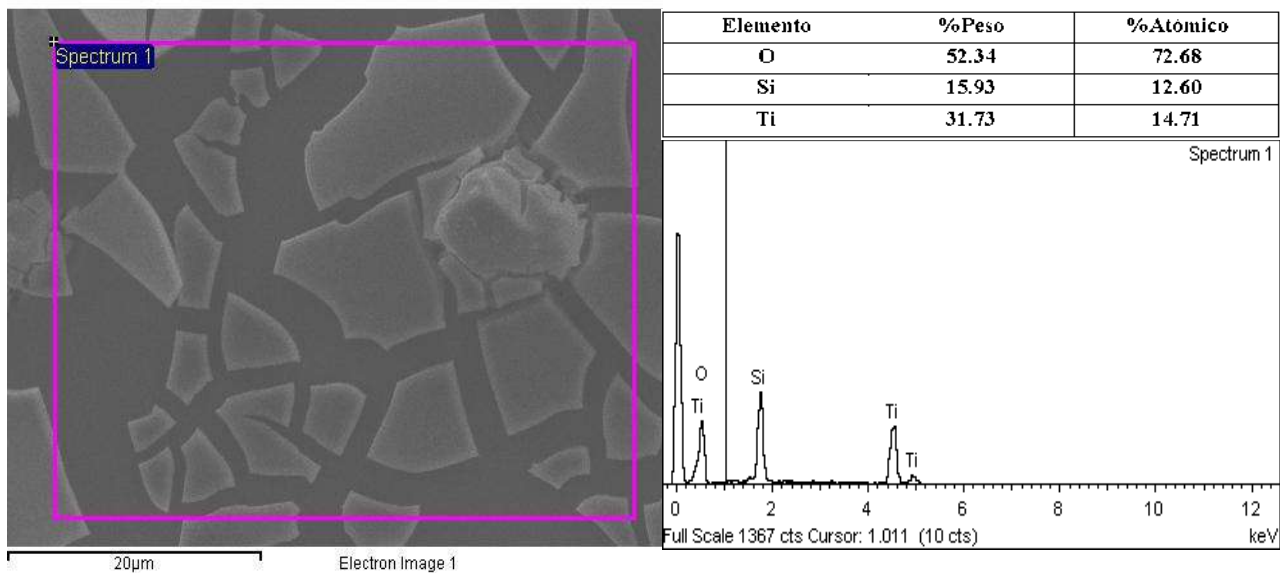


Figura 4.12. Micrografía de barrido para la muestra RCT3 (4c/0.5h). Análisis por zona.

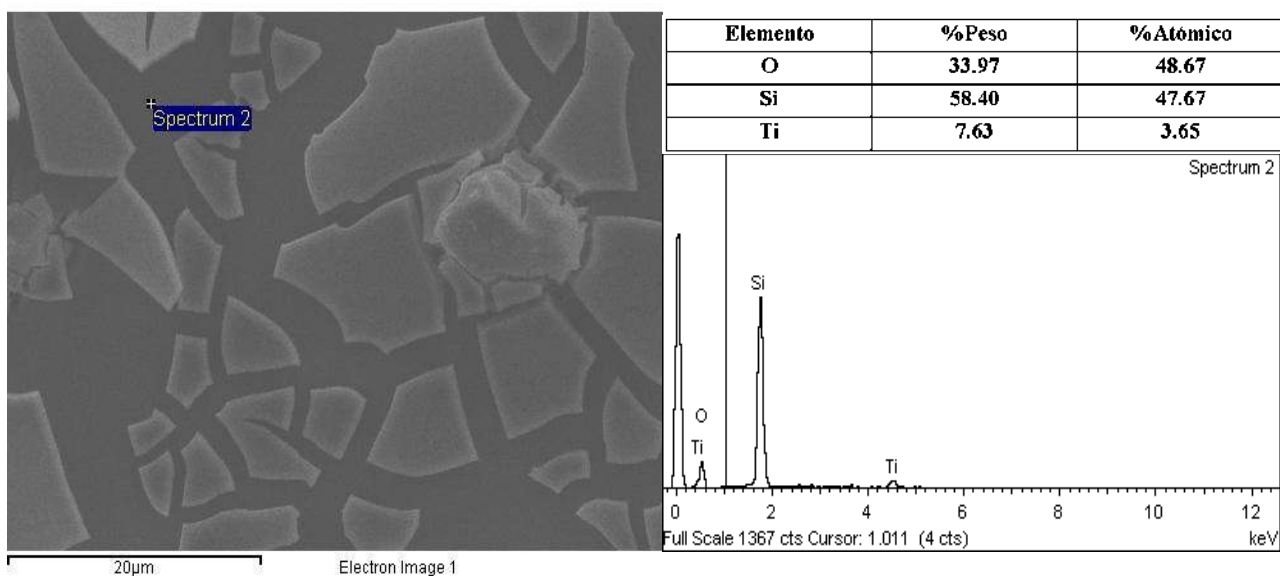


Figura 4.13. Micrografía de barrido para la muestra RCT3 (4c/0.5h). Análisis puntual para la fase de SiO_2 .

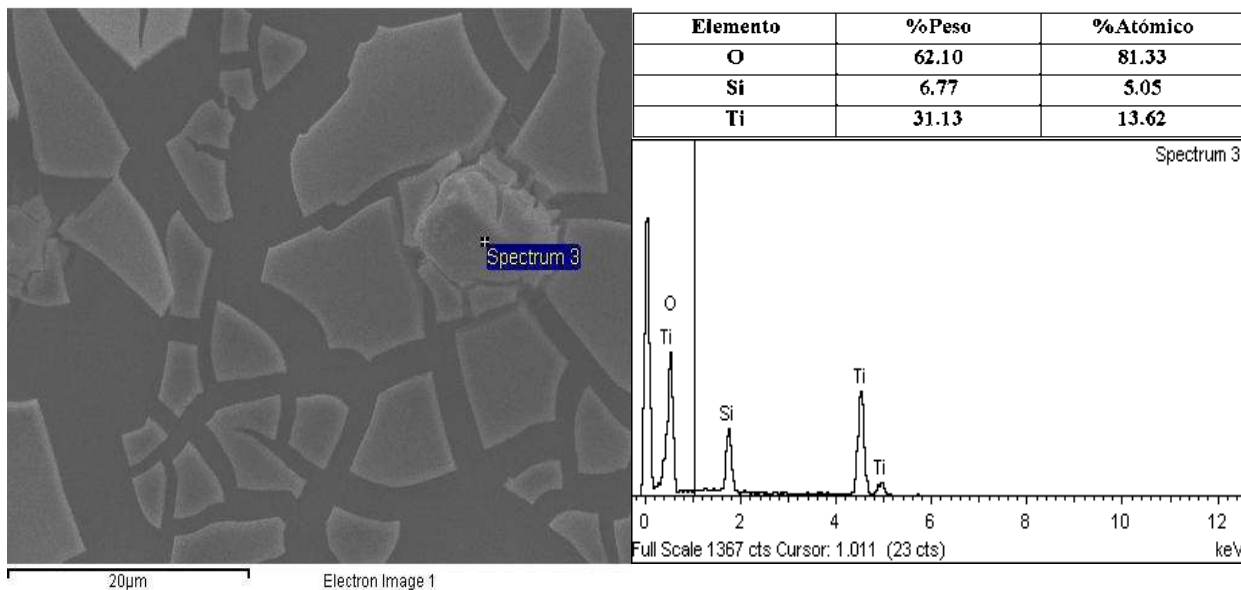


Figura 4.14. Micrografía de barrido para la muestra RCT3 (4c/0.5h). Análisis puntual para la fase de TiO_2 .

La figura 4.15 muestra el análisis por zona de la muestra RCT4, esta muestra se sometió a 4 ciclos de inmersión durante 1 hora, en esta figura se puede observar un aumento en la intensidad de la señal del Ti obtenida por el análisis de EDS lo que indica el aumento en la cantidad de TiO_2 en la superficie del monolito. De manera similar en la muestra RCT3 se observa el agrietamiento de la superficie formada de TiO_2 provocada por los procesos de inmersión en ultrasonido y el proceso de secado del catalizador. En la figura 4.16 se muestra un análisis puntual para un segmento fracturado. Como se puede observar en el análisis EDS solo aparecen los picos correspondientes al TiO_2 , lo que corrobora su presencia en la superficie del monolito, otro factor importante es que aunque el método de agitación fue mediante ultrasonido, existe una buena adhesión de la película de TiO_2 sobre el monolito de SiO_2 , esto posiblemente se debe en gran medida a la formación de los grupos silanoles (Si-O-H) [63]. En la superficie del soporte de SiO_2 se forman grupos silanoles (Si-O-H) después del tratamiento térmico, los grupos silanoles son muy activos y poseen actividad de adsorción, es aquí donde se forma el enlace para el TiO_2 [79].

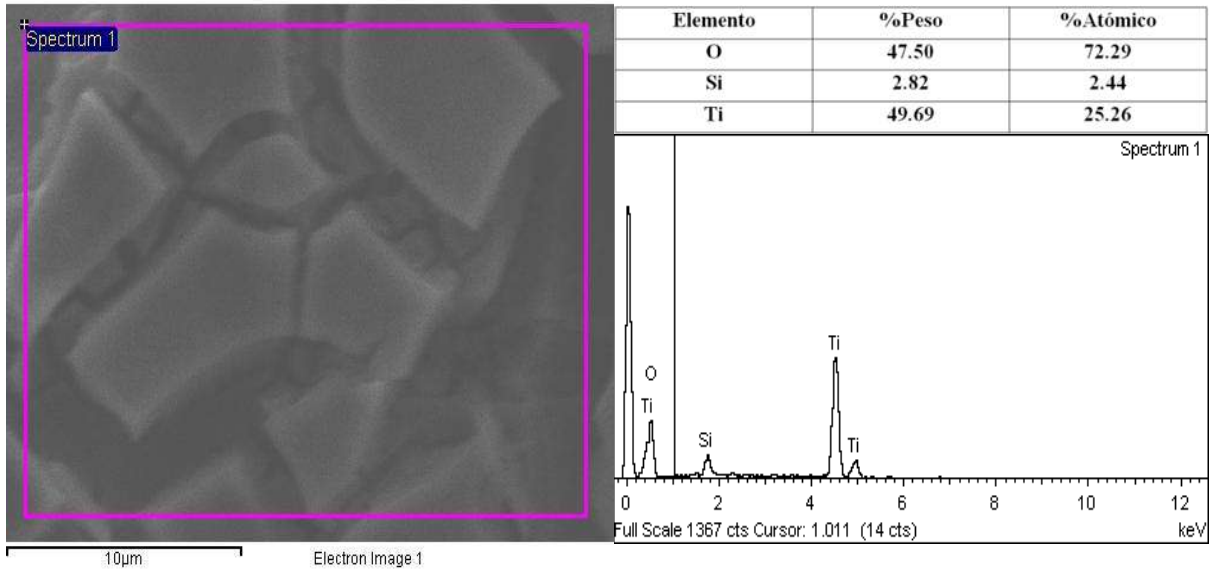


Figura 4.15. Micrografía de barrido para la muestra RCT4 (4c/1h). Análisis por zona.

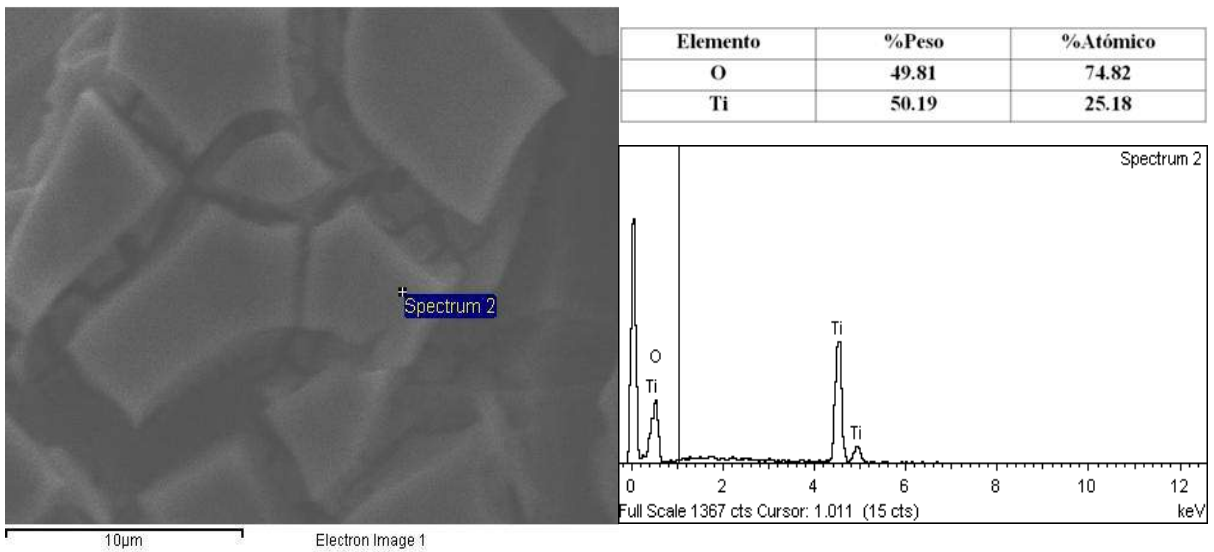


Figura 4.16. Micrografía de barrido para la muestra RCT4 (4c/1h). Análisis puntual para la fase de TiO_2 .

La figura 4.17 presenta el análisis por zona de la muestra RCT1, este material fue sometido a 3 ciclos de inmersión durante media hora, es por ello el incremento en las señales para el Si, el decremento en la señal del Ti es un índice de la poca cantidad de TiO_2 que se fijó en la superficie a estas condiciones, se puede observar además el agrietamiento de la película sobre la superficie del material, las siguientes figuras 4.18 y

4.19 representan los análisis puntuales sobre la misma muestra, en ellos se puede observar que los picos del Si siguen apareciendo con gran intensidad.

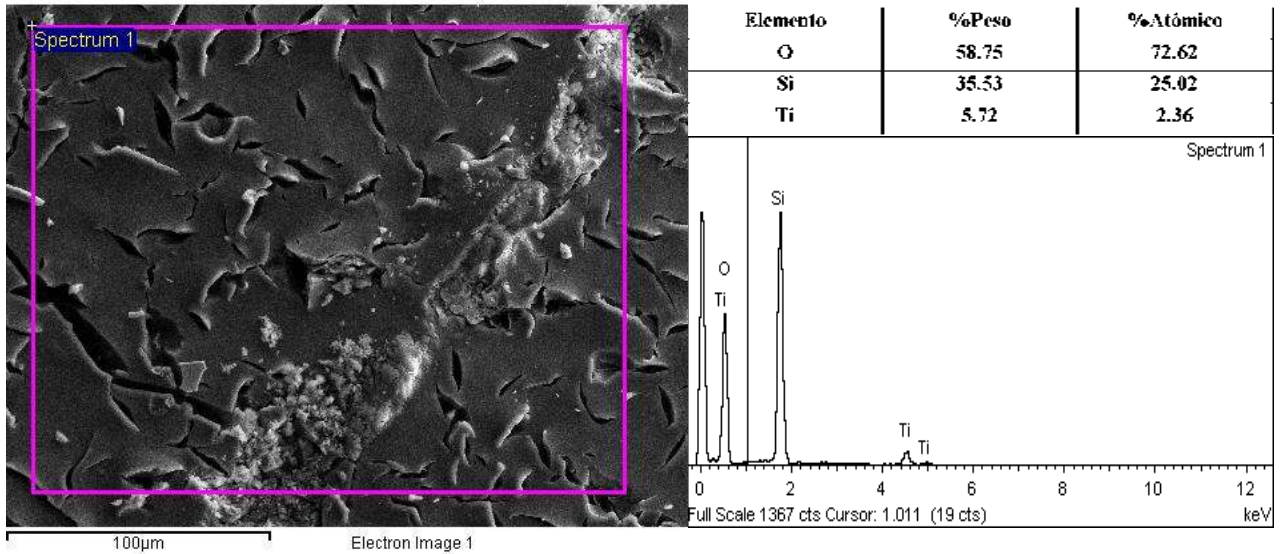


Figura 4.17. Micrografía de barrido para la muestra RCT1 (3c/0.5h). Análisis por zona.

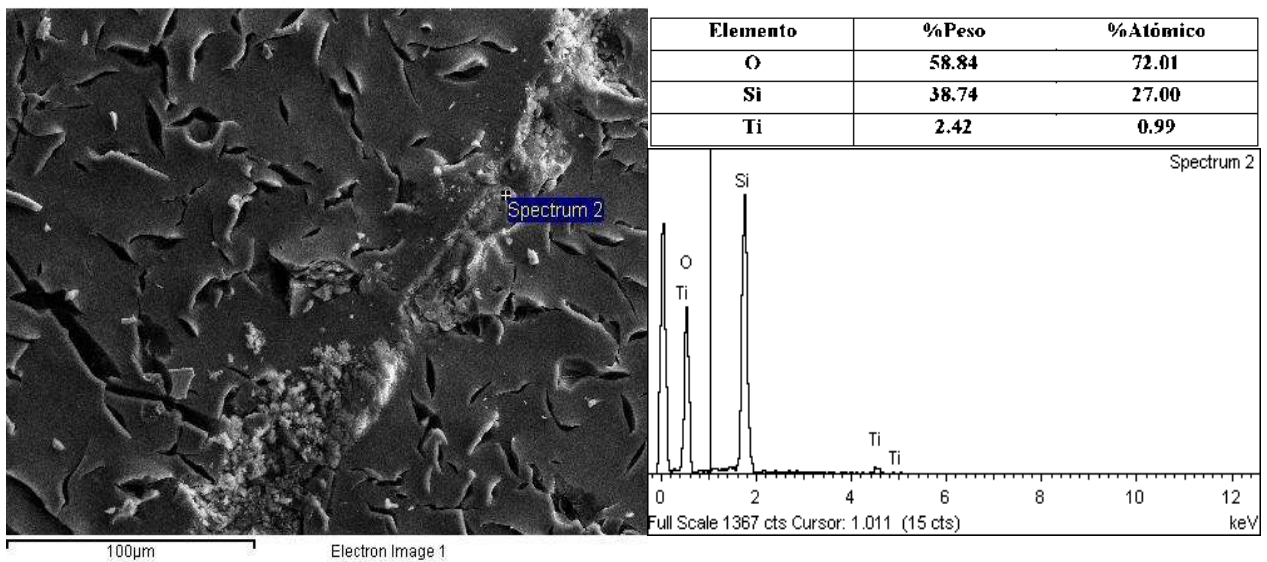


Figura 4.18. Micrografía de barrido para la muestra RCT1 (3c/0.5h). Análisis puntual para la fase de SiO_2 .

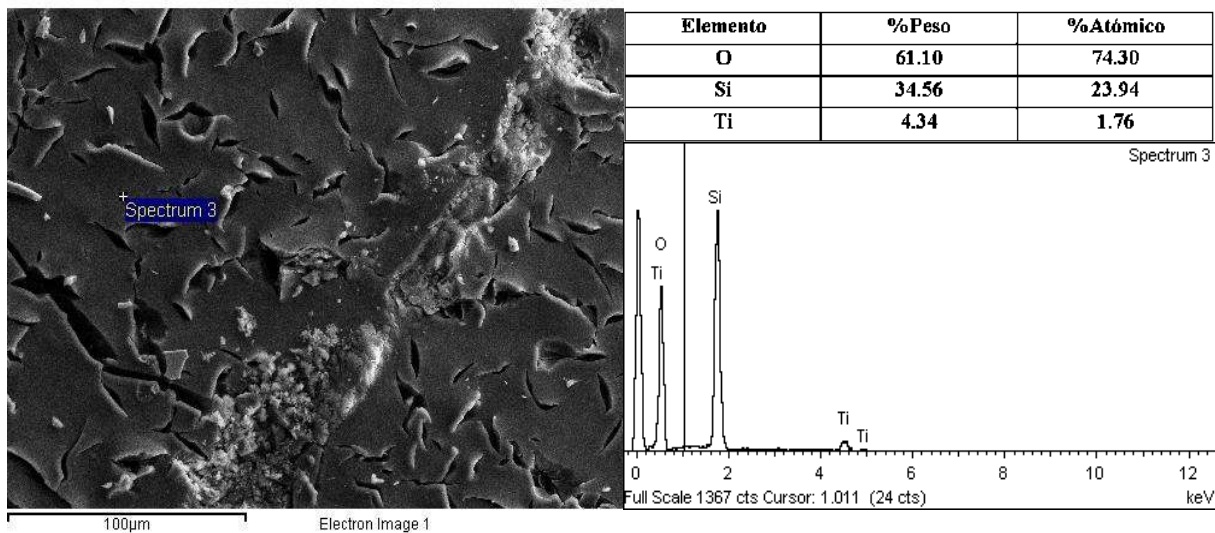


Figura 4.19. Micrografía de barrido para la muestra RCT1 (3c/0.5h). Análisis puntual para la fase de TiO_2 .

La figura 4.20 muestra el análisis por zona para la muestra RCT2 sometida a 3 ciclos de inmersión durante 1h, se observan agrietamientos debido a los procesos de secado y calcinado.

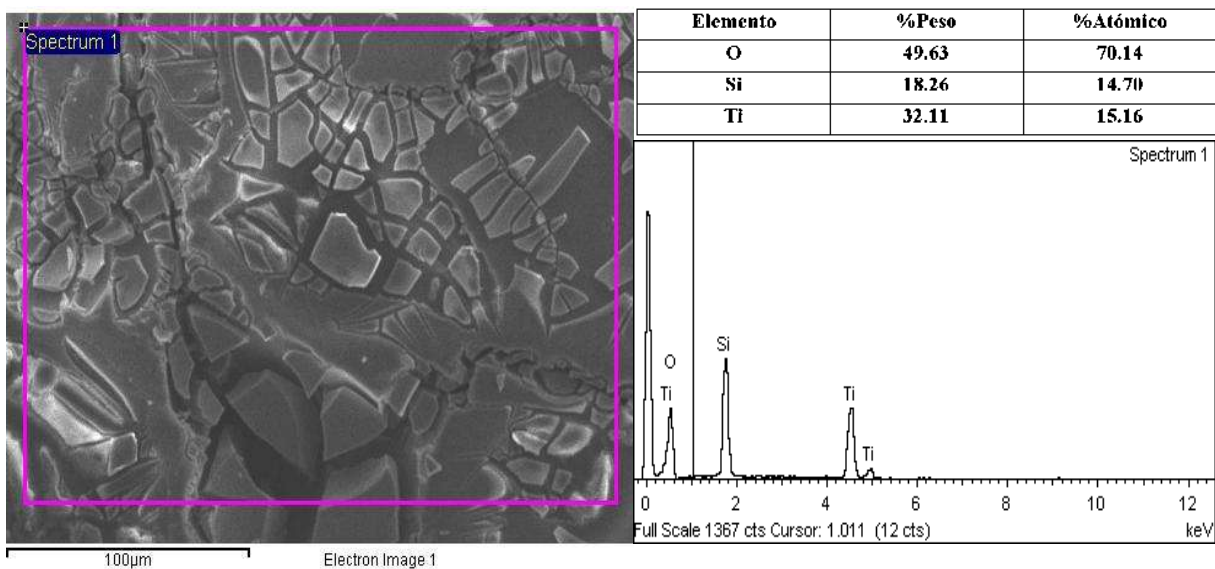


Figura 4.20. Micrografía de barrido para la muestra RCT2 (3c/1h). Análisis por zona.

4.6 Espectroscopia foto-electrónica de rayos X

Los materiales de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sometidos a inmersión se caracterizaron mediante la Espectroscopia Foto-electrónica de rayos X, los espectros XPS de los materiales están referidos al pico de carbono C1s (285 eV) que resulta de la calibración del equipo, este pico aparece en todas los espectros que se analizaron. De forma general se reconocen cuatro áreas principalmente, la primera corresponde a la región del C 1s comprendida en el rango de 280-295 eV, la región de O 1s comprendida entre 530-540 eV, la región del Si 2p en el rango de 100-110eV, y la región del Ti 2p entre 455-465 eV. En la figura 4.21 se muestran los espectros XPS para los monolitos con TiO_2 . El espectro para la muestra RCT1, la muestra RCT2, la muestra RCT3 y finalmente la muestra RCT4. La señal para el fotoelectrón del Ti 2p se distingue claramente en todos los espectros en 458.5 eV, así como los picos para las especies de Oxígeno (1s 532.9 eV) y Carbono (1s 285.9 eV) y en algunos casos los de las especies de Si (2p a 106.3 eV). En los espectros aparecen picos XPS en menor intensidad para el titanio en diferentes orbitales (Ti 3p, Ti 2s, Ti 3p) lo cual indica la formación de compuestos con diferentes estados de valencia. En los espectros también se nota una disminución en la intensidad de Si (Si 2p y Si 2s), que puede ser atribuida a la formación de la película de TiO_2 en la superficie del monolito [80, 81].

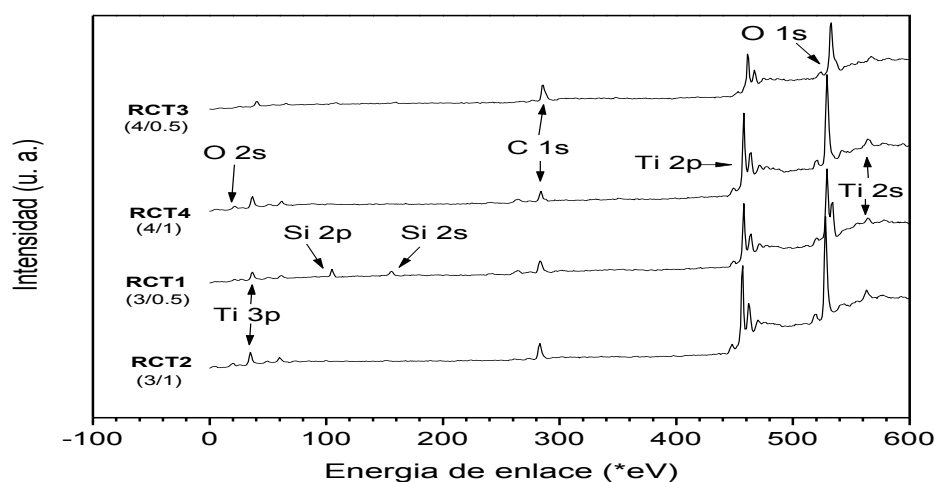


Figura 4.21. Espectros XPS de los monolitos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.

Para ejemplificar qué sucede en cada una de las regiones del espectro XPS en la figura 4.22 se muestran los espectros por regiones correspondientes a la muestra RTC4, la figura 4.22-a corresponde al Si (2p), en el cual se distinguen 4 diferentes energías de enlace del Si correspondientes a 104 eV, 104.8 eV, 106.3 eV y 107.1 eV confirmando la presencia de SiO₂. En la literatura se reporta una energía de enlace de 103.4 eV, la variación en este valor puede ser por la diferencia de carga entre el SiO₂ y el TiO₂ [82]. La figura 4.22-b muestra el espectro para el C 1s, donde se pueden observar tres señales atribuidas a los enlaces del carbono con las especies presentes, el enlace C-Si a una energía de enlace de 283 eV, la formación de ligaduras C-O a una energía de enlace de 285.9 eV [83] y C=O a una energía de enlace de 289.3 eV [84, 85], sugiere la presencia de agua fisisorbida en la superficie del catalizador o bien la por la presencia de ligaduras débiles con especies de oxígeno, las señales de carbono presentes en la superficie de los monolitos se puede atribuir también a residuos del surfactante que no se eliminaron completamente con el tratamiento térmico [86] sin embargo la señal más intensa corresponde al carbono que se utiliza para la calibración del equipo. En la figura 4.22-c se muestra el espectro XPS del Titanio Ti 2p, se distinguen dos picos bien definidos que representan los estados Ti 2p_{1/2} y Ti 2p_{3/2}, uno a 458.5 eV representativo de la TiO₂ en fase anatasa [87] y el otro a 464.12 eV que indica el estado de oxidación del Titanio. La figura 4.22-d muestra el espectro de oxígeno O 1s, las diferentes señales son atribuidas a varias ligaduras químicas con el oxígeno, los picos correspondientes a Ti-O₂ (530.9 eV) y Si-O₂ (535.1) representan la formación de óxidos metálicos [88-90]. La presencia de ambos metales sugiere una interacción entre ellos, por la formación de enlaces O-O. La señal observada a 537.9 indica la presencia de ligaduras enlace Si-O_x del SiO₂.

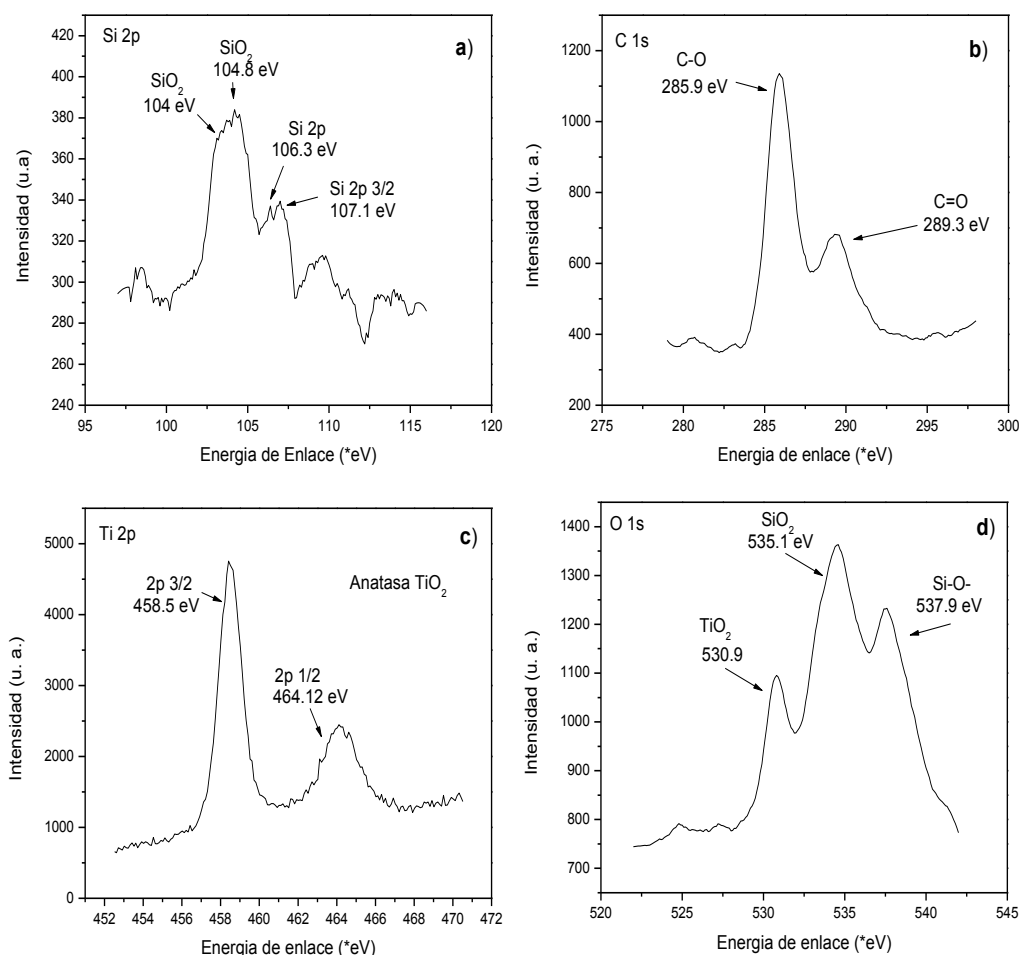


Figura 4.22. Espectros XPS de alta resolución para la muestra RCT4.

4.7 Degradación fotocatalítica del 4-clorofenol

Con la finalidad de encontrar las mejores condiciones de degradación para evaluar la actividad fotocatalítica de los monolitos de TiO₂/SiO₂ y los monolitos reticulados de α -alúmina (TiO₂/Al₂O₃) se realizaron pruebas de degradación del 4-clorofenol con una solución acuosa inicial de 100 ppm, 50 ppm y 30 ppm utilizando titanía mesoestructurada en polvo (sintetizada por el método EISA y que se identificará como TiO₂ EISA) y TiO₂ comercial Degussa P-25.

En la figura 4.23 se muestran los perfiles de degradación de los dos materiales de titanio a 100 ppm, en la que se puede observar que para concentraciones altas de contaminantes se alcanza un máximo de degradación cercana al 20 %, además no existe mucha diferencia entre ambos sólidos de TiO_2 utilizada. Durante los primeros 60 minutos de la reacción se observa un aumento en la concentración de reactivos, este incremento no es propiamente un incremento en la concentración del 4-clorofenol, este comportamiento se atribuye a un fenómeno electrónico que modifica el espectro de absorbancia UV de nuestra solución, este fenómeno se describe como un periodo de fotoinducción asociado a la formación de radicales libres [91].

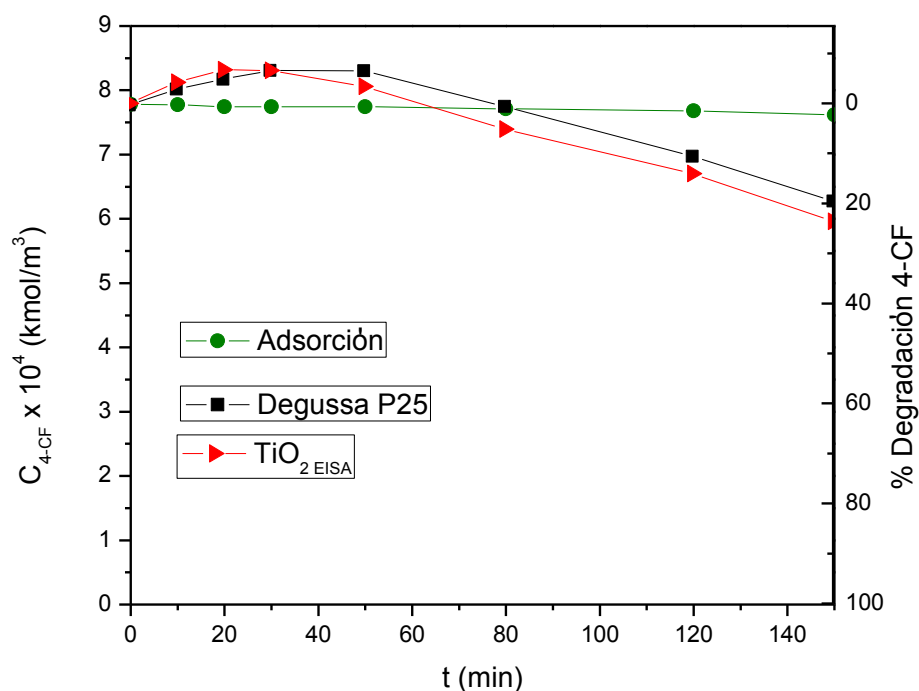


Figura 4.23. Perfil de degradación del 4-clorofenol en función del tiempo a 100ppm.

A una concentración de 50 ppm se alcanzan mejores valores de degradación del 4-clorofenol, esto debido a que se sigue saturando el catalizador con los productos resultado de la foto degradación del 4-clorofenol como se observa en la figura 4.24. A esta concentración se alcanza una degradación del 45 % cuando se hace uso del

catalizador Degussa P-25, pero se logran valores de 60 % de degradación al utilizar el catalizador sintetizado TiO_2 EISA, esto a 150 minutos de reacción.

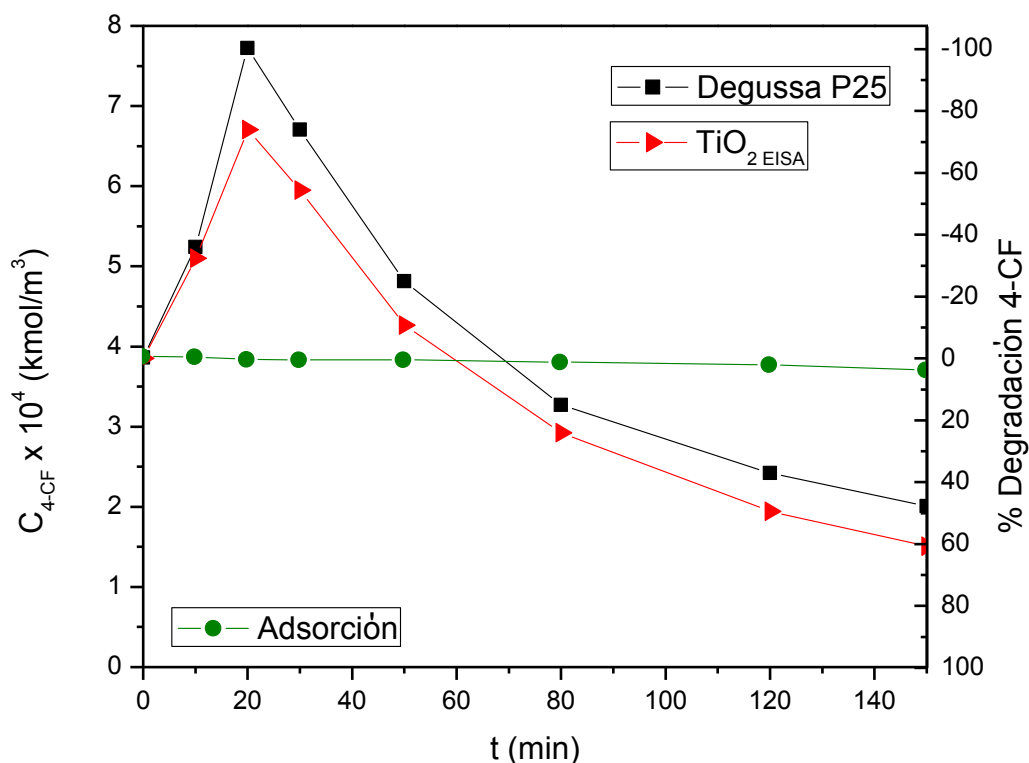


Figura 4.24. Perfil de degradación del 4-clorofenol en función del tiempo a 50 ppm.

La figura 4.25, muestra el perfil de degradación del 4-clorofenol a 30 ppm, en el que se puede observar que a 120 minutos de reacción, el catalizador TiO_2 EISA degradó prácticamente todo el 4-clorofenol, mientras que el Degussa P-25 solo degradó el 60 %, por lo que el catalizador del TiO_2 EISA superó en 40 % la conversión del catalizador Degussa P-25 a las mismas condiciones de reacción. En el Anexo 3 se muestran los resultados para los parámetros cinéticos en la degradación del 4-clorofenol.

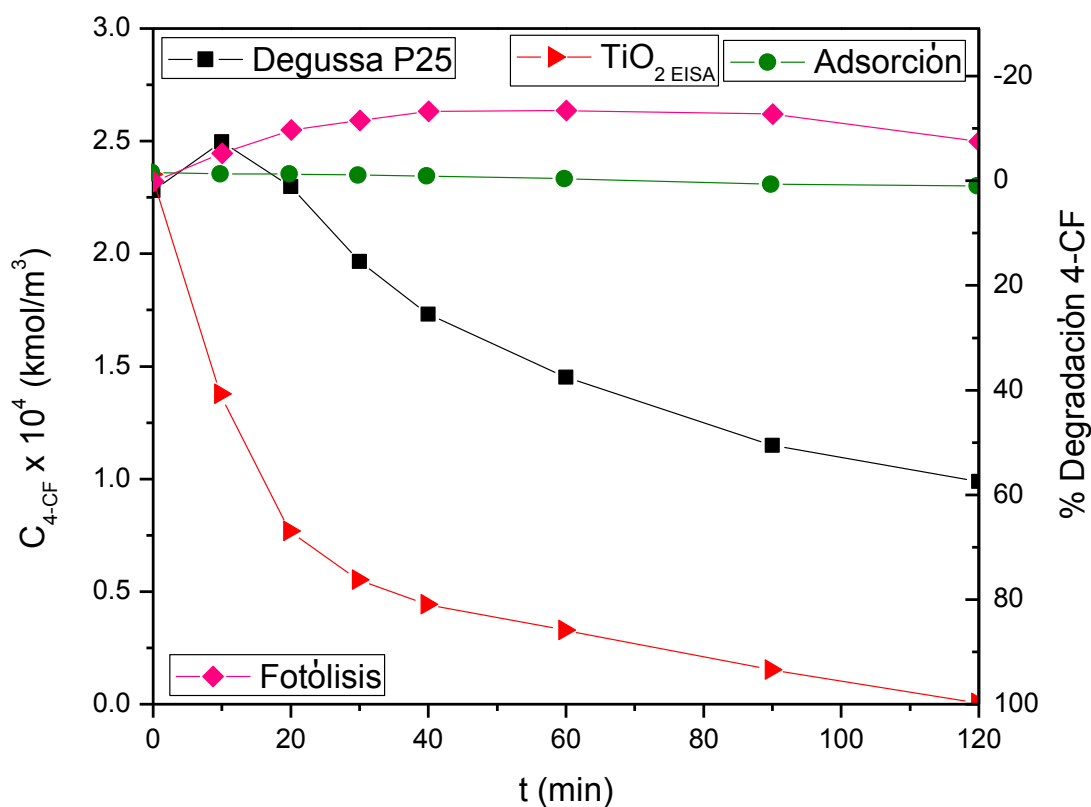


Figura 4.25. Perfil de degradación del 4-clorofenol en función del tiempo a 30ppm.

Dado a que se alcanzaron valores significativos de degradación del 4-clorofenol a bajas concentraciones, los catalizadores soportados de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ fueron probados a 30 ppm.

De los resultados mostrados en las figuras 4.23 a 4.25 y que ilustran el efecto de la concentración inicial de 4-clorofenol en la velocidad de remoción del mismo, se puede inferir que la adsorción de este compuesto orgánico juega un papel determinante en su mecanismo de degradación. Los resultados sugieren que la disminución de la velocidad de reacción cuando se incrementa la concentración del compuesto fenólico, se debe a que éste se está quimisorbiendo en la superficie activa, lo cual inhibe la acción fotocatalítica del TiO_2 .

Como se muestra en la figura 4.26, los materiales RCT2 y RCT4 que fueron sometidos a ciclos de inmersión durante 1 hora, presentaron las mejores propiedades fotocatalíticas, esto se puede atribuir a la cantidad de TiO_2 irradiado en la superficie externa del material. Este perfil de degradación concuerda con la cantidad de TiO_2 presente en los monolitos, la muestra RCT2 es la que presenta la mejor ganancia de peso después de las inmersiones.

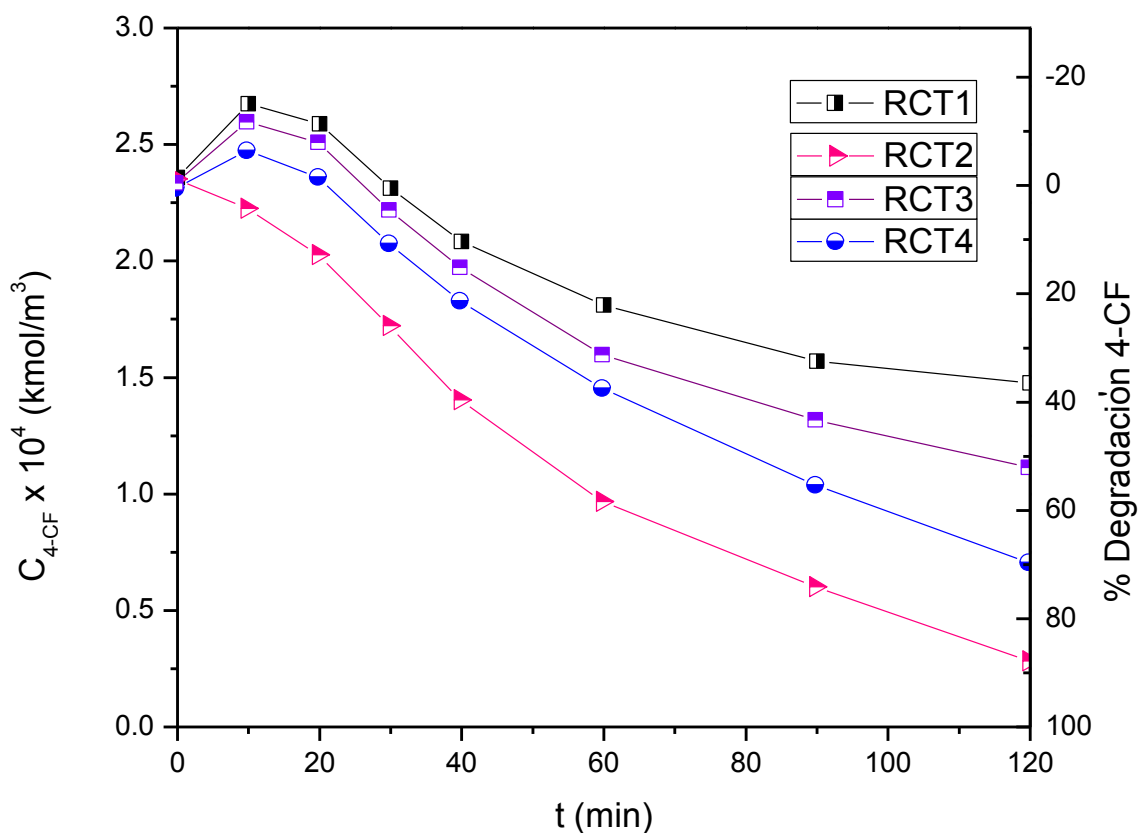


Figura 4.26. Efecto de los ciclos de inmersión en la degradación del 4-clorofenol para los monolitos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. 30 ppm.

En la figura 4.27 se encuentra reportado el comportamiento de degradación de 4-clorofenol para los catalizadores $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, presenta mejores perfiles de degradación, esto debido a que el TiO_2 queda expuesto en la superficie del soporte, favoreciendo el proceso de fotocatalisis al aprovechar la radiación incidente proveniente de la lámpara

UV, como observamos en la figura 4.27. En este caso, las muestras sometidas a menor tiempo de inmersión tuvieron mejor actividad fotocatalítica, esto se puede atribuir a la cantidad de peso ganado en el proceso de inmersión.

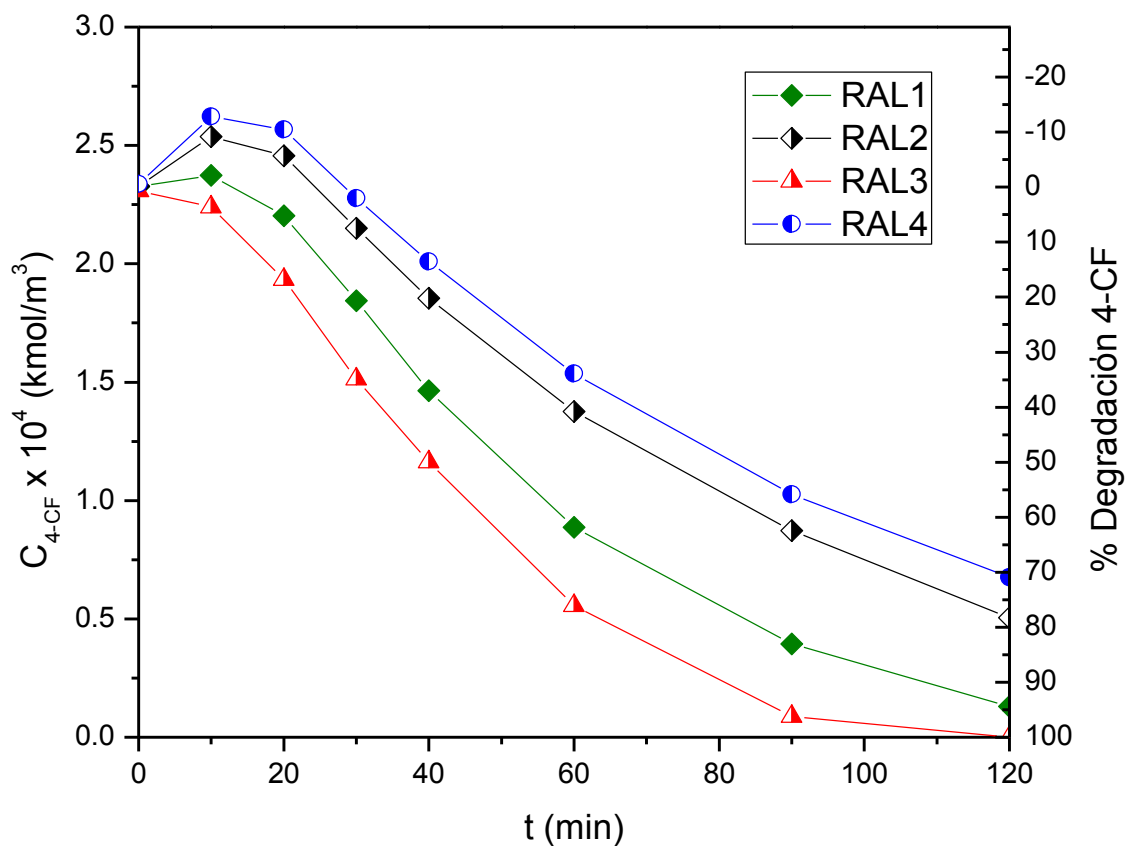


Figura 4.27. Efecto de los ciclos de inmersión en la degradación del 4-clorofenol para los monolitos reticulados de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 30 ppm.

El proceso de degradación, se puede observar mediante el espectro UV/vis obtenido para la degradación del 4-clorofenol utilizando el TiO_2 EISA, como se muestra en la figura 4.28.

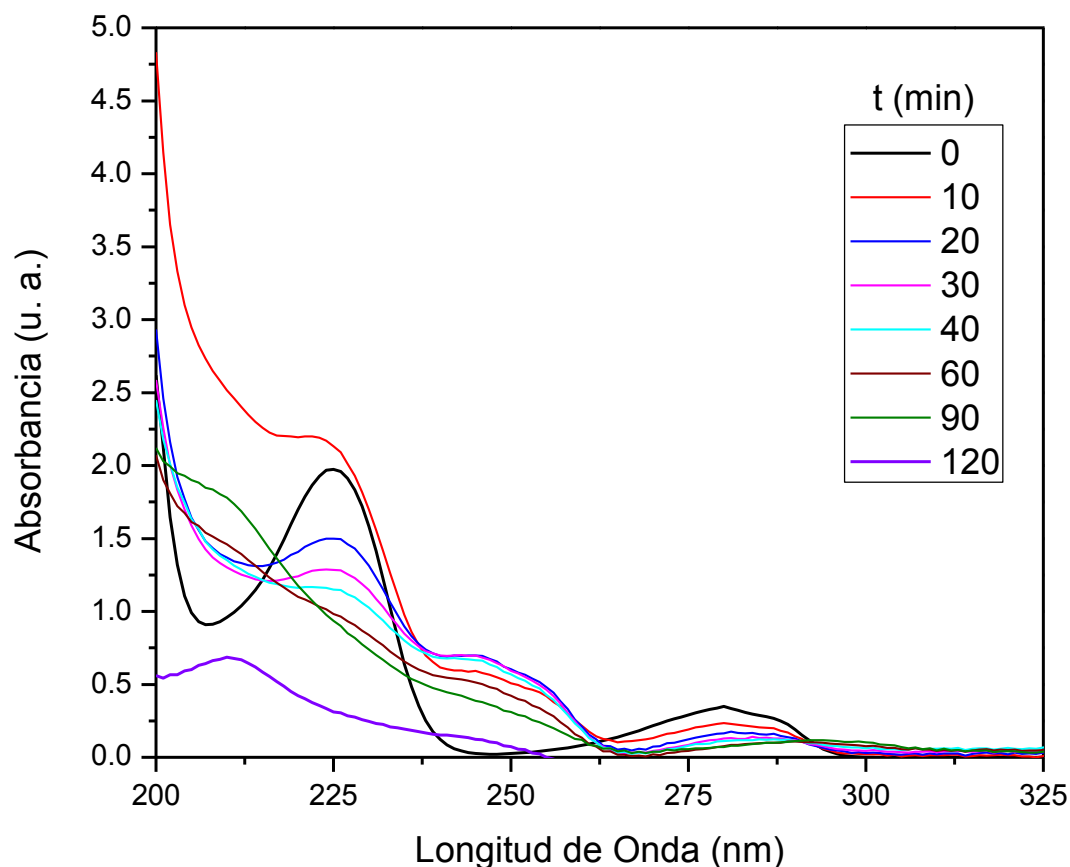


Figura 4.28. Espectro UV/vis de la fotodegradación del 4-clorofenol a 30 ppm.

Se les aplicó el modelo de la isoterma de Langmuir-Hinshelwood a los resultados experimentales obtenidos en la degradación del 4-clorofenol, los resultados de la constante de velocidad de reacción (k_a) y de la constante de equilibrio de adsorción de la superficie del catalizador (K_{4CF}) se muestran en la tabla A3-2. La metodología se explica más detalladamente en el anexo 3.

Los resultados de la tabla A3-2 muestran que los catalizadores de alúmina tienen un mejor desempeño en la actividad fotocatalítica que los materiales de SiO_2 , los materiales TiO_2 EISA y RAL3 son los materiales que presentan una mejor actividad

fotocatalítica con valores k_a de 1.9606×10^{-6} ($\text{kmol}/(\text{m}^3 \text{ s})$) y 1.8214×10^{-6} ($\text{kmol}/(\text{m}^3 \text{ s})$) respectivamente.

Los resultados obtenidos en este análisis son muy parecidos a los reportados en otros artículos. Theurich y colaboradores presentan valores para la constante de velocidad de reacción (k_a) y para la constante de equilibrio de la reacción (K_{4CF}) correspondientes a 5.56×10^{-8} ($\text{kmol}/(\text{m}^3 \text{ s})$) y 2.4×10^4 (m^3/kmol) respectivamente, esto para la reacción en solución acuosa del 4-clorofenol catalizada con Dióxido de Titanio [92].

Tabla 4.8. Datos cinéticos de la reacción fotocatalítica para el 4-clorofenol.

	k_a ($\text{kmol}/(\text{m}^3 \text{ s})$)	K_{4CF} (m^3/kmol)
TiO ₂ EISA	1.9606×10^{-6}	126.8648
Degussa P25	1.7191×10^{-7}	4311.763
RCT1	9.0759×10^{-8}	12022.433
RCT2	1.3970×10^{-6}	1350.886
RCT3	3.4334×10^{-7}	1269.162
RCT4	1.1683×10^{-6}	1873.984
RAL1	1.8007×10^{-6}	279.542
RAL2	3.3236×10^{-7}	905.054
RAL3	1.8214×10^{-6}	412.641
RAL4	3.1135×10^{-7}	773.778

La demanda química de oxígeno (DQO) se analizó en un espectrofotómetro UV/vis Hatch modelo DR 5000. En la tabla 4.8 se observa similar tendencia en comportamiento que en los resultados de fotodegradación, la muestra inicial del 4-clorofenol a 30 ppm presenta un valor de DQO de 56 mg/L, después de la reacción tanto los monolitos de TiO₂/Al₂O₃ como los de TiO₂/SiO₂ presentan valores de 34 mg/L y 36 mg/L respectivamente. El material con el cual se logra un valor de DQO más bajo fue con el TiO₂ EISA. Esto indica que no solo se está degradando el 4-clorofenol en

especies intermedias, sino que se está llevando hasta mineralización de los componentes [51].

Tabla 4.8. Demanda química de oxígeno de las soluciones finales.

Análisis DQO	
Muestras	mg/L
4-clorofenol (30 ppm) (Inicial)	56
Degussa P25	54
Monolitos TiO ₂ /SiO ₂	36
Monolitos TiO ₂ /Al ₂ O ₃	34
TiO ₂ EISA	28

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos para la síntesis de los monolitos de SiO_2 correspondientes al análisis de adsorción-desorción de N_2 , se obtuvieron materiales con tamaño de poro mayores a 2 nm y áreas superficiales específicas entre los 1000-1300 m^2/g utilizando como surfactante el CTAB, además de que se logró la formación de monolitos con buenas propiedades texturales mediante el control de la velocidad de secado durante el proceso de envejecimiento, el tratamiento térmico para el soporte de 500°C y una relación precursor/surfactante de 5.3. Analizando los resultados obtenidos para los distintos tipos de surfactantes utilizados se observa que la concentración y el tipo de templante influyen directamente en el tamaño de poro, el área superficial y la estructura del material siendo el CTAB el que proporciona las mejores propiedades al monolito de SiO_2 .

Los materiales que fueron sometidos al proceso de inmersión presentan fase anatasa en la superficie del soporte (SiO_2 o Al_2O_3) de acuerdo al análisis de Difracción de Rayos X. La cantidad de anatasa que se fija al soporte está directamente relacionada con el número de ciclos y al tiempo de inmersión, lo cual es corroborado por los resultados obtenidos en MEB, siendo favorecida a tiempos de 1 hora y 3 ciclos de inmersión para los monolitos de SiO_2 y tiempos de 1 hora y 4 inmersiones para el monolito de Al_2O_3 . Esta diferencia puede ser atribuida a que los monolitos de SiO_2 son porosos y gran parte del TiO_2 soportado se encuentra dentro de los poros, y para los monolitos de Al_2O_3 la adhesión se da solo en la superficie.

La titania mesoporosa que se forma en la superficie del SiO_2 sufre fracturas asociadas al medio de agitación y al proceso de secado utilizados, la temperatura de calcinado y al proceso de inmersión, sin embargo no se vio afectada la cantidad de TiO_2 presente en dichas muestras y esto puede favorecer la permeabilidad del reactivo a los

poros del monolito. En cambio el tamaño de poro y el área superficial al momento de incorporar al titanio sobre la sílice provocó una disminución en sus valores.

El análisis en XPS comprueba la presencia de los materiales de TiO_2 y SiO_2 , así como la interacción Si-O-Ti en la superficie de los materiales. Esto indica una interacción de los grupos hidroxilos superficiales y la formación de enlaces covalentes de oxígeno (O) durante la formación de la película de titania sobre el monolito de SiO_2 .

La degradación fotocatalítica del 4-clorofenol se ve favorecida a bajas concentraciones (30 ppm) en sistemas catalizados con TiO_2 ya sea soportado o en polvo. Los materiales $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ presentan mejores propiedades fotocatalíticas que los materiales de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, probablemente debido a los procesos de difusión presentes en cada sistema. Este estudio puede ayudar al desarrollo de catalizadores de TiO_2 soportados en alúmina para empacar columnas de burbujeo.

Los materiales de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que fueron inmersos durante 0.5 h presentan mejores propiedades fotocatalíticas, para los soportes de SiO_2 a tiempos de inmersión de 1 hora mostraron mejores resultados para la degradación del 4-clorofenol. Los valores de DQO obtenidos de los remanentes en cada reacción muestran que los compuestos orgánicos se pueden mineralizar.

CAPITULO 6

REFERENCIAS

- [1] Fujishima, Y., & Honda, K.. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor. *Nature (London)* 238 (1972), 37-38.
- [2] Masakazu Anpo, Masato Takeuchi, The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation, Osaka Japon (2002).
- [3] Julián Blanco Gálvez, Sixto Malato Rodríguez, Claudio A. Estrada Gasca, Erick R. Bandala, Silvia Gelover y Teresa Leal, Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea (2004).
- [4] Luis Fernando Garcés Giraldo, Gustavo Antonio Peñuela Mesa, Treatment of waste water from textile industries by the use of photocatalysis (2007).
- [5] Y., Pi, L., Zhang, J., Wang, J., Hazard. The formation and influence of hydrogen peroxide during ozonation of para-chlorophenol. *Mater.* 141 (2007), 707–712.
- [6] T. Pandiyan, O. Martines Rivas, J. Orozco Martines, G. Burillo Amezcua, M.A. Martinez-Carrillo, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 146 (2002), 149–155.
- [7] S.J. Thomson and G. Webb, *Heterogeneous Catalysis*. Butterworths, London (1963).
- [8] J.M. Thomas and W.J. Thomas, *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis*. Wiley (1996).
- [9] J.R. Anderson, *Structure of Metallic Catalysts*. Academic Press Inc. (1975). 468.
- [10] Demeestere, K. D. Heterogeneous Photocatalysis as an Advanced Oxidation Process for the Abatement of Chlorinated, Monocyclic Aromatic and Sulfurous Volatile Organic Compounds in Air: State of the Art. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 37 (2007), 489–538.
- [11] Tian., G., F., Preparation and Characterization of Stable Biphasic TiO₂ Photocatalyst with High Crystallinity, Large Surface Area, and Enhanced Photoactivity. *J. Phys. Chem. C* 112 (2008), 3083-3089.
- [12] José Antonio Moreno Pastor. *Análisis de Óxidos de Silicio y Estructuras Multicapa para Aplicaciones Microelectrónicas*. Universidad de Barcelona. (2000), No.86.

- [13] D. Londeree, Silica-Titania Composites for Water Treatment, University of Florida, (2002).
- [14] D. Askeland, Ciencia e Ingeniería de los Materiales 3 Edición. México: Thomson Edit. (1998).
- [15] M. L. Klingberg, Acta. Metall. Mater., (1996).
- [16] O. Mendoza, P. Salas, C. Angeles, R. Perez, V. Castaño, Caracterización microestructural y morfológica de TiO₂ para aplicaciones termoluminiscentes. Revista Mexicana de Fisica 50 suplemento 1, (2004), 12-16,.
- [17] M. Linsebigler, G. Lu, J. Yates, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. Chem. Rev. 95,(1995), 735-758.
- [18] B. Neppoliana, Preparation of Unique TiO₂ Nano-particle Photocatalysts by a Multi-gelation Method for Control of The Physicochemical Parameters and Reactivity. Catalysis Letters 105, (2005), 111-117.
- [19] K. Holemberg, B. Jönsson, B Kronberg and B. Lindman, Surfactants and polymers in Aqueous Solution, John Wiley & Sons, (2004).
- [20] P. Tanev, T. Pinnavaia, Chem. Mater. (8) (1996), 2068.
- [21] M. Ogawa, J. Am. Chem. Soc., 116, (1994), 7941.
- [22] M. Ogawa, Chem. Commun., (1996) 1149.
- [23] Lu, Y., Fan, H., Stump, A., Ward, T. L., Rieker, T., Brinker, C. J., Nature (1999), 398, 223.
- [24] A. Gibaud, D. Grosso, B Smarsly, A. Baptiste, J.F. Bardeau, F. Babonneau, D.A. Doshi, Z. Chen, C.J. Brinker and C. Sanchez, J. phys. Chem. B, 107, 6114 (2003).
- [25] D. Zhao, P. Yang, D.I. Margolese, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, Chem. Commun., (1998), 2499.
- [26] D. Zhao, P. Yang, N. Melosh, J. Feng, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, Adv. Mater., 10, (1998), 1380.
- [27] Y. Lu, R. Ganguli, C. A. Drewien, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyes, B. Dunn, M. H. Huang and J.I. Zink, Nature, 389, (1997), 364.
- [28] P.C.A. Alberius, K.L. Frindell, R.C. Hayward, E.J. Kramer, G.D. Stucky and B.F. Chmelka, Chem. Mater., 14, (2002), 3284.
- [29] F. Cagnol, D. Grosso and G. J. Soler-Illia, Mater. Chem., 13, (2003), 61.

- [30] S. Besson, T. Gcoin, C. Jacquiod, C. Ricolleau, D. Babonneau and J.P. boilot, J. Mater. Chem., 10 (2000), 1331.
- [31] L. Bollman, V. N. Urade and H. W. Hillhouse, Langmuir, 23, 4257 (2007).
- [32] D. Grosso, A. R. Balkenende, P.A. Albouy, M. Lavergne, L. Mazerolles and F. Babonneau, J. Mater. Chem., 10 (2000), 2085.
- [33] Brinker, C. J., Lu, Y., Sellinger, A., Fan, H., Adv. Mater. 11 (1999), 579.
- [34] J. Tseng, C.P. Huang, Photocatalytic oxidation process for the treatment of organic wastes. Chemical oxidation technologies for nineties vol. 1, Technomic Publishing Company, Pensilvania, USA (1994), 254–277.
- [35] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, K. Ikeue, M. Anpo, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 148 (2002), 257.
- [36] Gómez, L. et al. Foto-oxidación de vertidos químicos. Ingeniería Química Vol. 32. (2000), No. 371.
- [37] B. Yue, Y. Zhou, J. Xu, Z. Wu, X. Zhang, Y. Zou, S. Jin, Photocatalytic degradation of aqueous 4-chlorophenol by silica-immobilized polyoxometalates, Environ. Sci. Technol. 36 (2002), 1325–1329.
- [38] Filofteia-Laura Toma, Ghislaine Bertrand, Sylvie Begi, Cathy Meunier, Odile Barres, Didier Klein, Christian Coddet. Development of photocatalytic active TiO₂ surfaces by thermal spraying of nanopowders. Journal of Nanomaterials (2008), 58.
- [39] A.I. Ononye, A.R. McIntosh, J.R. Bolton, Mechanism of the photochemistry of p-benzoquinone in aqueous solution. 1. Spin trapping and flash photolysis electron paramagnetic resonance studies, J. Phys. Chem. 90 (1986) 6266–6270.
- [40] G. Grabner, C. Richard, G. Köhler, Formation and reactivity of 4oxocyclohexa-2,5-dienylidene in the photolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution at ambient temperature, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994), 11470–11478.
- [41] A.-P. Durand, R. Brown, D. Worrall, F. Wilkinson, A nanosecond laser flash photolysis study of aqueous 4-chlorophenol, J. Photochem. Photobiol. 96 (1996), 35–43.
- [42] Rocío Silveyra, Luis De La Torre Sáenz, Wilber Antúnez Flores, V. Collins Martínez, A. Aguilar Elguézabal, Doping of TiO₂ with nitrogen to modify the interval of photocatalytic activation towards visible radiation, Chihuahua Mexico (2005).

- [43] D. Dolat, N. Quici, E. Kusiak-Nejman, A. W. Morawski, G. Li Puma. One-step, hydrothermal synthesis of nitrogen, carbon co-doped titanium dioxide (N,C-TiO₂) photocatalysts. Effect of alcohol degree and chain length as carbon dopant precursors on photocatalytic activity and catalyst deactivation. *Applied Catalysis B, Environmental*, v.115-116, (2012), p.81(9).
- [44] Erika G. Tuesta, Y. Zenitagoya, S. Ponce y A. Gutarra, Degradación de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) y plaguicidas por Fotocatálisis Heterogénea con dióxido de titanio, Simposio Fotociencias, La Habana Cuba,(2002).
- [45] M. L. Satuf, R. J. Brandi, A. E. Cassano, O. M. Alfano. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: A kinetic study. *Applied Catalysis B: Environmental* 82 (2008) 37–49.
- [46] Chemical Land21. Seoul, (2001). “Chlorophenol”.
<http://www.chemicalland21.com/arokorhi/specialychem/finechem/CHLOROPHENOL.htm>. (Septiembre 2002).
- [47] Y., Ku., R. M., Leu., K.C., Lee. Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide, *Water Res.* 30 (11) (1996) 2569–2578.
- [48] A. P., Davis., C.P., Huang.,The removal of substituted phenols by photocatalytic oxidation process with cadmium-sulfide, *Water Res.* 24 (5) (1990) 543–550.
- [49] A.P., Jones., R.J., Watts., Dry phase dioxide-mediated photocatalysis: basis for in situ surface destruction of hazardous chemicals, *J. Environ. Eng.* 123 (10) (1997) 974–981.
- [50] L., Rideh., A., Wehrer., D., Ronze., A., Zoulalian., Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in TiO₂ aqueous suspension: modeling of reaction rate, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 4712–4718.
- [51] I., Texier., Ch., Giannotti., S., Malato., Ch., Richter., J., Delaire., Solar photodegradation of pesticides in water by sodium decatungstate, *Catal. Today* 54 (1999) 297–307.
- [52] A., Mills., S., Morris., R., Davies. Photomineralization of 4 chlorophenol sensitized by titanium dioxide: a study of the intermediates, *J. Photochem. Photobiol. A* 70 (1993) 183–191.

- [53] U. Stafford, K. A. Gray, P. V. Kamat. Radiolytic and TiO₂ assisted photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. A comparative study, *J. Phys. Chem.* 98 (1994), 6343–6351.
- [54] V. Auguliaro, L. Palmisano, M. Schiavello. Photon absorption by aqueous TiO₂ dispersion container in a stirred photoreactor, *AIChE* 37 (1991), 1096–1100
- [55] J. Hoigné, H. Bader. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. I, *Water Res.* 17. (1983), 173–183.
- [56] J. Chen, D.F. Ollis, W.H. Rulkens, H. Bruning, Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. Part I. Photocatalytic activity and pH influence, *Water Res.* 33 (1999), 661–668.
- [57] W.F. Jardim, S.G. Moraes, M.M.K. Takiyama, Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO₂: toxicity of intermediates, *Water Res.* 31 (1997), 1728–1732.
- [58] A. Axelsson, L.J. Dunne, Mechanism of photocatalytic oxidation of 3,4-dichlorophenol on TiO₂ semiconductor surfaces, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 144 (2001), 205–213.
- [59] J.M. Herrmann, J. Matos, J. Disdier, Ch. Guillard, J. Laine, S. Malato, J. Blanco, Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension, *Catal. Today* 54 (1999), 255–265.
- [60] E. G. Pavas, M. Cabrera, S. A. Jaramillo. Foto-Oxidación del sistema Cromo Hexavalente-4-Clorofenol. Universidad Eafit. Vol. 39 (131) (2003), 60-75.
- [61] M. Hugul, I.Boz, R. Apak. Photocatalytic decomposition of 4-chlorophenol over oxide catalysts. *Journal of Hazardous Materials B*:64 (1999) 313–322.
- [62] C. Klein, Sol-Gel Processing of Silicates. *Ann Rev. Mater. Sci.* 15, (1985), 227-248.
- [63] Samuneva, B. K. Sol-gel processing of titanium-containing thin coatings. *Journal of Material Science* 28 (1993), 2353-2360.
- [64] J. Zarzycki, Past and Present of Sol-Gel Science and Technology. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 8, (1997), 17-22.
- [65] M. L. Carreon, H. G. Carreon, J. Espino, M. A. Carreon, Photocatalytic Degradation of Organic Dyes by Mesoporous Nanocrystalline Anatase, *Materials Chemistry and Physics*, (2010).

- [66] Kato, K., Tsuzuki, A., Torii, Y., & Taoda, H. Morphology of thin anatase coatings prepared from alkoxide solution containing organic polymer, affecting the photocatalytic decomposition of aqueous acetic acid. *Journal of Material Science* 30 , (1995), 837-841.
- [67] Montoya, I. HNO₃ en los efectos de los parámetros sol-gel en las características texturales y estructurales del TiO₂. *Chem. Rev.* 97, (1990), 2200-2211.
- [68] The HLB System: Systematic method for selecting the most effective nonionic emulsifier for any given application. UNIQEMA (2005).
- [69] Análisis de agua. Determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba. NMX-AA-030-SCFI- (2001).
- [70] R. Regalado. Tesis de Maestría. Materiales TiO₂/SiO₂ Sintetizados mediante sol-gel. (2010).
- [71] Y. Xi, Z. Liangying, W. Sasa,. Pore size and pore-size distribution control of porous silica. *Sensors and Actuators. B* 24-25 .(2005). 347-352.
- [72] A. Soller-Illia, L. Pícol, D. Grosso, E. L. Crepaldi, C. Sanchez, P. A. Albouy, H. Amenitsch and P. Euzen, *J. Mater. Chem.* 14, No. 2 (2002).
- [73] H. Bala, J. Zhao, Y. Jiang, X. Ding, Y. Tian, K. Yu and Z. Wang, *Mater. Lett.* 59, (2005) ,1937.
- [74] I. Kartini, P. Meredith, J.C. Diniz Da Costa and G.Q. Lu, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 31, (2004), 185.
- [75] Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K., & Matsumura, M. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *Journal of Catalysis*, Volume 203, Issue 1, (2001), 82-86 .
- [76] Jiansheng, L., Yan., Yanxia, H., Jiangyan, Z., Xiuyun, S., Lianjun, W. Synthesis of ordered mesoporous silica membrane on organic hollow fiber. *Journal of Colloid and Interface Science* 326, (2008), 439-444.
- [77] Zhendong, Z., Xiaoxia, Y., Bozhi, T., Chengzhong, Y., Bo, T., Guangshan, Z., Shilun, Q., Dongyuan, Z. Synthesis of ordered small pore mesoporous silicates with tailorable pore structures and sizes by polyoxyethylene alkyl amine surfactant. *Microporous and Mesoporous Materials* 90, (2006), 23-31.

- [78] Ming, K., Yuanzhi, L., Xiong, C., Tingting, T., Pengfei, F., Feng Z., Xiujian, Z. *Journal of the American Chemical Society* 133, (2011), 16414-16417.
- [79] Londeree, D. *Silica-Titania Composites for Water Treatment*. Florida: Tesis de Maestría, University of Florida (2002).
- [80] Scott, M. *Nat. Bur. Stand. (Us) Spec. Publ.* 688 329. Acetic acid. *Journal of Materials Science* 30 (1985), 837-841.
- [81] Balasubramanian, G., Dionysiou, D., Suidan, M., Subramanian, B., Baudin, I., & Lainé, J., Titania powder modified sol-gel process for photocatalytic applications. *J. Of Mat. Sc.* 38 (2003), 823-831.
- [82] Libertino, S., Aiello, V., Scandurra, A., Renis, M., & Sinatra, F., Immobilization of the Enzyme Glucose Oxidase on Both Bulk and Porous SiO₂ Surfaces. *Sensors* 8, (2008), 5637-5648.
- [83] Huang, B., Chen, L., & Chen, K. The analyses on the surface properties of the annealed-diamond membrane. *Materials Science and Engineering B* 95 (2002), 111-115.
- [84] Plyuto, I., Shpak, A., Sharanda, L., Plyuto, Y., Babich, I., Stoch, J., y otros. XPS characterisation of carbon-coated alumina support. *Surface and interface analysis* Vol. 38, No. 5, (2006), 917-921.
- [85] Chen, M., Zamora, P., Som, P. P., & Osaki, S. Cell attachment and biocompatibility of polytetrafluoroethylene (PTFE) treated with glow-discharge plasma of mixed ammonia and oxygen. *J. Biomater. Sci. Polymer Edn*, Vol. 14, No. 9, (2003), 917-935.
- [86] Geng, S., Zhang, S., & Onishi, H. (2006). *XPS Applications in Thin Films Research*. Obtenido de Nanyang Technological University:
http://www3.ntu.edu.sg/mae/research/programmes/thinfilms/pdfpapers/mt-17_234.pdf
- [87] Konishi, K., Kubo, T., & Nakahira, A., Characterization of Some Properties of TiO₂ on Ti surface. 14th International Conference on the Properties of Water and Steam in Kyoto, (2004) 391-394.
- [88] Pan, Q., Guo, K., Wang, L., & Fang, S. Novel modified graphite as anode material for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry* 12, (2002) 1833–1838.
- [89] Marín, J., Navío, J., Rios, L., & Restrepo, G. Soporte de Nuevas Películas de TiO₂ y TiO₂/SiO₂ sobre Gránulos de Poliéster para Aplicación en Fotocatálisis. *Información Tecnológica* Vol. 19 (2008), 9-20.

- [90] Lee, M., Park, S., Lee, G., Ju, G., & Hong, S. Synthesis of TiO₂ particles by reverse microemulsion method using nonionic surfactants with different hydrophilic and hydrophobic group and their photocatalytic activity. *Catalysis Today* 101, (2005), 283-290.
- [91] E. M. del Campo, J. Sanchez, T. Pavón, R. Romero, A. Mantilla, R. Natividad. 4-Chlorophenol Oxidation Photocatalyzed by a Calcined Mg-Al-Zn Layered Double Hydroxide in a Co-current Downflow Bubble Column. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, (2011), 11544–11552.
- [92] Theurich, J.; Lindner, M.; Bahnemann, D. W. Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol in Aerated Aqueous Titanium Dioxide Suspensions: A Kinetic and Mechanistic Study. *Langmuir* 12(26), (1996), 6368–6376.
- [93] Gelover, S., P. Mondragón y A. Jiménez; Titanium Dioxide Sol–Gel Deposited over Glass and its Application as a Photocatalyst for Water Decontamination, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*: 165(1-3), (2004), 241-246.
- [94] Herbig, B. y P. Löbmann; TiO₂ Photocatalysts Deposited on Fiber Substrates by Liquid Phase Deposition, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*: 163(3), (2004), 359-365
- [95] J. M. Marín, J. A. Navío, L. A. Ríos y G. Restrepo. Soporte de Nuevas Películas de TiO₂ y TiO₂/SiO₂ sobre Gránulos de Poliéster para Aplicación en Fotocatálisis. *Información Tecnológica*. Vol. 19 (6), (2008), 9-20.
- [96] Funda S., Meltem A., Hikmet S., Yunus O., Murat A. and Ertugrul A., Characterization of TiO₂ Synthesized in Alcohol by a Sol-Gel Process: The Effects of Annealing Temperature and Acid Catalyst. *Turk J. Chem*, 29 (2005), 697-706.
- [97] H. Tahiri, Y.A. Ichou, J-M. Herrmann, J. *Photochem. Photobiol. A* 114 1998 219.
- [98] E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* (1951), 73, 373-380.

ANEXO 1

Diseño de experimentos

Diseño factorial 2^2 considerando al factor A (tipo de surfactante) y el factor B (concentración del surfactante) para la síntesis de los monolitos de SiO_2 , teniendo como variable de respuesta el área superficial específica.

Tabla A1-1. Área superficial específica de los monolitos de SiO_2 .

Tipo de surfactante	Concentración del surfactante	
	3.5	5.3
CTAB	1154	1292
	1152	1289
TMAB	766.2	553.8
	765.3	553.2
T-20	342.4	513.3
	340.3	510.3
P-F127	24.94	26.81
	24.56	26.79

Tabla A1-2.Tabla de totales obtenida de la tabla A1-1.

Tipo de surfactante	B1	B2	Total
A1	2306	2581	4887
A2	1531.5	1107	2638.5
A3	682.7	1023.6	1706.3
A4	49.5	53.6	103.1
Total	4569.7	4765.2	9334.9

En este caso las tres hipótesis a ser probadas son las siguientes:

$$H'_0: \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = 0$$

H'_1 : al menos una de las α_i 's no es igual a cero.

$$H''_0: \beta_1 = \beta_2 = 0$$

H''_1 : al menos una de las β_i 's no es igual a cero.

$$H'''_0: (\alpha\beta)_{11} = (\alpha\beta)_{12} = (\alpha\beta)_{21} = (\alpha\beta)_{22} = (\alpha\beta)_{31} = (\alpha\beta)_{32} = (\alpha\beta)_{41} = (\alpha\beta)_{42} = 0$$

H'''_1 : al menos una de las $(\alpha\beta)_{ij}$'s no es igual a cero.

Las regiones críticas para este análisis son: a) $f_1 > 4.76$, b) $f_2 > 5.99$, c) $f_3 > 4.76$.

Tabla A1-3. Análisis de varianza para los datos de la tabla A1-2.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	f Calculada
Tipo de surfactante	2995362.762	3	998454.254	432156.4465
Concentración	2388.765625	1	2388.765625	1033.91864
Interacción	90624.95188	3	30208.31729	13074.92958
Error	13.8624	6	2.3104	
Total	3088390.342	12		

Decisión:

a) Se rechaza H'_0 y se concluye que el tipo de surfactante afecta totalmente el área superficial en la síntesis del monolito.

b) Se rechaza H''_0 y se concluye que al variar la concentración del surfactante también varía el área superficial específica del monolito de SiO_2 .

c) Se rechaza H'''_0 y se concluye que la interacción entre la concentración del surfactante y el tipo de surfactante también tiene un efecto sobre el área superficial específica.

La tabla A1-3 sugiere que tanto el factor A como el factor B, así como la interacción entre los factores tienen un efecto muy grande en el área superficial del monolito.

Diseño factorial 2^2 considerando al factor A (tipo de surfactante) y el factor B (concentración del surfactante) para la síntesis de los monolitos de SiO_2 , teniendo como variable de respuesta el tamaño de poro.

Tabla A1-4. Tamaño promedio de poro para los de los monolitos de SiO_2 .

Tipo de surfactante	Concentración del surfactante	
	5.3	3.5
CTAB	2.798	1.935
	2.812	1.939
TMAB	1.421	1.421
	1.419	1.428
T-20	3.323	3.323
	3.325	2.324
P-F127	3.396	3.396
	3.401	3.396

Tabla A1-5.Tabla de totales obtenida de la tabla A1-4.

Tipo de surfactante	B1	B2	Total
	1	2	
A1	5.61	3.874	9.484
A2	2.84	2.849	5.689
A3	6.648	5.647	12.295
A4	6.797	6.792	13.589
Total	21.895	19.162	41.057

En este caso las tres hipótesis a ser probadas son las siguientes:

$$H'_0: \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = 0$$

H'_1 : al menos una de las α'_i 's no es igual a cero.

$$H''_0: \beta_1 = \beta_2 = 0$$

H''_1 : al menos una de las β'_i 's no es igual a cero.

$$H'''_0: (\alpha\beta)_{11} = (\alpha\beta)_{12} = (\alpha\beta)_{21} = (\alpha\beta)_{22} = (\alpha\beta)_{31} = (\alpha\beta)_{32} = (\alpha\beta)_{41} = (\alpha\beta)_{42} = 0$$

H'''_1 : al menos una de las $(\alpha\beta)_{ij}$'s no es igual a cero.

Las regiones críticas para este análisis son: a) $f_1 > 4.76$, b) $f_2 > 5.99$, c) $f_3 > 4.76$.

Tabla A1-6. Análisis de varianza para los datos de la tabla A1-6.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	f Calculada
Tipo de surfactante	9.179902687	3	3.059967563	36.78232461
Concentración	0.466830562	1	0.466830562	5.611534416
Interacción	0.537120188	3	0.179040063	2.152150166
Error	0.4991475	6	0.08319125	
Total	10.68300094	12		

Decisión:

a) Se rechaza H'_0 y se concluye que el tamaño de poro se ve afectada por el tipo de surfactante que se utiliza en la síntesis.

b) Se acepta H''_0 y se concluye que al variar la concentración del surfactante no afecta el tamaño del poro.

c) Se acepta H'''_0 y se concluye que la interacción entre la concentración del surfactante y el tipo de surfactante no tiene un efecto significativo sobre el tamaño de poro de los monolitos de SiO_2 .

Diseño factorial 2^2 considerando al factor A (número de ciclos) y el factor B (tiempo de inmersión) para la síntesis de los monolitos de la película de TiO_2 sobre los monolitos de SiO_2 mediante el método EISA, teniendo como variable de respuesta el

porcentaje de peso ganado al final de cada tratamiento, este análisis se realizó utilizando 3 repeticiones.

Tabla A1-7. Porcentaje de peso ganado de TiO_2 sobre los monolitos de SiO_2 .

Numero de ciclos	Tiempo de inmersión	
	0.5 h	1 h
3	14.31	18.51
	14.49	18.96
	14.11	18.12
4	15.91	17.35
	15.83	17.52
	15.51	17.31

Tabla A1-8.Tabla de totales obtenida de la tabla A1-7.

Numero de ciclos	B1	B2	Total
A1	42.91	55.59	98.5
A2	47.25	52.18	99.43
Total	90.16	107.77	197.93

En este caso las tres hipótesis a ser probadas son las siguientes:

$$H'_0: \alpha_1 = \alpha_2 = 0$$

H'_1 : al menos una de las α_i 's no es igual a cero.

$$H''_0: \beta_1 = \beta_2 = 0$$

H''_1 : al menos una de las β_i 's no es igual a cero.

$$H'''_0: (\alpha\beta)_{11} = (\alpha\beta)_{12} = (\alpha\beta)_{21} = (\alpha\beta)_{22} = 0$$

H'''_1 : al menos una de las $(\alpha\beta)_{ij}$'s no es igual a cero.

Las regiones críticas para este análisis son: a) $f_1 > 5.32$, b) $f_2 > 5.32$, c) $f_3 > 5.32$.

Tabla A1-9. Análisis de varianza para los datos de la tabla A1-8.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	f Calculada
Numero de ciclos	0.072075	1	0.072075	1.067514194
Tiempo de inmersión	25.842675	1	25.842675	382.7599358
Interacción	5.005208333	1	5.005208333	74.13293014
Error	0.540133333	8	0.067516667	
Total	31.46009167	11		

Decisión:

a) Se acepta H'_0 y se concluye que el número de ciclos no tiene un efecto profundo en la cantidad de TiO_2 que se fijó en la superficie del SiO_2 .

b) Se rechaza H''_0 y se concluye que la cantidad de TiO_2 fijada en la superficie del monolito se ve muy afectada por el tiempo de inmersión al cual el monolito fue sometido.

c) Se rechaza H'''_0 y se concluye que la interacción entre el número de ciclos y el tiempo de inmersión si tiene un efecto significativo sobre la cantidad de TiO_2 soportada en el monolito de SiO_2 .

Diseño factorial 2^2 considerando al factor A (número de ciclos) y el factor B (tiempo de inmersión) para la síntesis de los monolitos de la película de TiO_2 sobre los monolitos de Al_2O_3 mediante el método EISA, teniendo como variable de respuesta el porcentaje de peso ganado al final de cada tratamiento, este análisis se realizó utilizando 3 repeticiones.

Tabla A1-10. Porcentaje de peso ganado de TiO_2 sobre los monolitos de Al_2O_3 .

Numero de ciclos	Tiempo de inmersión	
	0.5 h	1 h
3	11.86	10.08
	11.89	9.79
	11.81	10.21
4	13.18	10.78
	12.99	10.77
	12.89	10.82

Tabla A1-11. Tabla de totales obtenida de la tabla A1-10.

Numero de ciclos	B1	B2	Total
A1	35.56	30.08	65.64
A2	39.06	32.37	71.43
Total	74.62	62.45	137.07

En este caso las tres hipótesis a ser probadas son las siguientes:

$$H'_0: \alpha_1 = \alpha_2 = 0$$

H'_1 : al menos una de las α'_i 's no es igual a cero.

$$H''_0: \beta_1 = \beta_2 = 0$$

H''_1 : al menos una de las β'_i 's no es igual a cero.

$$H'''_0: (\alpha\beta)_{11} = (\alpha\beta)_{12} = (\alpha\beta)_{21} = (\alpha\beta)_{22} = 0$$

H'''_1 : al menos una de las $(\alpha\beta)_{ij}$'s no es igual a cero.

Las regiones críticas para este análisis son: a) $f_1 > 5.32$, b) $f_2 > 5.32$, c) $f_3 > 5.32$.

Tabla A1-12. Análisis de varianza para los datos de la tabla A1-11.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	<i>f</i> Calculada
Numero de ciclos	2.793675	1	2.793675	159.0327324
Tiempo de inmersión	12.34240833	1	12.34240833	702.6038899
Interacción	0.122008333	1	0.122008333	6.94544592
Error	0.140533333	8	0.017566667	
Total	15.398625	11		

Decisión:

a) Se rechaza H'_0 y se concluye que el número de ciclos si tiene efecto en la cantidad de TiO_2 que se fijó en la superficie del Al_2O_3 .

b) Se rechaza H''_0 y se concluye que la cantidad de TiO_2 fijada en la superficie del monolito se ve profundamente afectada por el tiempo de inmersión al cual el monolito de Al_2O_3 fue sometido.

c) Se rechaza H'''_0 y se concluye que la interacción entre el número de ciclos y el tiempo de inmersión si tiene un efecto significativo sobre la cantidad de TiO_2 soportada en el monolito de Al_2O_3 .

ANEXO 2

Mecanismo de fotodegradación del 4-clorofenol

A. I. Ononye y G. Grabner [93,94] proponen que el mecanismo de fotodegradación del 4-clorofenol en soluciones acuosas se da mediante la formación de carbenos, que reaccionan con el oxígeno para generar 1-4 Benzoquinona (A) Duran y colaboradores [95] demostraron la formación del Oxo-ciclohexano debido a la pérdida del HCL mediante la fotooxidación, para formar 1-4 Benzoquinona (B). Tseng y colaboradores [96] mostraron la formación del radical 4-clorodihidrociclohexadienil el cual después se transforma a hidroquinona (C).

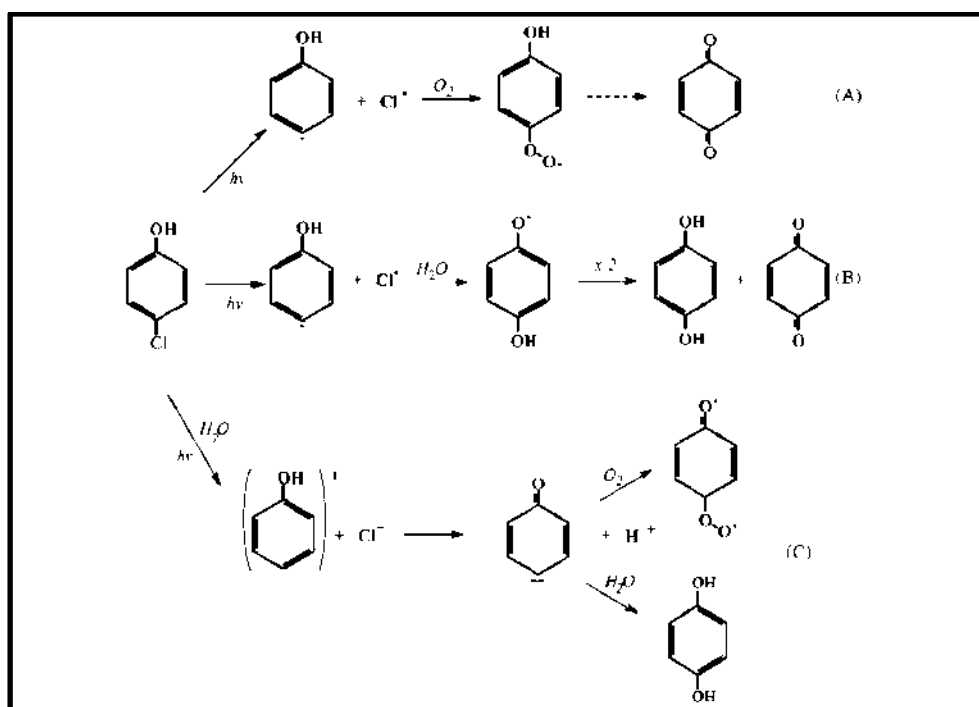


Figura A2.1. Mecanismo de fotodegradación del 4-clorofenol.

Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood

Este mecanismo se basa en la producción de huecos y electrones mediante la fotoexcitación del catalizador. El hueco absorbe una molécula de 4-clorofenol (4-CF) por un lado, esta especie adsorbida ($4-CF_{ads}^+$) se puede desorber provocando la recombinación del par hueco-electrón, o bien se puede descomponer en sus productos

regresando la superficie del catalizador (S) a su estado original las ecuaciones (A2-1 a la A2-6) presentan el mecanismo de reacción propuesto por Langmuir-Hinshelwood:



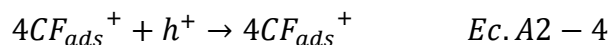
(Equilibrio de adsorción/desorción de Langmuir)



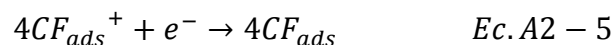
(Equilibrio de adsorción/desorción de Langmuir)



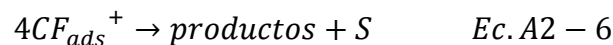
(Fotoexcitación del catalizador)



(Adsorción de la molécula en el hueco)



(Estado reactivo de la molécula)



(Reacción química)

El modelo cinético de Langmuir Hinshelwood permite describir la cinética del proceso fotocatalítico con la ecuación A1-7.

$$-r_a = -\frac{dC_{4CF}}{dt} = -\frac{k_a K_{4CF} C_{4CF}}{1 + K_{4CF} C_{4CF}} \quad Ec. A2 - 7$$

Donde $-r_a$ expresa la rapidez de la reacción ($kmol/(m^3s)$), t es el tiempo de reacción (s), K_{4CF} la constante de equilibrio de adsorción del sustrato en la superficie del catalizador ($m^3/kmol$), k_a es la constante cinética de la reacción para las condiciones experimentales ($kmol/(m^3s)$) y C_{4CF} es la concentración del 4-clorofenol (kmol).

ANEXO 3

Cálculo de los parámetros fisicoquímicos de la reacción de fotodegradación.

El cálculo de la constante de velocidad de reacción (k_a) y de la constante de equilibrio de adsorción de la superficie del catalizador (K_{4CF}) se realizó utilizando la ecuación del anexo dos A2-7 correspondiente al modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

$$-r_a = -\frac{dC_{4CF}}{dt} = -\frac{k_a K_{4CF} C_{4CF}}{1 + K_{4CF} C_{4CF}} \quad \text{Ec. A2 - 7}$$

Este modelo es especialmente útil cuando los productos intermedios de la oxidación se acumulan en la superficie del catalizador por adsorción. La K_{4CF} representa la constante de adsorción de TiO_2 en solución acuosa y la interacción con los los compuestos adsorbidos en la superficie de la titania mesoestructurada [97]. Las constantes K_{4CF} y k_a fueron calculadas linealizando la ecuación A2-7 y obteniendo la inversa de la misma ecuación, como se observa en la ecuación A3-1. En las figuras A3-1 a A3-10 se presentan la regresión lineal para cada uno de los materiales graficando $1/r_a$ vs $1/C_{4CF}$.

$$-1/r_a = 1/(k_a K_{4CF} C_{4CF}) + 1/k_a \quad \text{Ec. A3 - 1}$$

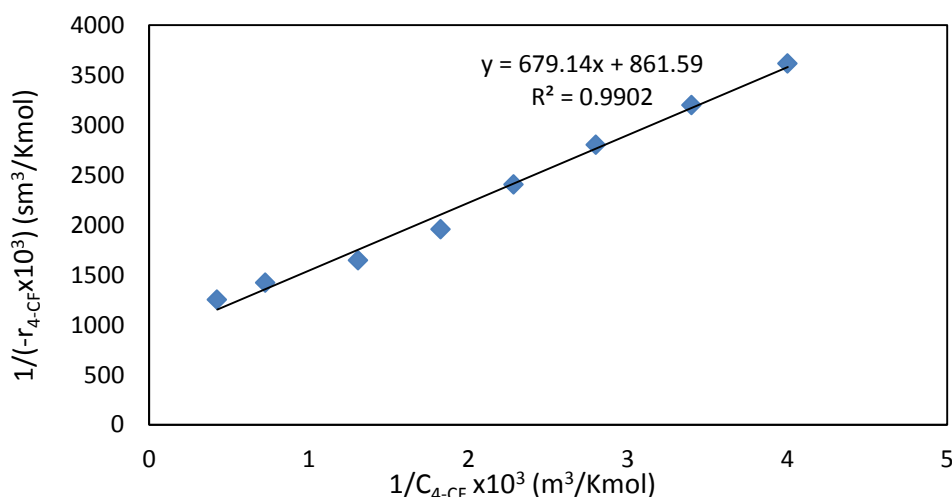


Figura A3-1. Regresión lineal por el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood para la muestra TiO_2 EISA.

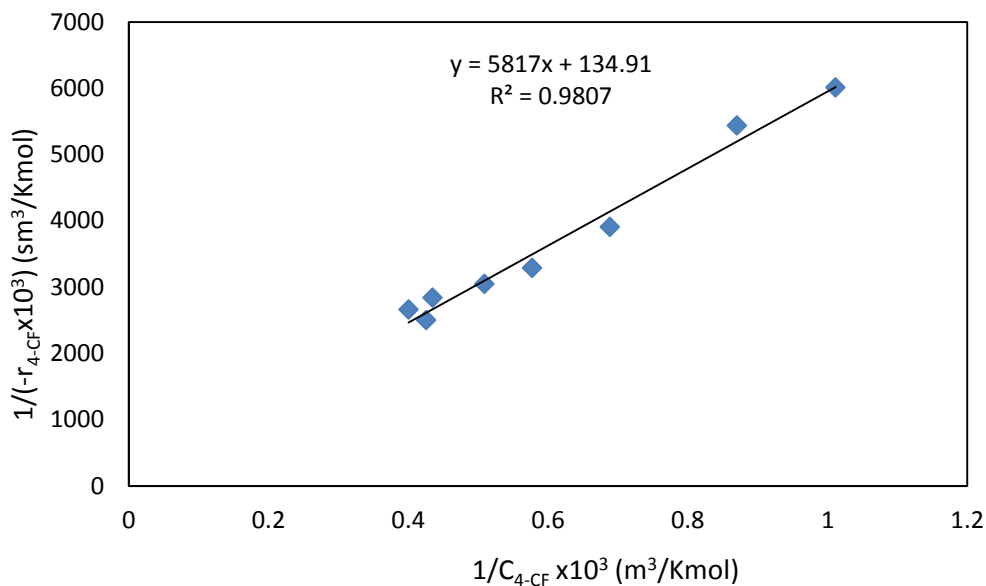


Figura A3-2. Regresión lineal por el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood para la muestra Degussa P-25.

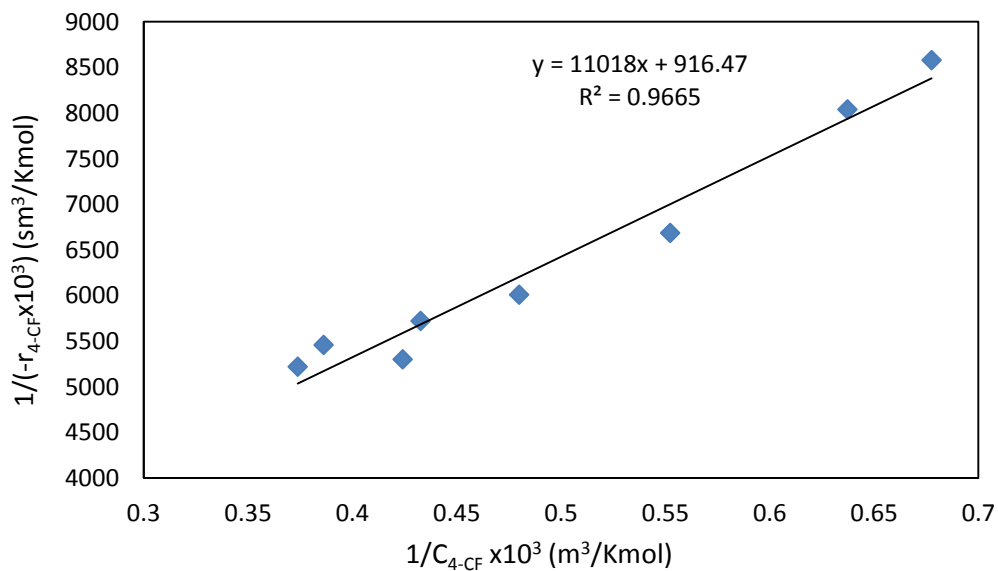


Figura A3-3. Regresión lineal por el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood para la muestra RCT1.

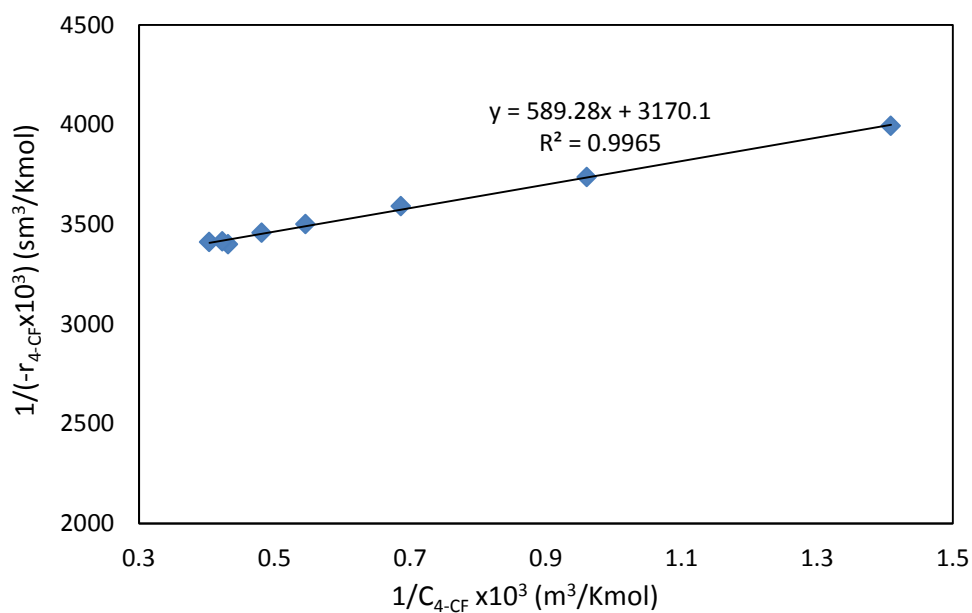


Figura A3-4. Regresión lineal por el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood para la muestra RCT2.

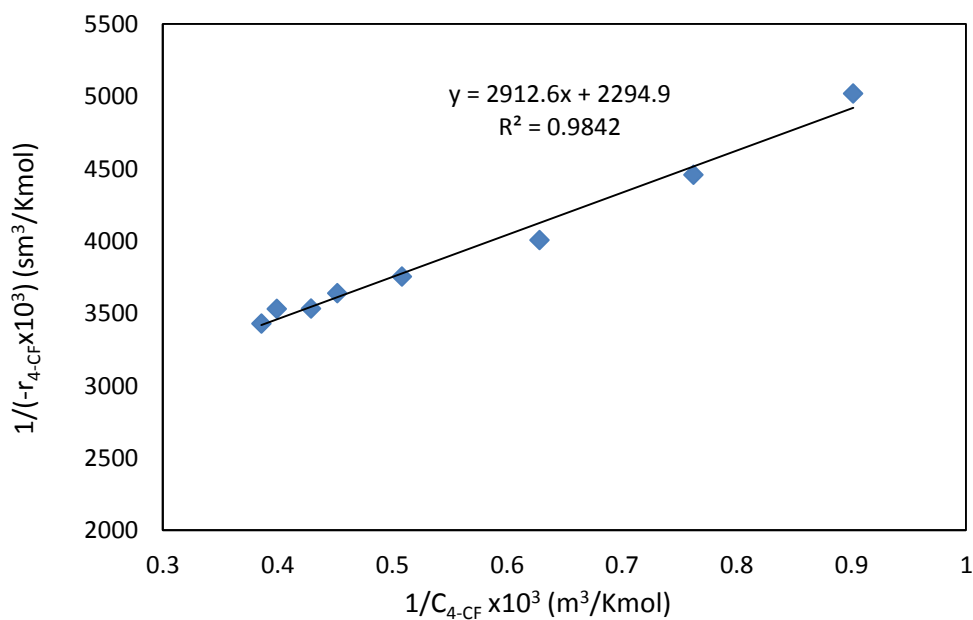


Figura A3-5. Regresión lineal por el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood para la muestra RCT3.

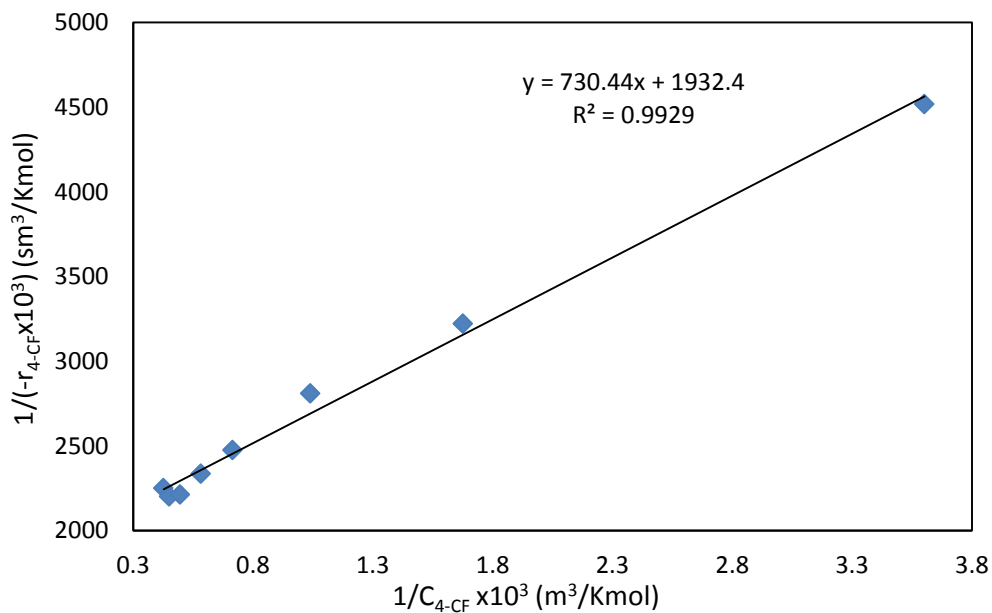


Figura A3-6. Regresión lineal por el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood para la muestra RCT4.

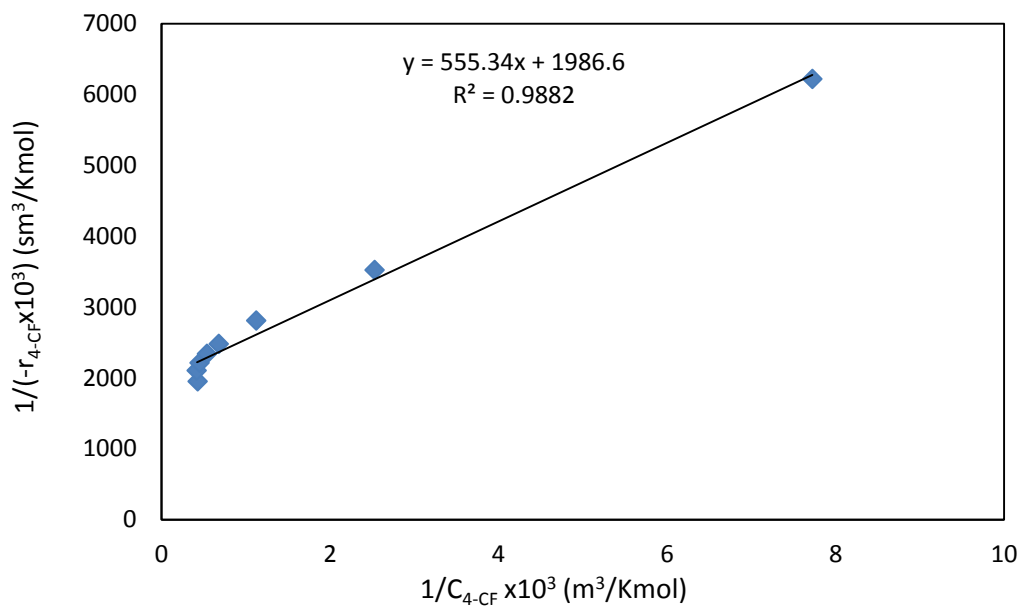


Figura A3-7. Regresión lineal por el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood para la muestra RAL1.

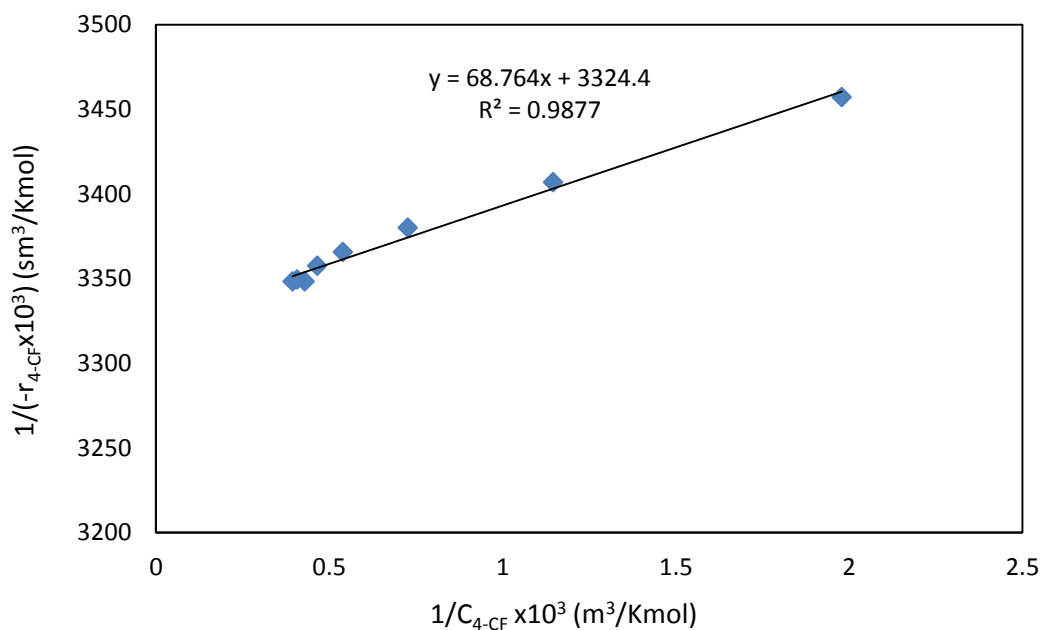


Figura A3-8. Regresión lineal por el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood para la muestra RAL2.

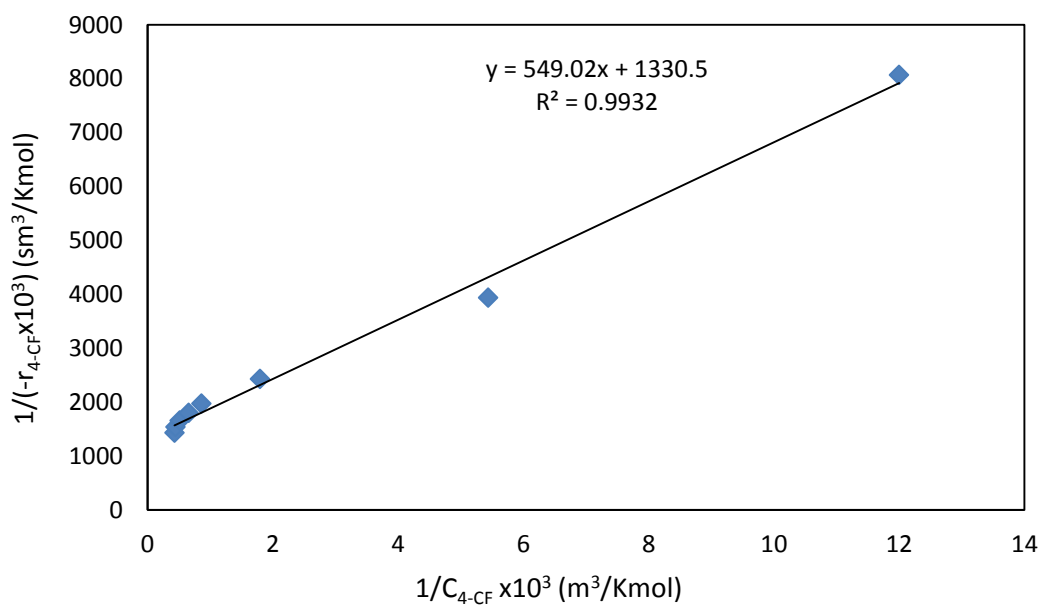


Figura A3-9. Regresión lineal por el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood para la muestra RAL3.

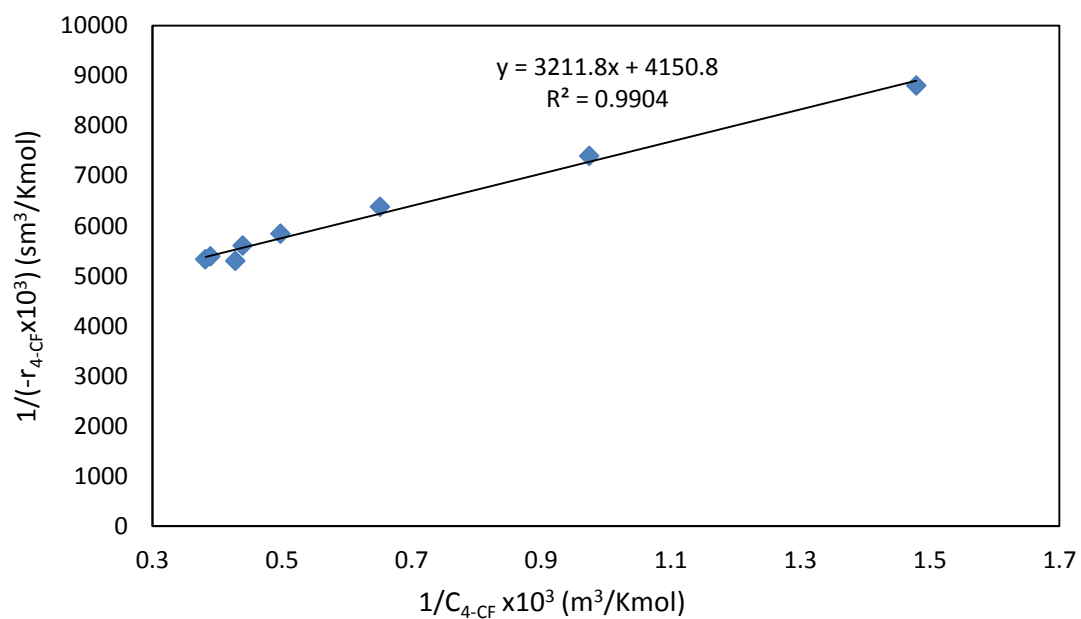


Figura A3-10. Regresión lineal por el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood para la muestra RAL4.

ANEXO 4**Curva de calibración del 4-clorofenol.**

Para el análisis cuantitativo mediante espectroscopia UV/vis fueron preparadas una serie de soluciones acuosas de 4-clorofenol desde 0 hasta 100 ppm con la finalidad de obtener una curva de calibración y poder determinar la concentración del 4-clorofenol durante la reacción de fotodegradación. En la figura A4-1 se muestra el espectro UV/vis obtenido para la curva de calibración, en esta figura la señal característica para el 4-clorofenol aparece a 280nm por lo cual en análisis UV/vis se realizó en el rango de 200-400 nm.

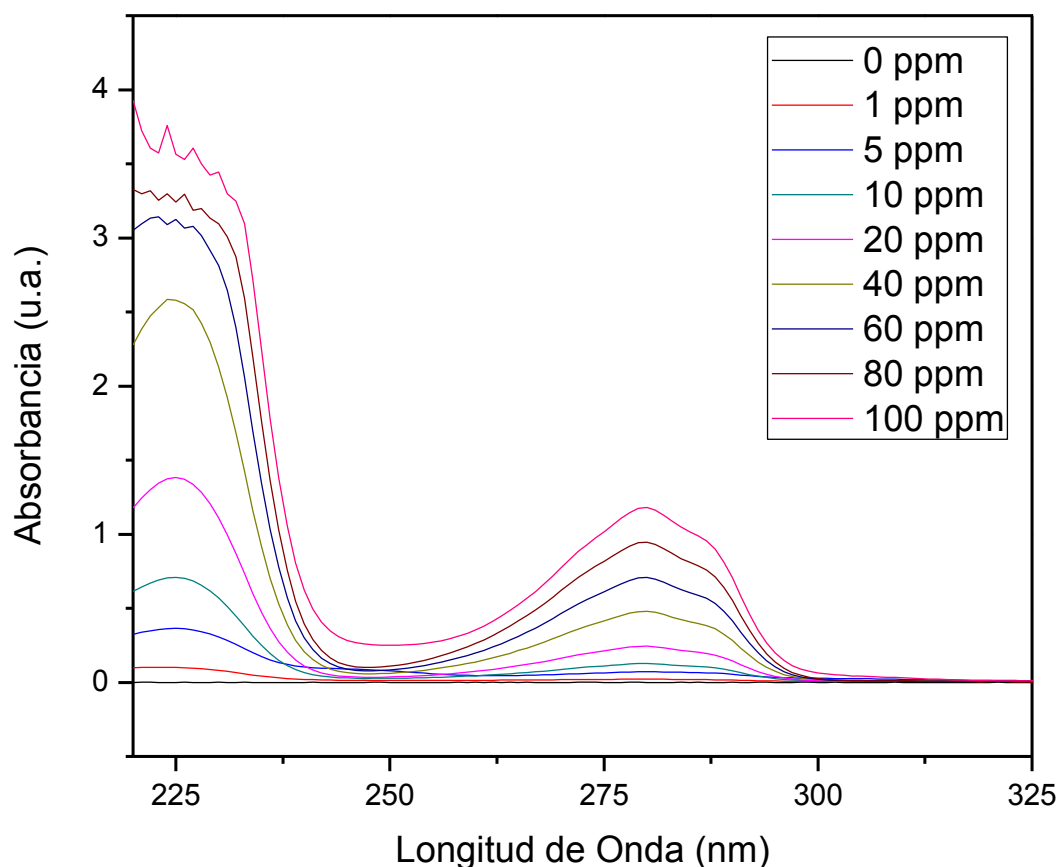


Figura A4-1. Espectro UV/vis para la curva de calibración del 4-clorofenol.

En la tabla A4-1 se presentan las soluciones estándar utilizadas para la curva de calibración, así como el valor de absorbancia obtenido en el equipo UV/vis.

Tabla A4-1. Soluciones acuosas de 4-clorofenol.

Concentración 4-CF (ppm)	ABS. (u. a.)
0	0
1	0.02171
5	0.06706
10	0.12258333
20	0.23520333
40	0.46839333
60	0.69317633
80	0.91621
100	1.15627667

La figura A4-2 se muestra la curva de calibración para el 4-clorofenol además del ajuste por regresión lineal para los datos de la tabla A4-1 obteniendo un factor de correlación de 0.9999.

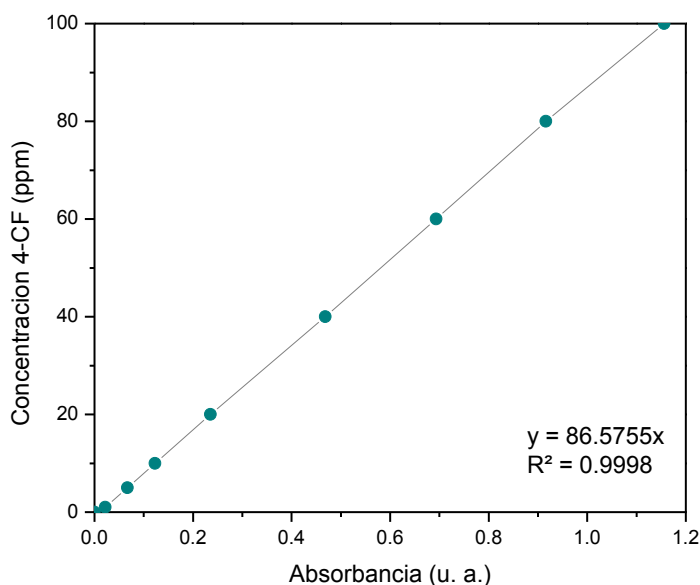


Figura A4-2. Curva de calibración del 4-clorofenol en solución acuosa.

ANEXO 5

A5.1 Difracción de Rayos X

La difracción de los rayos X es uno de los fenómenos que se producen al interactuar un haz de rayos X de una longitud de onda determinada con una sustancia cristalina, al entrar en contacto con el cristal el haz se divide en varias direcciones debido a la simetría y agrupación de los átomos y por difracción, se logra obtener un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos de los cristales.

Los cristales consisten de planos de átomos que son espaciados una distancia d , pero pueden ser resueltos en muchos planos atómicos, cada uno con un diferente espaciamiento d (ver figura A5-1). Cuando un haz de rayos X incide en uno de los cristales, parte de los rayos lo atraviesan y parte son dispersados por los electrones de los átomos del cristal. La mayor parte de las ondas de los fotones dispersados interfieren y se anulan. Sin embargo, en ciertas direcciones los fotones salen en fase y sus ondas se refuerzan dando lugar a un haz de rayos X difractados.

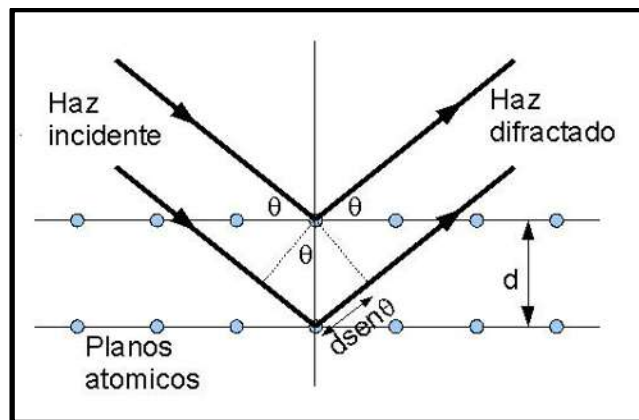


Figura A5-1. Características de la difracción de rayos X.

El fenómeno puede describirse con la ley de Bragg (Ec. A5.1) que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal.

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \quad (\text{Ec. A5.1})$$

Donde θ_{hkl} es el ángulo entre el plano atómico y el haz de rayos X incidente (y difractado), d es la distancia entre los planos de la red y λ es la longitud de onda de los rayos X. Para que la difracción pueda ser observada, el detector debe estar posicionado tal cual el ángulo de difracción es $2\theta_{hkl}$ y el cristal debe estar orientado de tal forma que la normal al plano difractado es coplanar con los rayos X incidentes y difractados por lo que el ángulo entre el plano difractado y los rayos X incidentes es igual al ángulo de Bragg θ_{hkl} .

La DRX provee de una identificación positiva de fase. Esta identificación se realiza por comparación de la medición de los espaciamientos d en los patrones de difracción y a una extensión inferior con las intensidades integradas con conocidos estándares en la Junta del Comité en Estándares de Difracción de Polvos (JCPDS, por sus siglas en inglés) de Swathmore, Pennsylvania.

Para el análisis de difracción de rayos X se utilizó un Difractómetro de rayos X BDifraruker D8 advance LinxEye empleando un tubo de descarga con ánodo de cobre ($K\alpha_1 = 0.1540 \text{ \AA}$), cuenta con un detector unidimensional (LinxEye fast speed) con área activa de 14 mm x 16 mm y eficiencia arriba del 98%, las mediciones se hicieron en el intervalo 2θ de 10-70° con un paso de 0.008°/seg. En figura A5-2 se muestra el Difractómetro de Rayos X BDifraruker D8 advance LinxEye del Centro Conjunto de Investigacion en Quimica Sustentable (CCIQS).



Figura A5-2. Difractómetro de Rayos X BDiffrakker D8 advance LinxEye.

A5.2 Análisis de área superficial específica (BET) y tamaño de poro (BJH)

La determinación del área superficial específica se realizó mediante la adsorción y desorción de N_2 sobre la superficie sólida del material. Este análisis se llevó a cabo en el equipo Autosorb-1, de Quantachrome (ver figura A5-4). Las propiedades superficiales de los monolitos se cuantificaron utilizando técnicas de adsorción-desorción de nitrógeno y mediante la aplicación de los métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para determinar el área superficial específica y el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [98], para determinar el tamaño de poro promedio.

El área superficial de un material es una propiedad fundamental para el control de la velocidad de interacción entre sólidos, líquidos y gases. Este método se basa en la adsorción física de un gas (N_2) en la superficie sólida, generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal ($-198.8^\circ C$) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atmósfera, bajo estas condiciones, se pueden absorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie, para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a la primer capa monomolecular. Este tipo de gráficos se conocen como isotermas de adsorción. De las cuales se conocen 5 tipos importantes que se muestran en la figura A5-3 [98].

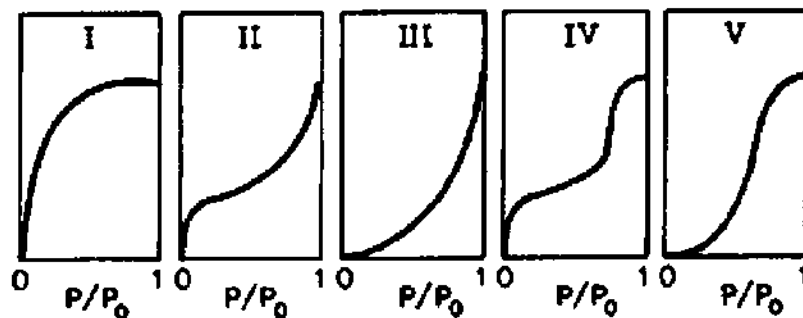


Figura A5-3. Isotermas de adsorción física.



Figura A5-4. Equipo Autosorb-1, de Quantachrome.

La isoterma del tipo I, llamada “tipo Langmuir”, es caracterizada por un rápido incremento inicial de la cantidad de gas adsorbido con incremento en la presión del gas hasta que se alcanza un valor límite. Este valor se puede identificar como una monocapa completa. Este tipo de isotermas es característico de sistemas en los cuales el sólido tiene una estructura microporosa muy fina.

La isoterma del tipo II es típica de una adsorción física sobre sólidos no porosos. En este caso las moléculas del adsorbato tienen relativamente interacciones mutuas fuertes, las cuales conducen a la formación de multicapas. La parte inicial de esta

isoterma corresponde al tipo I (formación de monocapa), pero también puede corresponder conjuntamente con el llenado de microporos mediante condensación capilar. Después, comienza la formación multicapa que puede llevar a la condensación en la superficie. Esta isoterma se puede encontrar algunas veces para sólidos microporosos.

Las isotermas III y V son relativamente raras y corresponden a sistemas en los cuales la interacción entre las moléculas del adsorbato es más fuerte que entre el adsorbato y adsorbente. Las moléculas de gas captadas inicialmente es lenta hasta cubrir la superficie para que las interacciones entre las moléculas adsorbidas y las moléculas libres comiencen a dominar el proceso.

La isoterma del tipo IV es similar al tipo II y generalmente corresponde a sistemas que involucran condensación capilar en sólidos porosos. Sin embargo, en este caso, una vez que los poros se han llenado no ocurre la adsorción para formar multicapas, con esto resulta la región que termina en meseta. Este tipo de isoterma es característico de los materiales mesoporosos.

Si graficamos el volumen adsorbido (V_{ads}) y el volumen de desorción (V_{des}) contra P/P_0 (figura A5-5) se pueden observar lazos de histéresis característicos que proporcionan información adicional de la forma de los poros.

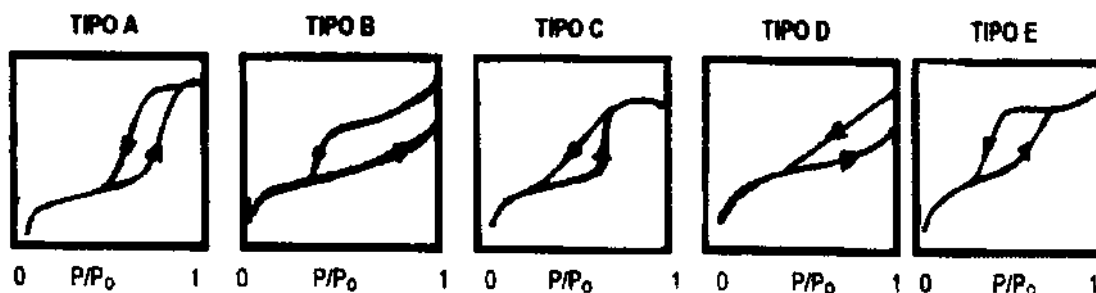


Figura A5-5. Lazos de histéresis de diferentes sistemas.

El tipo A se presenta en poros cilíndricos abiertos en los extremos.

El tipo B es característico de los poros en forma de rejilla o poros interplanares.

El tipo C aparece en mezclas de poros cuneiformes con cuello estrecho en uno o en ambos extremos.

El tipo D es de un tipo raro de histéresis poco frecuente.

El tipo E aparece para poros tipo cuello de botella.

En cuanto al cálculo de distribución de tamaño de poro, fue usado el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [98], este método asume que los poros son cilíndricos y que el radio del capilar es igual a la suma del radio de Kelvin y el espesor de la película adsorbida en las paredes del poro. Para determinar el espesor de la capa adsorbida, t , como función de P/P_0 , se usa una curva- t de referencia. También se asume que el espesor de la capa adsorbida dentro de los poros es el mismo que el de la capa adsorbida en la superficie plana y que todos los poros se llenan a una presión relativa de 1.0. Además se divide a los tamaños de poro en dos grupos, y por simplicidad se asume que todos los poros de cada grupo de capilares tienen un radio promedio (r_p). En general, se considera que la diferencia de tamaño de poro promedio de un grupo a otro es de aproximadamente 0.5 nm. Los poros más grandes pueden contener hasta el 10% del total del volumen del condensado, pero su número es generalmente pequeño en comparación con el número de poros pequeños; de manera que no contribuyen de manera apreciable a la distribución de tamaño de poro.

A5.3 Microscopia Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento que permite observar y caracterizar la superficie de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un

detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en la superficie.

El microscopio usa un haz enfocado de electrones de alta energía para generar una variedad de señales en la superficie de los especímenes sólidos. Las señales que se derivan de las interacciones muestra-electrón revelan información acerca de la muestra incluyendo morfología externa (textura), composición química, estructura cristalina y orientación de los materiales que componen la muestra. Las áreas de irradiación tienen un alcance de aproximadamente 1 cm a 5 micrones, pueden ser reflejadas en un modo de barrido usando técnicas de MEB convencionales (intervalos de magnificación de 20X a aproximadamente 30,000X, resolución espacial de 50 a 100 nm). El MEB es también capaz de llevar a cabo análisis de localización de puntos seleccionados sobre la muestra; esta aproximación es especialmente usada en determinaciones cualitativas o semi-cuantitativas de composiciones químicas (usando EDS), estructura cristalina y orientación cristalina (usando EBSD).

En MEB la imagen se forma mediante la focalización de una fina fuente de electrones sobre la superficie de la muestra, la fuente de electrones barre la muestra en una serie de líneas y redes, construyéndose una imagen de la superficie en un monitor. Los electrones que bombardean la muestra pueden ser reflejados, transmitidos o absorbidos, dichos electrones sufren fenómenos tales como reflexión elástica sin pérdida de energía, absorción por la muestra y la producción de electrones secundarios de baja energía o la absorción por la muestra y la producción de luz visible y calor. La imagen en MEB se forma a partir de los electrones secundarios que son atraídos y magnificados por el detector y finalmente expresados en términos de imagen clara y oscura sobre la pantalla del equipo (ver figura A5-6).

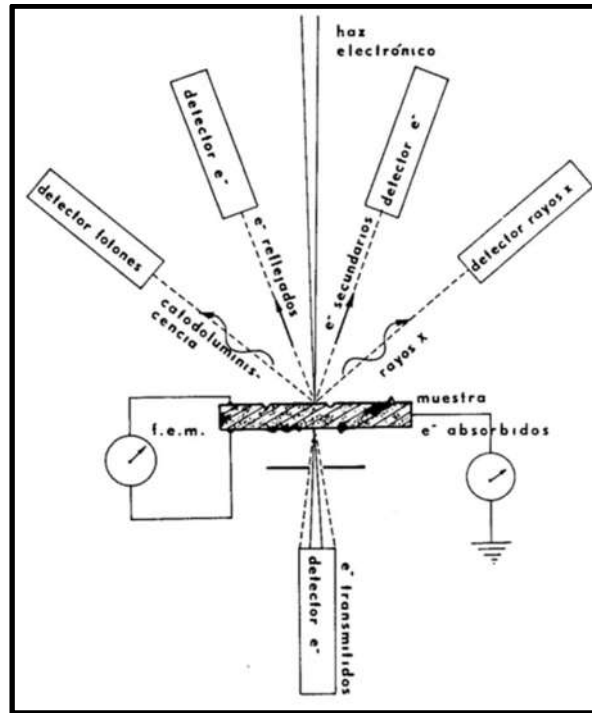


Figura A5-6. Tipos de señales emitidos por la muestra en SEM tras su interacción con el haz de electrones.

La microscopía electrónica se rige bajo ciertos principios físicos. Una de las leyes que avalan y fundamentan esta técnica es la Ley de Broglie (ver Ec. A5.2); la cual establece la hipótesis de que las partículas tienen un comportamiento como ondas; y este comportamiento se define de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (\text{Ec. A5.2})$$

Dónde:

λ = Longitud de onda.

h = Constante de Planck = 6.626×10^{-34} J s = 4.136×10^{-15} eV s.

p = Cantidad de Movimiento.

La morfología de los soportes sintetizados fue inspeccionada por un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6510LV con un voltaje de aceleración de 1 a 30 kV, trabaja con un filamento de tungsteno, cuenta con detectores de electrones secundarios y retrodispersos, en modalidad de alto vacío; en modalidad de bajo vacío, cuenta con

detector de electrones retrodispersos, tiene una resolución máxima de 5nm en modalidad de alto vacío y con electrones secundarios. Alcanza magnificaciones de 30x a 300,000x, además tiene acoplado un detector de rayos X, para hacer análisis químico por medio de Dispersión de Energía (EDS) marca OXFORD, con resolución de 137 eV. En la figura A5-7 se muestra el Microscopio Electrónico de Barrido Jeol JSM-6510IV del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM en el cual se realizaron las mediciones.



Figura A5-7. Microscopio Electrónico de Barrido Jeol JSM-6510IV.

A5.4 Microscopia Electrónica de Transmisión

La microscopia electrónica de transmisión (MET) sirve para estudiar todo tipo de materiales siempre y cuando cuenten con la preparación adecuada y tengan dimensiones dentro del rango nanométrico o incluso sub-micrométrico. Por sus características, es una herramienta importante para la caracterización estructural de materiales nanoestructurados, de los cuales se puede obtener no solo información morfológica, sino también cristalográfica y de composición química con la ayuda de la espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDS). En la modalidad de STEM es posible hacer estudios de dispersión de partículas y mapeos químicos.

El objetivo de esta técnica es la interacción de los electrones con la muestra, los electrones difractados al pasar a través de la muestra generan un difractograma que puede ser transformado en una imagen mediante lentes magnéticas, esta imagen es la proyección cristalográfica de la estructura a lo largo de la dirección de los electrones. Tanto el difractograma como la imagen reconstruida se pueden proyectar en una pantalla. Para el análisis de microscopía electrónica de transmisión se utilizó el microscopio electrónico de transmisión, JEOL-2100 del Centro de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM (ver figura A5-8) de 200 kV con filamento de LaB_6 , tiene una resolución de 0.23 nm punto a punto y 0.14 nm línea a línea. Alcanza magnificaciones de 2000x a 1.5 Mx, en modo normal, y de 50x a 6000x en modo de baja magnificación. La adquisición de las micrografías se lleva a cabo de manera digital a través de una cámara CCD de Gatan, modelo SC200. Se tiene acoplado un detector de rayos X para análisis por Dispersión de Energía (EDS) marca NORAN. Está también equipado con dos detectores para STEM, de campo claro (BF-detector) y anular de campo oscuro (ADF-detector), además es posible realizar difracción de electrones de área selecta.



Figura A5-8. Microscopio electrónico de transmisión JEOL-2100.

A5.5 Espectroscopia de foto-electrones de Rayos X

La Espectroscopia foto-electrónica de Rayos X (XPS) es una técnica de análisis elemental cualitativa que permite estudiar la superficie de los materiales. El análisis se hace sobre las capas más cercanas a la superficie (alrededor de 5 nm de profundidad). Esta técnica permite detectar todos los elementos con números atómicos mayores a 2. Una gran ventaja respecto a otras técnicas es que permite determinar el estado químico de los átomos que se encuentran en la muestra (por ejemplo si los átomos de carbono están unidos a átomos de oxígeno, estado de oxidación, etc.). Es una técnica muy utilizada para películas delgadas, catalizadores metálicos, microchips, polímeros, entre otros materiales

La Espectroscopia de foto-electrones generados por rayos X consiste en excitar una superficie con fotones de rayos X, con lo cual se arrancan electrones de los átomos de la muestra a estudiar. La medida de la energía de ligadura de los electrones de los niveles internos de los átomos (localizados en una región superficial de unas pocas capas atómicas) así como las intensidades de los picos de fotoemisión permite determinar el estado de oxidación y la concentración de los átomos superficiales. Además el uso de la técnica con resolución angular y el análisis en profundidad mediante el decapado progresivo de la muestra por bombardeo iónico.

La interacción de fotones de rayos X con los átomos de una superficie produce la emisión de fotoelectrones provenientes de capas internas del átomo. Las vacantes creadas en estas capas se llenan con electrones de niveles energéticos más altos dando lugar a la emisión de rayos X fluorescentes.

La energía cinética (E_k) del fotoelectrón emitido desde un nivel interno está relacionada con la energía de ligadura (E_B) correspondiente al nivel atómico desde el cual fue emitido, y con la energía del fotón incidente ($h\nu$) (ver Ec. A5.3).

$$E_k = h\nu - E_B - \varphi \quad (\text{Ec. A5.3})$$

Donde ϕ es la función de trabajo del material.

La medida de la energía cinética del fotoelectrón permite determinar su energía de ligadura, E_B , la cual es característica de cada elemento. Esto permite la identificación de elementos por el procedimiento de la “huella digital”.

Un espectro XPS, es la representación del número de electrones registrados por el detector en función de la energía cinética (o de la energía de ligadura) del fotoelectrón emitido.

Para el análisis XPS se utilizó el equipo de Espectroscopia foto-electrónica de Rayos X, JEOL JPS-9200 localizado en el CCIQS UAEM-UNAM (ver figura A5-9). Este instrumento cuenta con una fuente de iones de Argón para el erosionado superficial iónico, tiene un área de análisis de 1 mm, 0.2mm y 0.03 mm, además permite realizar perfiles de composición y estado químico respecto a la profundidad. Cuenta con un cañón de electrones para neutralizar carga superficial en materiales aislantes, y tiene la capacidad para realizar mapeos y reflectancia total.



Figura A5-9. Equipo de Espectroscopia foto-electrónica de Rayos X, JEOL JPS-9200.

A5.6 Espectroscopia UV/vis

La espectroscopia UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente. La adsorción de la radiación ultravioleta o visible proviene de la excitación de los electrones enlazantes y como consecuencia, las longitudes de onda de los picos de adsorción pueden correlacionarse con los tipos de enlaces que existen en las especies presentes. La espectroscopia de absorción ultravioleta-visible es por tanto valiosa para la identificación de los grupos funcionales de la molécula, sin embargo, son más importantes las aplicaciones para la determinación cuantitativa de compuestos que contienen grupos absorbentes.

Los espectros electrónicos se presentan normalmente como una gráfica de la absorbancia o densidad óptica, frente a la longitud de onda de la radiación incidente, frecuentemente expresada en *nm* caracterizado por una determinada banda espectral, la posición del $\lambda_{\text{máxima}}$ y su intensidad.

Las técnicas de adsorción suponen que cuando la radiación incide sobre la muestra se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que hace que se produzca una transición entre los niveles energéticos de la sustancia, átomo, molécula o ion con un estado X pasando a un estado excitado X^* , el resto de la radiación es transmitida. Así analizando los estados inicial y final, podemos relacionar la cantidad de especie activa presente en la muestra. Figura A5-10.

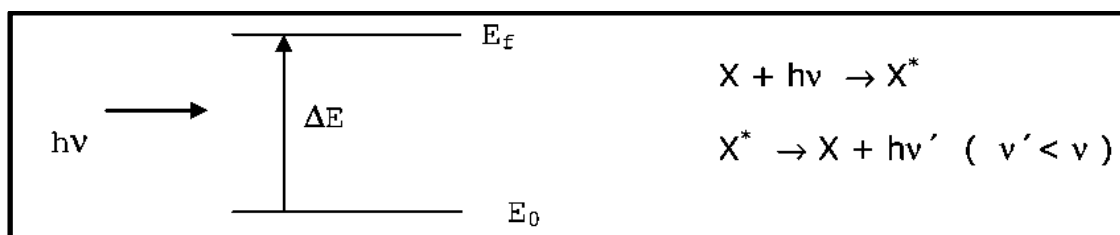


Figura A5-10. Niveles energéticos para una sustancia X.

El ΔE es característico para cada sustancia, lo que proporciona un análisis cualitativo de un analito en una muestra. Además la cantidad de energía (E) absorbida o transmitida es proporcional a la concentración de X por lo que podemos hacer un análisis cuantitativo. $\sigma \rightarrow \sigma^*$.

La proporcionalidad entre intensidad de luz absorbida o transmitida y la concentración de analito viene definida por la ley de Lambert (ver Ec. A5.4). Esta ley establece que si tenemos un haz de luz monocromática " I_0 " que pasa a través de un material de espesor " l " la disminución de la intensidad de luz transmitida, " I_t ", será proporcional al camino recorrido y a la concentración de la sustancia absorbente, " c ". El factor de proporcionalidad, " ϵ ", se denomina absorptividad molar y está relacionado con la probabilidad de absorción de radiación por parte de la sustancia en análisis.

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon lc \quad (\text{Ec. A5.4})$$

Donde " $\log I_0/I$ " se denomina absorbancia (A).

Si tenemos una sustancia cualquiera, X, que absorbe en el rango ultravioleta visible, debido a su configuración electrónica no lo hará a una única energía sino que podrá absorber en un rango de energías con distinta eficiencia en cada una de ellas, esto da lugar al espectro de absorción de esta sustancia que indica la intensidad de luz absorbida de cada longitud de onda o energía.



Figura 3. A5-11. Espectro de absorción característico de una muestra en espectrometría UV-vis.

Cada sustancia tiene un espectro de absorción característico que dependerá de la configuración electrónica de la molécula, átomo o ion y de los posibles tránsitos electrónicos que se puedan producir con la radiación que incide sobre ella figura A5-11. Para verificar la reacción se utilizó el espectrofotómetro UV/vis Lambda 25 de Perkin Elmer (ver figura A5-12), los productos de la foto oxidación del 4-clorofenol se analizaron dentro de la región ultravioleta, en el rango 200-400 nm donde la molécula de interés tiene señal a 280 nm. Se elaboró una curva de calibración en un rango de 0 a 100 ppm para la concentración del 4-clorofenol en solución acuosa, la cual se muestra en el anexo 4.



Figura A5-12. Espectro de absorción característico de una muestra en espectrometría UV-vis.