



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE TiO_2
MESOPOROSO. EFECTO DE LAS CONDICIONES
DE SÍNTESIS EN LAS PROPIEDADES
FISICOQUÍMICAS”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

I. Q. HUGO ORTIZ MORENO

Tutor: Dra. Gabriela A. Díaz Guerrero





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mis padres

A mis hermanas

A toda la familia

...They will never die who fight so embraced
breath to breath eye knowing eye impossible to die
or move no light seeping trough no maced arm
nothing but horse outpanting horse shield brilliant upon
shield all made starry by the dot ray of a helmeted eye
ah how difficult to fall between those knitted lances
And those banners! Angry as to flush insignia across its
erasure of sky...

...you'd think it impossible for any man to die
Each combatants mouth is a castle of song
each iron fist a dreamy gong flail resounding flail
like cries of gold
How I dream to join such battle!
a silver man on a black horse with red standard and striped
lance never to die but to be endless
a golden prince of pictorial war.

Gregory Corso, fragmento del poema "Uccello".

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Posgrado de Ciencia e Ingeniería de Materiales, al Instituto de Investigaciones en Materiales y al Instituto de Física por haberme proporcionado la inestimable oportunidad de una formación académica de alto nivel y por ofrecer sus espacios sin más interés que el aprendizaje de sus estudiantes.

Al CONACyT por el apoyo otorgado a través de una beca de maestría y del proyecto CONACyT 42666-F.

A la Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero por su inquebrantable disposición a formar investigadores competitivos, por su paciencia, por su confianza, por su interés humano en la situación de sus estudiantes. Por sus invaluable consejos. Por su amistad.

A los miembros de mi comité tutorial. Dra. Elizabeth Chavira Martínez y Dr. José Reyes Gasga por sus consejos e interés en hacer de ésta una mejor tesis.

A los miembros del jurado: Dr. José Manuel Saniger Blesa, Dr. Pedro Bosch Giral, Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero, Dr. Gonzalo Gonzáles Reyes, Dr. Rufino Nava Mendoza.

Al M. en C. Luciano Antonio Gómez Cortés por sus desinteresadas aportaciones a esta tesis, tanto en materia logística como sus acertados consejos para una mejor comprensión de los fenómenos involucrados en los sistemas estudiados.

Al M. en C. Manuel Aguilar Franco por su invaluable ayuda en los experimentos de difracción de rayos X y por sus oportunos comentarios.

Al Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda por hacerme accesible las instalaciones del laboratorio de óptica no lineal y el espectrofotómetro UV-VIS Ocean Optics

Dual Channel S2000, así como, por su tiempo y valiosos comentarios a la parte correspondiente a las técnicas espectroscópicas utilizadas en esta tesis.

A las siguientes personas: M. en C. Salvador Ramos Solórzano, M. en C. Jorge Delgado García, Dra. Dora Alicia Solís Mora, Sr. Pedro Huidobro Galán y a todos los compañeros y amigos del laboratorio de catálisis del Instituto de Física que de alguna manera contribuyeron a la realización de este trabajo.

Índice de contenido

Índice de contenido	i
Índice de figuras	iv
Índice de tablas	viii
Introducción	1
Capítulo I	
Antecedentes	4
1.1. Propiedades intrínsecas del TiO ₂	4
1.1.2. Estructura electrónica.	6
1.2 Propiedades fotocatalíticas del TiO ₂	8
1.3. Métodos de preparación del TiO ₂	11
Métodos de precipitación	11
Métodos solvotérmicos	11
Proceso Sol-Gel	12
Técnicas de plantillas directoras de estructura	13
Capítulo II	
Parte experimental	
2.1. Síntesis	20
2.1.1 Síntesis en medio neutro	21
2.1.2 Síntesis en medio ácido	21
2.1.3 Tratamientos químicos post-sintéticos	22
2.2. Caracterización	25
2.2.1 Termogravimetría y Calorimetría Diferencial de Barrido	25
2.2.2 Adsorción física de nitrógeno	27
2.2.3 Rayos X	29
2.2.4. Espectroscopias por Reflectancia Difusa	31
2.2.4.1. Espectroscopia Infrarroja por Reflectancia Difusa	32
2.2.4.2. Espectroscopia Ultravioleta por Reflectancia Difusa	35
2.2.5. Propiedades fotocatalíticas	37

Capítulo III

Resultados y discusión

3.1. Síntesis a pH neutro	39
3.1.1. Análisis térmico TGA-DSC	39
3.1.2. Caracterización por DRIFT	41
3.1.3. Propiedades texturales	42
3.1.4. Técnicas de Rayos X	44
3.1.4.1. Bajo ángulo	44
3.1.4.2. Estructura cristalina.	45
3.2. Síntesis en medio ácido y efecto de la modalidad de secado	47
3.2.1. Propiedades texturales	47
3.2.2. Técnicas de Rayos X	52
3.2.2.1. Bajo ángulo	52
3.2.2.2. Estructura cristalina	53
3.3. Tratamientos químicos post-sintéticos	55
3.3.1. Materiales sintetizados a pH neutro	55
3.3.1.1. Propiedades texturales	55
3.3.1.2. Técnicas de rayos X	59
3.3.1.2.1. Bajo ángulo	59
3.3.1.2.2. Estructura cristalina	60
3.3.2. Materiales sintetizados en medio ácido	62
3.3.2.1. Propiedades texturales	62
3.3.2.2. Técnicas de rayos X	65
3.3.2.2.1. Bajo ángulo	65
3.3.2.2.2. Estructura cristalina	65
3.4. Energía de banda prohibida y actividad fotocatalítica en la descomposición de dinitroanilina (DNA).	68
3.4.1. Energía de banda prohibida	68
3.4.2. Descomposición fotocatalítica de DNA.	71

Conclusiones	76
Apéndices	
Apéndice A	79
Isotermas de adsorción-desorción y propiedades texturales.	79
Apéndice B	82
Reflectancia Difusa y teoría de Kubelka-Munk	82
Apéndice C	85
Coeficiente de absorción lumínica y energía de banda prohibida en un semiconductor.	85
Bibliografía	88

Índice de figuras

Figura 1.1. Estructuras de celda cristalina para TiO ₂ .	5
Figura 1.2. Espectro de absorción de rayos X para TiO ₂ . Se esboza el efecto del campo cristalino de los ligandos oxígeno sobre los electrones Ti3d.	7
Figura 1.3. Proceso de generación del par electrón (e ⁻) - hueco (h ⁺), en TiO ₂ por excitación fotónica.	8
Figura 1.4. Rutas de preparación de óxidos mesoestructurados.	15
Figura 2.1. Esquema de preparación de los materiales.	24
Figura 2.2. Modelo de Bragg para la dispersión de rayos X en un cristal.	30
Figura 2.3. Modos de vibración posibles para moléculas lineales y no-lineales.	34
Figura 2.4. Estimación de la E _g de dos muestras por extrapolación lineal de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$.	36
Figura 2.5. Esquema general del proceso fotocatalítico en la superficie de un fotocatalizador.	37
Figura 3.1. Análisis TG-DTG-DSC de muestras secas sintetizadas a pH neutro.	39
Figura 3.2. Espectros DRIFT correspondientes a los materiales calcinados a 500 °C.	41
Figura 3.3. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución de diámetro de poro (Método DFT) de materiales FA calcinados en el intervalo de 350 a 500 °C.	43
Figura 3.4. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución de diámetro de poro para materiales sintetizados con HA y calcinados de 400 a 500 °C.	43
Figura 3.5. Espectros de dispersión de rayos X a bajo ángulo para materiales secos sintetizados con F-127 (FA) y HA (A).	44

Figura 3.6. Espectros de DRX de materiales sintetizados con F-127, calcinados en el intervalo de 350 – 500 °C.	45
Figura 3.7. Espectros DRX para muestras sintetizadas con HA, calcinadas en el intervalo de 350 a 500 °C.	46
Figura 3.8. Evolución de propiedades texturales en función de la temperatura de calcinación. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución de diámetro de poro para materiales FrA (secados a condiciones ambiente).	49
Figura 3.9. Evolución de propiedades texturales en función de la temperatura de calcinación. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución de tamaño de poro para materiales FrH (secado en atmósfera saturada de vapor).	49
Figura 3.10. Evolución de propiedades texturales en función de la temperatura de calcinación. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución de diámetro de poro para materiales rA (secado a condiciones ambiente).	50
Figura 3.11. Evolución de propiedades texturales en función de la temperatura de calcinación. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución de diámetro de poro para materiales rH (secado atmósfera saturada de vapor).	51
Figura 3.12. Espectros de dispersión de rayos X a bajo ángulo para materiales sintetizados con HA.	53
Figura 3.13. Espectros DRX de materiales FrAX y FrHX calcinados a diferentes temperaturas.	53
Figura 3.14. Espectros de DRX para las muestras rA50 y rH50.	54
Figura 3.15. Isotermas y distribución de poro de materiales ABX.	56
Figura 3.16. Isotermas y distribución de diámetro de poro correspondiente a los materiales APX.	57
Figura 3.17. Evolución del pico de bajo ángulo en materiales ABX después de calcinación a diferentes temperaturas.	59

Figura 3.18. Evolución del pico de bajo ángulo para materiales APX calcinados a diferentes temperaturas.	60
Figura 3.19. Espectros DRX de muestras ABX calcinadas a diferentes temperaturas.	60
Figura 3.20. Espectros DRX de muestras APX calcinadas a diferentes temperaturas.	61
Figura 3.21. Isotermas y distribución de diámetro de poro para materiales rAPX.	64
Figura 3.22. Isotermas y distribución de diámetro de poro para materiales rHPX.	64
Figura 3.23. Espectros de rayos X a bajo ángulo para materiales rAP y rHP.	65
Figura 3.24. Evolución térmica de la estructura cristalina seguida por DRX para materiales; A) rAPX y B) rHPX.	66
Figura 3.25. Absorción óptica de materiales. Gráficos del coeficiente de absorción ($\alpha[h\nu]^{1/2}$) vs. $h\nu$ para materiales calcinados a 500 °C.	68
Figura 3.26. Evolución de la concentración de DNA con el tiempo de irradiación en presencia de TiO ₂ , seguida por su espectro de absorción en espectroscopia UV.	71
Figura 3.27. Desempeño fotocatalítico de los materiales FrA50, rHP50 y P25 en la descomposición de DNA.	72
Figura 3.28. Espectros DRIFT en el intervalo de número de onda de 3800 a 800 cm ⁻¹ , correspondientes a los materiales FrA50, rH50 y P25.	73
Figura 3.29. Espectros DRIFT en el intervalo de número de onda de 2600 a 2000 cm ⁻¹ , A) Antes del tratamiento y B), Después de tratamiento de limpieza de la superficie.	73
Figura A-1. Clasificación BDDT-IUPAC de las isotermas de adsorción-desorción existentes.	79
Figura A-2. Las cuatro clases de ciclos de histéresis aceptadas por la IUPAC.	71

Figura C-1. Estimación de la E_g de dos muestras por extrapolación lineal de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$.

87

Índice de tablas

Tabla 1.1. Propiedades intrínsecas del TiO ₂ en sus configuraciones cristalinas Anatasa, Rutilo y Brukita.	6
Tabla 2.1. Códigos de materiales de la serie 1 (sintetizados con HA a pH neutro).	21
Tabla 2.2. Códigos de materiales de la serie 2 (sintetizadas con F a pH neutro).	22
Tabla 2.3. Códigos de materiales de la serie 3 (sintetizados con HA a pH ácido y secado a diferentes condiciones).	22
Tabla 2.4. Códigos de materiales de la serie 4 (sintetizadas con F a pH ácido y secado a diferentes condiciones).	22
Tabla 2.5. Códigos de materiales de la serie 1 y tratados químicamente.	23
Tabla 2.6. Códigos de materiales de la serie 3 y tratados químicamente.	23
Tabla 3.1. Materiales sintetizados con F-127 a pH neutro.	42
Tabla 3.2. Materiales sintetizados con HA a pH neutro.	42
Tabla 3.3. Materiales F, sintetizados en medio ácido y secados a condiciones ambiente.	48
Tabla 3.4. Materiales F, sintetizados en medio ácido y secados en atmósfera saturada de vapor.	48
Tabla 3.5. HA síntesis en medio ácido, secado ambiente.	50
Tabla 3.6. HA síntesis en medio ácido, secado en ambiente saturado de vapor.	50
Tabla 3.7. HA neutro, tratamiento en medio básico.	56
Tabla 3.8. HA neutro, tratado post-sintéticamente.	57
Tabla 3.9. Propiedades texturales en materiales rAPX (secado ambiente).	63

Tabla 3.10. Propiedades texturales en materiales rHPX (atmósfera húmeda).	63
Tabla 3.11. Energía de banda prohibida y tamaño de cristal para materiales sintetizados con plantilla F.	69
Tabla 3.12. Energía de banda prohibida y tamaño de cristal para materiales sintetizados con plantilla HA.	69
Tabla 3.13. Energía de banda prohibida y tamaño de cristal para materiales tratados post-sintéticamente.	70

INTRODUCCIÓN

El TiO_2 tiene aplicaciones de gran importancia en diversas áreas. Por su alto índice de refracción es utilizado como pigmento para color blanco o para brindar opacidad a otros colores en las industrias de pinturas, recubrimientos, papelería e incluso en la industria de cosméticos. Su energía de banda prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción (en sus configuraciones cristalinas anatasa y rutilo) ha permitido su empleo en electrodos y sensores químicos. Esta misma característica, en combinación con su alto poder oxidante, le confiere un particular interés en el área de la catálisis por las propiedades fotocatalíticas que se derivan, mismas que han sido probadas en reacciones de oxidación de compuestos volátiles orgánicos (Volatil Organic Compounds, VOC's) y degradación de azo-colorantes textiles, entre otras. Además el TiO_2 es un material química y biológicamente inerte (presenta gran resistencia a reaccionar con otros agentes para formar nuevos compuestos) y por lo tanto es resistente a la corrosión química y a la fotocorrosión.

Varias propiedades del TiO_2 guardan una estrecha relación con los métodos utilizados en su preparación. En catálisis, por ejemplo, son de gran interés las propiedades texturales y las propiedades de superficie. En años recientes muchos esfuerzos se han dirigido a la obtención de TiO_2 mesoporoso (poros de tamaño en el intervalo de 20 a 500 Å). El interés en dichos materiales está ligado a que la elevada área específica que presenta el TiO_2 mesoporoso corresponde básicamente a la superficie interna de los poros, cuyo diámetro es adecuado para recibir en su interior moléculas de gran tamaño típicas de reacciones catalíticas.

La obtención de sólidos con estructuras porosas determinadas y tamaño de poro en el intervalo meso ha sido posible mediante un método conocido como "método de plantillas directoras de estructura" basado en el arreglo supramolecular de micelas de tensoactivo en solución donde el tamaño de poro en el material resultante puede ser modulado por el tamaño de la molécula del

tensoactivo. En particular, tensoactivos neutros del tipo de los copolímeros de tribloque y del tipo alquil-amino han sido utilizados para sintetizar sistemas mesoporosos de óxidos de metales transición.

Entre las diversas rutas de síntesis de TiO_2 mesoporoso estudiadas en los últimos 10 años, el método de plantillas directoras de estructura ha sido muy utilizado pero mucho trabajo queda por hacer en relación al efecto que tienen diversos parámetros de síntesis y de eliminación de la plantilla en las propiedades finales del material.

Así pues, el objetivo principal de este trabajo es realizar un estudio comparativo de la preparación de TiO_2 mesoporoso utilizando tensoactivos neutros como el Pluronic F-127 (un copolímero de tribloque) y la hexadecilamina (un tensoactivo del tipo alquil-amino) y del efecto que tienen el pH del medio de síntesis, la modalidad de secado y la introducción de tratamientos post-sintéticos en propiedades fisicoquímicas del material.

La tesis se encuentra estructurada de la siguiente manera:

Primer capítulo. Se exponen brevemente las propiedades intrínsecas del TiO_2 , algunos aspectos importantes de su comportamiento fotocatalítico, las generalidades de la ruta de síntesis por tensoactivos y los avances hasta el momento realizados en la preparación de TiO_2 mesoporoso.

Segundo capítulo. Se describen los protocolos experimentales ligados a la síntesis de los materiales así como los fundamentos de las técnicas empleadas en su caracterización.

Tercer Capítulo. Se exponen y discuten los resultados de caracterización de las propiedades fisicoquímicas del TiO_2 obtenido así como resultados preliminares concernientes a su actividad fotocatalítica.

Conclusiones Generales

Apéndices. En ellos se presentan con mayor profundidad aspectos importantes de algunas de las técnicas de caracterización utilizadas.

Bibliografía

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1. Propiedades Intrínsecas del TiO₂

El TiO₂ es un material denso que presenta baja área específica y una porosidad poco desarrollada. Se encuentra constituido por dos de los elementos más abundantes en el mundo (la corteza terrestre debe su composición a un 46.7 % de oxígeno y un 11.1 % de titanio). Comúnmente se le obtiene por refinamiento de minerales como la ilmenita y el leucoxeno mediante tratamientos con ácido sulfúrico o ácido clorhídrico como agentes de extracción, sin embargo, también se le encuentra en la naturaleza en una forma más pura, el rutilo (una de las forma cristalinas del TiO₂), que se encuentra presente en la arena de mar (con una pureza que va del 93 al 96 %). Otras dos fases cristalinas comunes del TiO₂ son la anatasa y la brookita, las cuales son estables únicamente por abajo de 800 °C (las temperaturas de transición varían por abajo de este límite según el método de preparación) límite a partir del cual se presenta una transición de fase a rutilo [1]. Por su parte, el rutilo ha mostrado ser la más estable de las fases cristalinas del TiO₂ debido a que, pudiéndosele obtener por vía química a baja temperatura (<70 °C), no presenta transformaciones de fase posteriores [2]. Existen dos fases más del TiO₂, el TiO₂ II, presente por arriba de 8 kbars y abajo de 600 °C con la estructura del α-PbO₂ [3,4] y el TiO₂ H, con la estructura de la holandita [5]. En la figura 1 se muestran las representaciones de celda cristalina de las estructuras más comunes del TiO₂.

Como se puede apreciar en la figura 1, las estructuras del rutilo, la anatasa y la brookita pueden verse en términos de octaedros (constituidos por Ti hexa-coordinado con los oxígenos vecinos) agrupados de maneras distintas. En el caso de la anatasa, estos octaedros se encuentran conectados por los vértices. En la estructura del rutilo los bordes son los sitios de contacto entre los octaedros mientras que en la brookita los vértices y los bordes fungen como sitios conectores. La conversión monotrópica anatasa-rutilo ha sido muy

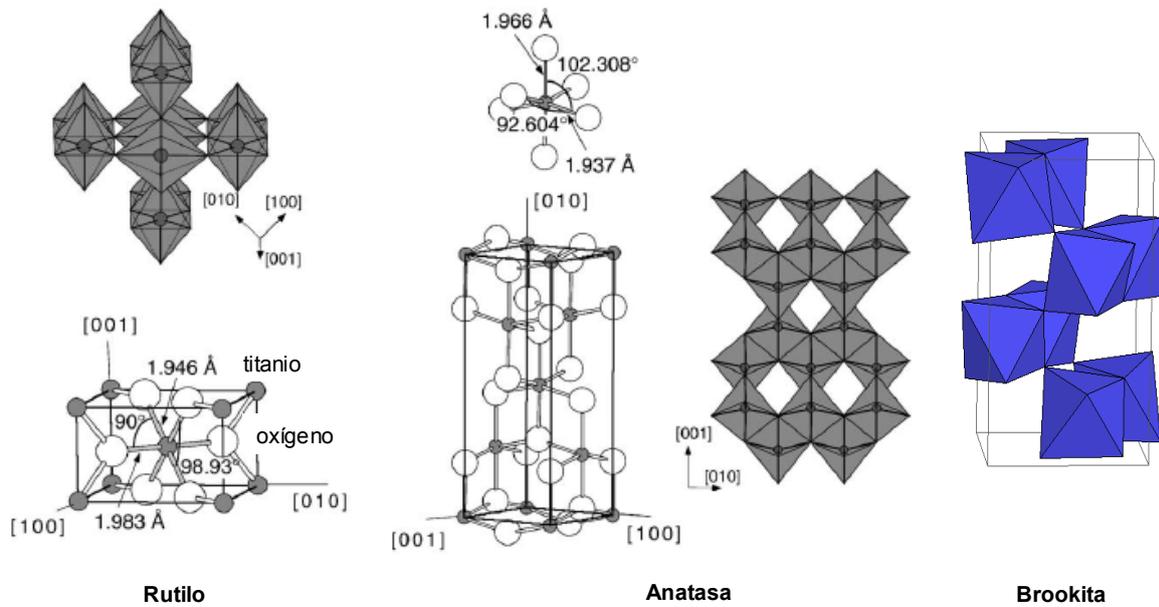


Figura 1.1. Celdas cristalinas para las estructuras del TiO_2 . Tomado de las referencias [6,7].

estudiada debido a que la configuración cristalina del TiO_2 es uno de los parámetros más críticos para su uso como fotocatalizador, catalizador o como material cerámico para membranas [8,9]. Dicha conversión, bajo incremento de la temperatura, está influenciada por varios factores tales como la concentración de defectos de red y de superficie (dependiente, a su vez, del método de síntesis), el tamaño de partícula cristalina (el tamaño crítico de cristal para la proliferación de la fase rutilo es alrededor de tres veces mayor que el de anatasa) y la presión (un incremento en la presión, de 1 a 23 kbar, disminuye la temperatura de transformación anatasa-rutilo hasta $500\text{ }^\circ\text{C}$ [10]).

Una propiedad intrínseca del TiO_2 es su alto índice de refracción, mismo que le ha valido para su extenso empleo como pigmento, lo que a su vez presenta algunas dificultades dado que los fijadores orgánicos son degradados por el mismo TiO_2 como consecuencia de las propiedades fotocatalíticas derivadas de su ancho de banda prohibido (otra de sus propiedades intrínsecas). Estas y otras propiedades intrínsecas como las mecánicas y eléctricas están expuestas con mayor detalle en la referencia [7]. En la Tabla 1.1 se presentan los valores de algunas de las propiedades intrínsecas del TiO_2 mencionadas anteriormente.

Tabla 1.1. Propiedades intrínsecas del TiO₂ en sus configuraciones cristalinas Anatasa, Rutilo y Brookita.

Estructura cristalina	Sistema	Densidad (Kg/m ³)	Brecha prohibida (eV)	Índice de refracción	
				n _g	n _p
Rutilo	Tetragonal	4240	3.05	2.95	2.65
Anatasa	Tetragonal	3830	3.26	2.57	2.66
Brookita	Romboédrico	4170	--	2.81	2.68

n_g: Índice de refracción de grupo

n_p: Índice de refracción de fase

1.1.2. Estructura electrónica.

Del grueso de propiedades intrínsecas que hacen atractivo al TiO₂ para su uso en diversas áreas merece la pena detenerse en aquellas que inducen su comportamiento como semiconductor y como fotocatalizador.

Existe consenso en que la estructura electrónica de la superficie del TiO₂ no es muy distinta de la que presenta en el volumen, excepto para superficies no estequiométricas [11,12]. La estructura de bandas del TiO₂ en sus configuraciones cristalinas anatasa y rutilo (ambas con estructura cristalina tetragonal) le confieren intrínsecamente propiedades fotoconductoras, mismas que se modifican por la presencia de defectos en la superficie de los cristales [7]. En el TiO₂ la banda de conducción básicamente se deriva de los orbitales 3d de los átomos de Ti (figura 1.2). La coordinación octahédrica con los átomos de oxígeno origina la separación del campo cristalino de los orbitales d de los átomos de Ti, en dos sub-bandas; e_g (dz² y dx²-y²) y T_{2g} (d_{xy}, d_{xz} y d_{yz}). Estos estados son extremadamente sensibles a la presencia de defectos puntuales y a otras variaciones (v.g. la separación del campo cristalino cambia cuando la configuración de los oxígenos ligandos es ligeramente alterada en diferentes estructuras, como el caso de la diferencia de ángulos y longitudes de enlace entre anatasa y rutilo que originan sus valores de banda prohibida (E_g), en 3.2 y 3.0 eV respectivamente).

El tipo de defectos que más frecuentemente afecta la estructura de bandas del TiO₂ son las vacancias de oxígeno debido a que estas se producen

muy fácilmente. Un tratamiento a alta temperatura (o el bombardeo con electrones) promueve la reducción de la superficie TiO_2 (110) originando defectos puntuales en las hileras de oxígenos puenteados y afectando visiblemente la energía de banda prohibida. En resonancia de fotoemisión el estado del defecto muestra un comportamiento claramente indicativo de una naturaleza $\text{Ti}3d$ [13,14]. La explicación más aceptada y más simple para dicho comportamiento en la superficie del TiO_2 cristalino es que la remoción de átomos de oxígeno deja en su lugar dos electrones que previamente ocupaban los niveles $\text{O}2p$ en la banda de valencia. Estos estados dejan de estar disponibles y los electrones son transferidos a la banda de conducción, cuyo fondo se encuentra constituido por estados $\text{Ti}3d$.

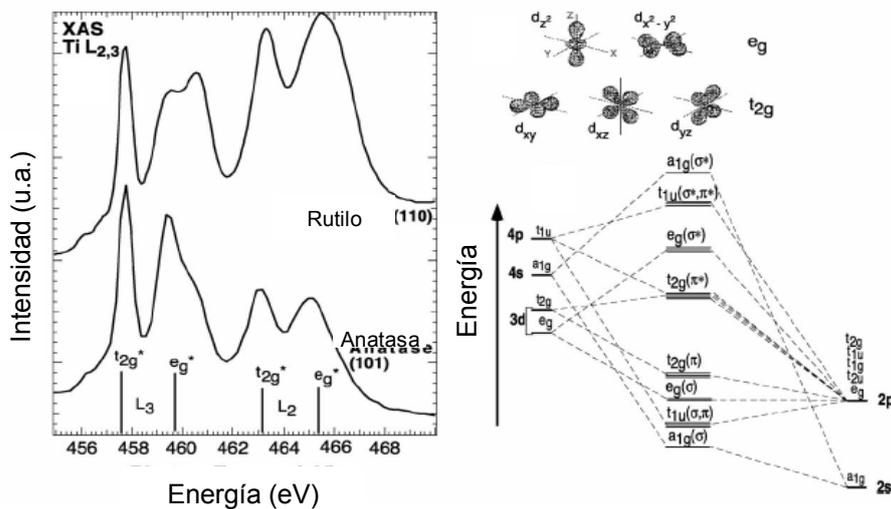


Figura 1.2. Espectro de absorción de rayos X para TiO_2 . Se esboza el efecto del campo cristalino de los ligandos oxígeno sobre los electrones $\text{Ti}3d$ [7].

De lo anterior se entiende que el TiO_2 reducido es un semiconductor tipo n y la adsorción de gases o metales es acompañada por efectos en su estructura de bandas. Un ejemplo para tal efecto es, cuando hay vacancias de oxígeno los electrones extra en las vacancias actúan como un tipo de estados de donación acumulándose en una capa cercana a la superficie, lo que causa una disminución en la energía de banda prohibida. Después, cuando se adsorbe oxígeno, cambios mínimos ocurren en la forma de la banda de valencia, sin embargo se registran diferencias de energía de banda prohibida

en el intervalo de 0.2 a 0.3 eV, lo cual se debe a una disminución en la altura del nivel de Fermi al tiempo que la forma de las bandas de valencia y conducción permanece prácticamente constante.

1.2 Propiedades fotocatalíticas del TiO_2 .

Cuando el TiO_2 es alcanzado por un fotón de energía mayor que su energía de banda prohibida E_g , el fotón es absorbido al tiempo que se promueve un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) quedando un hueco en la BV (figura 1.3). De esta manera se generan pares electrón-hueco que emigran por el sólido llegando a recombinarse si se encuentran de nueva cuenta. Estos pares también pueden servir como agentes reductores u oxidantes (electrones o huecos respectivamente) al encontrarse con grupos superficiales o con moléculas adsorbidas en la superficie del TiO_2 [15,16].

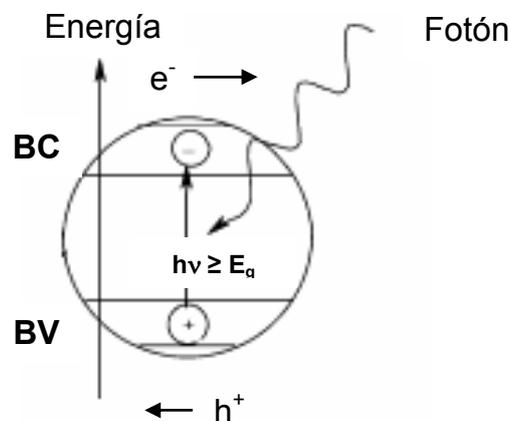


Figura 1.3. Proceso de generación del par electrón (e^-)-hueco (h^+), en TiO_2 por excitación fotónica.

Los pares electrón-hueco fotogenerados son inestables en los semiconductores y por ello pueden recombinarse en tiempos muy cortos, disipando la energía en forma de calor. De hecho, la eficiencia fotocatalítica depende de estos dos procesos competitivos, por una parte la velocidad de

generación de transportadores de carga y, por otra, la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco. Si la recombinación ocurre demasiado rápido (< 0.1 ns) no habrá tiempo suficiente para la existencia de cualquier proceso químico [17,18]. En el TiO_2 estas especies tienen un tiempo de vida relativamente largo (≈ 250 ns) lo que les permite llegar a la superficie del cristal y generar allí diferentes tipos de radicales, de los cuales el más común es el $\text{OH}\cdot$ [19]. Las especies eléctricas fotogeneradas pueden ser utilizadas para producir electricidad en celdas fotovoltaicas, o bien, para conducir reacciones químicas en fotocatalisis. Asimismo, recientemente se descubrió que la acumulación de huecos en la superficie del TiO_2 tiene como resultado una alta mojabilidad, a lo cual se le llamó “*Super hidrofiliidad fotoinducida*” (PSH). Todos estos fenómenos involucran procesos redox en la superficie del sólido.

Particularmente la actividad fotocatalítica del TiO_2 está estrechamente ligada a su estructura cristalina, el tamaño de cristal, la superficie específica y la estructura porosa [20,21]. Varios estudios referentes a TiO_2 han confirmado que la fase cristalina anatasa es altamente activa en fotocatalisis, lo cual se atribuye a una baja velocidad de recombinación de los electrones y huecos fotogenerados [22]. Asimismo, se ha encontrado en trabajos recientes que compositos de dos fases de TiO_2 presentan mayor aptitud para suprimir la recombinación de pares electrón-hueco fotogenerados y de esta manera aumentan la actividad fotocatalítica [23].

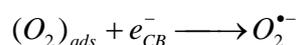
Otros factores que contribuyen de forma importante a la actividad fotocatalítica son los defectos de superficie. De estos, los más comunes en los óxidos de metales de transición son las vacancias de oxígeno [24] las cuales alteran la adsorción y otras propiedades químicas de superficie de manera dramática. Las vacancias de oxígeno son importantes para la creación de sitios cargados especiales que puedan ser importantes en la separación o recombinación de pares electrón-hueco [9] participando a menudo como un reactivo y/o un producto en reacciones de oxidación catalizadas por óxidos de metales de transición [25]. Las cargas en las vacancias de oxígeno, mismas que pueden variar al enlazarse el adsorbato, pueden cambiar localmente la estructura electrónica de la superficie del semiconductor [9,23].

En la actualidad el campo más activo en fotocatalisis utilizando TiO₂ es la fotodegradación de compuestos orgánicos con fines industriales, ambientales y con potenciales aplicaciones en materia de salud (tratamiento del cáncer y prevención del síndrome del edificio enfermo) [22]. La degradación completa de la mayoría de los contaminantes orgánicos puede seguir los mecanismos siguientes [16]:

- Absorción de fotones eficientes ($h\nu \geq E_g = 3.2 \text{ eV}$) por el TiO₂.



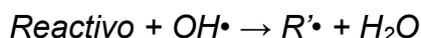
- Ionosorción de oxígeno



- Neutralización de grupos OH⁻ en radicales OH[•] por huecos fotogenerados



- Oxidación del reactivo orgánico vía ataques sucesivos por radicales OH[•]



- O por reacción directa con hoyos



El TiO₂ es prácticamente un fotocatalizador ideal, un fuerte problema que presenta es su casi total inactividad con luz visible. Como ya se ha mencionado, varios trabajos han descubierto diferentes maneras de incrementar su fotoactividad. A este respecto los esfuerzos pueden dividirse en dos categorías: (i) los que se dirigen al desplazamiento de la energía de banda prohibida hacia el rojo con el objeto de obtener TiO₂ activo en el espectro electromagnético visible, y (ii) los que tratan de incrementar su fotoactividad en el UV y visible cercano. Para ello aún es necesario esclarecer la relación que guardan el desempeño fotocatalítico del TiO₂ con varias de sus características químicas y estructurales. Sin embargo, es claro que en todos los esfuerzos dirigidos en esta tónica, un aspecto de vital importancia es el proceso de

preparación de los materiales por lo que, en la sección siguiente, se hace una breve revisión de las rutas más sobresalientes en este rubro.

1.3. Métodos de preparación del TiO_2

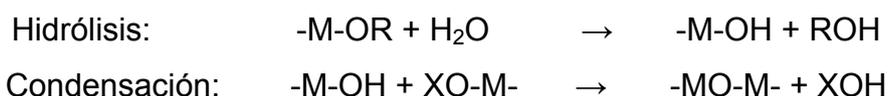
Los procesos comerciales para la preparación de TiO_2 pueden ofrecer área específica de hasta $100\text{ m}^2/\text{g}$, la cual se debe básicamente a la superficie externa de la partícula sólida ya que dichos procesos no permiten un desarrollo importante de la porosidad en estos materiales. Por lo mismo, el volumen de poro correspondiente suele tender a cero. En este rubro varias rutas de preparación han sido investigadas para la obtención de TiO_2 , no sólo de área elevada, sino también con tamaño de poro, tamaño de grano y estructura cristalina controlados, entre otras características [26-29].

De acuerdo con la IUPAC los materiales porosos se clasifican en tres categorías generales según su tamaño de poro " D ": microporosos ($D \leq 20\text{ \AA}$), mesoporosos ($20\text{ \AA} < D \leq 500\text{ \AA}$) y macroporosos ($D > 500\text{ \AA}$). En el área catalítica, que es el área de interés para este trabajo, diversas publicaciones han reportado resultados prometedores para sistemas con óxidos catalíticos mesoporosos [30,31], ya que estos materiales, además de presentar área específica elevada, cuentan con poros suficientemente grandes para admitir en su interior a moléculas de gran tamaño. Algunas de las rutas que se han empleado para la obtención de este tipo de materiales son las siguientes:

Métodos de precipitación. Estos métodos involucran la precipitación de hidróxidos de Ti por la adición de una solución básica. El precipitado es secado y calcinado para la obtención del óxido. Generalmente la fase cristalina del TiO_2 presente es la anatasa aunque, bajo condiciones particulares de síntesis, es posible obtener la fase rutilo a temperatura ambiente [32]. A pesar de que por esta vía es posible obtener áreas de hasta $100\text{ m}^2/\text{g}$, la distribución de diámetro de poro de los materiales resultantes comúnmente es muy ancha. La principal desventaja de este método es el difícil y tedioso control del tamaño de partícula y su distribución.

Métodos solvotérmicos. Estos métodos emplean reacciones químicas en medio acuoso (método hidrotérmico) o medio orgánico (método solvotérmico) como metanol [33], 1-4-butanol [34] y tolueno [35] a presiones generadas por el vapor del disolvente herméticamente cerrado y calentado a temperaturas generalmente menores a 250 °C. Por lo regular es necesario un tratamiento de calcinación para lograr la cristalización del material. Estos métodos pueden ser útiles para controlar el tamaño de grano, la morfología de las partículas, las fases cristalinas y la química de la superficie del material mediante la manipulación de la composición de la solución de síntesis, la temperatura de reacción, la presión, las propiedades del solvente, los aditivos y el tiempo de añejamiento. En contraste, el área específica suele ser altamente dependiente de la temperatura de calcinación y la distribución de diámetro de poro suele ser muy heterogénea llegando a abarcar desde microporos hasta mesoporos en una sola muestra [36].

Proceso Sol-Gel. Este método es utilizado para la preparación de polvos, películas delgadas y membranas. Dos rutas son conocidas: la ruta de alcóxidos (más preferida por las ventajas ofrecidas en materia de control y reproducibilidad [37,38]) y la ruta inorgánica. Dependiendo de la opción sintética elegida, diferentes propiedades físicas y químicas son obtenidas. El proceso sol-gel involucra inicialmente la formación de una suspensión de pequeñas partículas sólidas (sol) del orden de 1 a 100 nm [39], la posterior condensación de las partículas en una red tridimensional produce un gel, mismo que es un material difásico con un sólido encapsulando al disolvente. La química del sol-gel con alcóxidos metálicos puede ser descrita de manera simplificada en términos de dos clases de reacciones:



donde X puede ser un hidrógeno “H” o un grupo alquilo “R” y M es un metal.

Con el objeto de tener un mayor control sobre la evolución de la microestructura es necesario separar y modular los procesos de hidrólisis y condensación, lo cual se ha logrado de diversas maneras entre las que destaca

la modificación de alcóxidos por acomplejamiento con agentes de coordinación como carboxilatos [40,41] o β -dicetonas [42], lo cual tiene el efecto de reducir la velocidad de hidrolización. Una etapa adicional de calcinación es necesaria para la eliminación de cadenas orgánicas e impurezas y la oxidación completa del precursor polimerizado del TiO_2 . Este último paso tiene como consecuencia la inevitable disminución del área específica, pérdida de grupos hidroxilo y la inducción de cambios de fase cristalina.

Las principales ventajas del método sol-gel residen en la posibilidad de controlar la microestructura y la homogeneidad de propiedades. Las características y naturaleza del producto son moduladas mediante los precursores utilizados durante la etapa de síntesis, la presencia de aditivos ácidos o básicos, el disolvente y varias otras condiciones de procesado como la temperatura de secado y calcinado. Una desventaja es que propiedades finas como diámetro de poro homogéneo son difícilmente ajustables mediante esta sola ruta. Sin embargo, la reciente combinación del método sol-gel con técnicas de agentes directores de estructura han permitido tener un control más fino sobre las propiedades texturales (selectividad en tamaño y tipo de poros, tamaño y morfología de partícula, etc) y estructurales, afectando incluso las propiedades de superficie.

Técnicas de plantillas directoras de estructura. Los primeros materiales sintetizados utilizando moléculas directoras de estructura fueron las zeolitas. Su síntesis se llevó a cabo utilizando tierras raras, iones orgánicos o moléculas del tipo amino como “plantillas”, lo cual dió como resultado materiales altamente porosos con distribuciones de poro en el intervalo de 3 a 13 Å (microporos) y área específica elevada. La limitación lógica para la utilización de las zeolitas la impone el tamaño máximo que una molécula debe tener para poder ingresar al interior de la cavidad de la zeolita. Durante mucho tiempo se realizaron esfuerzos infructuosos con el objetivo de trasladar las propiedades estructurales de las zeolitas al régimen de los mesoporos, lo que se logró hasta la década de los noventa con trabajos ya muy conocidos en sistemas de SiO_2 [43,44]. La nueva metodología sustituyó a los iones o moléculas individuales (utilizadas en la síntesis zeolítica) por moléculas capaces de formar micelas y arreglos micelares que sirvieran como soporte durante la condensación y

polimerización del material de interés. Tales moléculas pueden ser tensoactivos los cuales se caracterizan por presentar una parte hidrofílica y otra hidrofóbica, propiedad denominada anfifilicidad. La anfifilicidad del tensoactivo en solución le permite adquirir morfologías de agrupación dependientes principalmente de su concentración. A partir de cierta concentración, llamada concentración micelar crítica (CMC), el tensoactivo produce estructuras poliméricas de asociación llamadas micelas. La CMC es la concentración a partir de la cual las fuerzas que favorecen la formación de las micelas (efecto hidrófobo), dominan a las fuerzas que se oponen a ésta (repulsión entre partes polares).

De esta manera la técnica se caracteriza por la introducción de agentes directores de estructura (plantilla o texturizador) de orden mesoscópico en la solución de síntesis [45]. Durante este proceso las propiedades químicas, estructurales y espaciales del agente texturizador deben ajustarse mediante el control de las velocidades de reacción, la naturaleza de las interfases presentes (fases inorgánicas, fase del texturizador y medio de solución) y la encapsulación de la fase inorgánica creciente. Una adecuada construcción de la interfase órgano-mineral es de vital importancia para la obtención de fases texturizadas bien definidas. Las estrategias de síntesis se pueden categorizar de la siguiente manera [45]:

- 1) La plantilla está presente en el medio de síntesis desde el inicio; el proceso de auto ensamblaje de las plantillas precede (o se sincroniza con) la formación de la red inorgánica, depositada en torno de la plantilla. La replicación inorgánica se da en las interfases accesibles de la mesoestructura de las plantillas. Las plantillas pueden ser compuestos orgánicos (tensoactivos, bloques copoliméricos anfifílicos, dendrímeros, etc.) o biomoléculas, formando ensambles micelares y/o mesofases de cristales líquidos. En varios casos un autoensamblaje cooperativo entre las plantillas y los precursores de la red mineral puede llevarse a cabo "in-situ" teniendo como resultado estructuras organizadas (figura 1.4 A y B).
- 2) Otra estrategia consiste en la formación de bloques inorgánicos de orden nanométrico (por polimerización inorgánica o por procesos de precipitación). La formación de nanopartículas puede realizarse en

solución, en el interior de micelas, emulsiones o vesículas, resultando en materiales con estructura compleja. El control de la dinámica de precipitación de estos bloques nanométricos de construcción (BNC) es un punto fundamental cuando se adopta esta ruta de síntesis. A la postre los BNC pueden ensamblarse y ligarse mediante la introducción de conectores orgánicos o haciendo uso de grupos orgánicos suspendidos en la superficie de la partícula (figura 1.4 C).

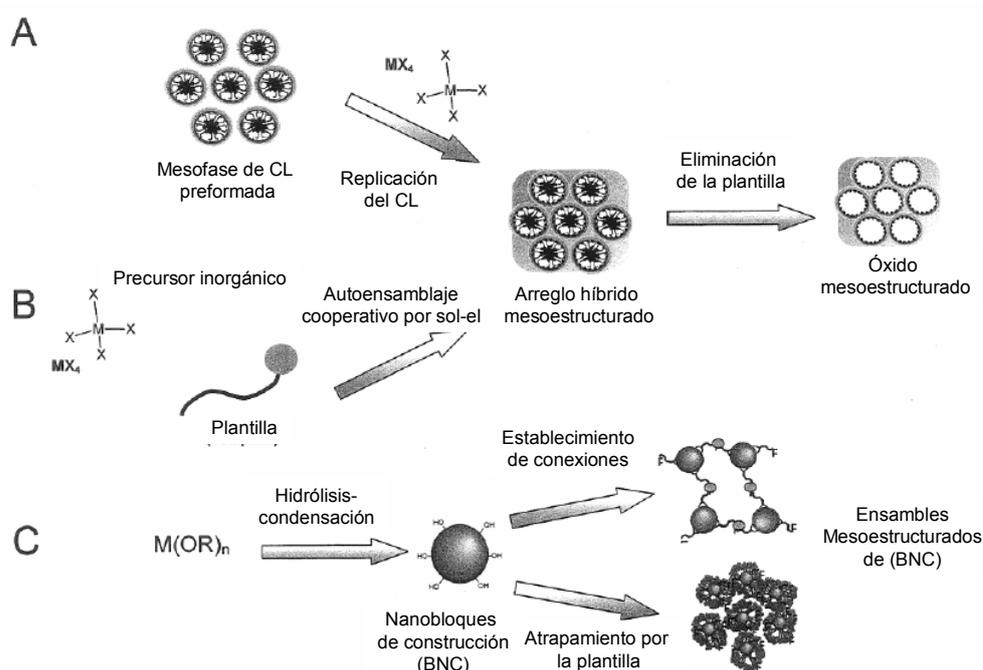


Figura 1.4. Rutas de preparación de óxidos mesoestructurados. (CL = Cristal líquido).

La parte clave en la síntesis de materiales mesoestructurados es obtener una segregación bien definida de dominios orgánicos e inorgánicos a escala nanométrica, donde la naturaleza híbrida de la interfase juega un papel importante. La energía libre de la formación de la mesoestructura (ΔG_{ms}) se compone de cuatro términos principales, los cuales representan las contribuciones de la interfase inorgánica-orgánica (ΔG_{inter}), la estructura inorgánica (ΔG_{inorg}), el auto ensamblaje de las moléculas orgánicas (ΔG_{org}) y la contribución del medio de solución (ΔG_{sol}) [46].

$$\Delta G_{ms} = \Delta G_{inter} + \Delta G_{inorg} + \Delta G_{org} + \Delta G_{sol}$$

En el caso clásico de las plantillas de cristales líquidos, la contribución debida a la organización de las moléculas anfifílicas prevalece sobre las demás interacciones. En el caso de ensamblaje cooperativo la concentración de las moléculas-plantilla puede ser minimizada por debajo de aquella necesaria para la obtención del ensamblaje del cristal líquido o bien del ensamblaje micelar. Debido a esto, la formación de una interfase híbrida, bien definida y compatible, entre la parte inorgánica y la plantilla (ΔG_{inter}) resulta de suma importancia para la generación de una estructura híbrida convenientemente ordenada con curvatura adecuada. Esto ha sido demostrado para sistemas de sílice en medio altamente alcalino (pH 13) a temperatura ambiente, donde la polimerización extendida de sílica no es posible ($|\Delta G_{Inorg.}| \rightarrow 0$). En tales condiciones la hidrólisis y la condensación inorgánica son eventos separados [47]. Entonces la formación de la fase inorgánica puede iniciarse como un proceso subsiguiente dirigido a diferentes mesofases.

Desde el punto de vista cinético, la formación de una mesoestructura híbrida organizada es el producto del delicado balance entre dos procesos competitivos: la separación/organización de fases en la plantilla y la polimerización inorgánica. En condiciones donde la condensación es lenta, la constante cinética (k_i) de los diferentes procesos tiene el siguiente orden.

$$k_{inter} > k_{org} > k_{inor}$$

De manera que la formación de fases ordenadas está controlada por el autoensamblaje incluyendo a la interfase híbrida.

Así pues, existen dos factores esenciales para el control del autoensamble y la construcción de la estructura inorgánica: la reactividad de los precursores inorgánicos (velocidad de polimerización, punto isoeléctrico, etc.) y las interacciones para generar la interfase híbrida convenientemente definida.

Por otra parte, investigaciones como las realizadas por Brinker y colaboradores [48,49] en torno al desarrollo de una metodología que combinó

la técnica sol-gel a partir de alcóxidos con la síntesis asistida por plantillas a concentraciones del tensoactivo $s \ll \text{CMC}$, en una mezcla agua-etanol e induciendo la formación de arreglos micelares por evaporación lenta a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente (técnica de autoensamblaje inducido por evaporación, EISA de sus siglas en inglés) hicieron más suave, controlable y versátil el proceso de obtención de varios sistemas mesoporosos que, además, presentaron estructura porosa ordenada [50-53].

Asimismo, la utilización de agentes directores de estructura poliméricos (copolímeros de bloque) del tipo Pluronic, ha dado como resultado materiales altamente puros con área específica elevada, volumen de poro grande y distribuciones de diámetro de poro controladas más adentradas en el intervalo del mesoporo ($d \geq 6 \text{ nm}$) [50,53-55]. Como un logro adicional, ha sido posible la reproducibilidad de estructuras mesoporosas ordenadas (hexagonal, cúbica o lamelar) resistentes, hasta cierto punto, a tratamientos químicos y térmicos para la eliminación de la plantilla.

Entre los parámetros que han mostrado gran relevancia para la modulación de características texturales y estructurales con la técnica EISA a través de tensoactivos neutros se cuentan los precursores del óxido, el tensoactivo elegido, el pH de síntesis, la proporción agua/alcohol, el tiempo de maduración de la síntesis preparada, la temperatura y atmósfera de eliminación del disolvente y la introducción de tratamientos químicos post-sintéticos con el objeto, por una parte, de imprimir mayor resistencia a la fase inorgánica y, por otra parte, de eliminar suavemente y de manera parcial o total la plantilla [52,53,56]. En particular se ha observado que la humedad de la atmósfera de secado puede ser tan importante que materiales sintetizados por el mismo procedimiento, pero con diferentes composiciones de vapor de agua en la atmósfera de secado, llegan a presentar arreglos micelares distintos. Por ejemplo, uno puede presentar un arreglo cúbico entre sus poros mientras que el otro podría presentar un arreglo hexagonal o lamelar [51].

La obtención del TiO_2 mesoporoso, se ha logrado mediante diversas variantes de la síntesis asistida por directores de estructura. El primer reporte que involucró al TiO_2 en un material mesoporoso consistió en la incorporación de Ti en una matriz mesoporosa de SiO_2 [57]. Un trabajo posterior reportó la obtención de TiO_2 mesoporoso, con área específica de hasta $200 \text{ m}^2/\text{g}$, por

medio de una variante del método sol-gel utilizando tensoactivos iónicos del tipo alquil fosfato [58]. Dicho material resultó ser térmicamente poco estable y finalmente se demostró que grupos fosfato permanecían fuertemente ligados al óxido aún bajo tratamientos térmicos severos (arriba de 600 °C), lo que va en detrimento de su desempeño fotocatalítico. Este tipo de experiencias se repitió con tensoactivos iónicos del tipo alquil-sulfato. Otros grupos de investigación han estudiado la vía de tensoactivos neutros. Uno de los primeros utilizó dodecanol como tensoactivo obteniendo áreas de hasta 350 m²/g después de calcinar a 500 °C durante 4 horas gracias a la introducción de un tratamiento post-sintético en una solución de ácido fosfórico tras la etapa sintética [59]. Sin embargo la fijación de iones fosfato durante el tratamiento químico fue inevitable y el material resultante fue un oxofosfato de titanio.

Todas las preparaciones hasta este punto tuvieron como logro la obtención de materiales mesoporosos con distribuciones de diámetro de poro unimodal y definida, algunas de las cuales presentaron picos de difracción de rayos X a bajo ángulo que desaparecieron progresivamente con la temperatura de calcinación. El primer reporte de TiO₂ mesoporoso libre de grupos funcionales de la plantilla, obtenido por la ruta de directores de estructura involucró la utilización de tensoactivos neutros del tipo alquil-amino en un proceso derivado del sol-gel a partir de alcóxidos en condiciones ácidas de síntesis y un proceso de maduración en atmósfera seca [60]. El material preparado presentó originalmente un patrón de difracción de rayos X a bajo ángulo que evidenció la presencia de una mesoestructura ordenada. En este caso los tratamientos de eliminación de la plantilla (químicos y térmicos) provocaron la progresiva desaparición de dicho pico y la progresiva disminución del área específica, hasta que al calcinar a 300 °C el pico de bajo ángulo desapareció completamente y el área descendió hasta el valor de 180 m²/g. La aparición de estructura cristalina (anatasa) sólo fue evidente después de calcinar por arriba de 400 °C.

A pesar de los avances en materia de TiO₂ mesoestructurado hasta este momento, aún existen problemas de inestabilidad de las fases porosas ordenadas ante tratamientos térmicos y condiciones de reacción (en general se ha reportado inestabilidad de sistemas mesoporosos en contacto con agua o vapor de agua). Asimismo y pese a la cantidad de investigaciones que día a día

se acumulan, varios de los fenómenos involucrados en la preparación de TiO_2 por la ruta de directores de estructura siguen siendo problemas a resolver.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan los procedimientos experimentales relacionados con la preparación y caracterización de los materiales. La primera parte resume la síntesis y la segunda expone de manera breve las técnicas utilizadas para su caracterización.

2.1. SÍNTESIS

Los materiales objeto de estudio en este trabajo fueron sintetizados por la técnica de plantillas micelares mediante la ruta de autoensamblaje inducido por evaporación EISA (Evaporation Induced Self Assembly) [48]. Dos tensoactivos fueron utilizados como plantillas, por una parte el copolímero de bloque Pluronic F-127 ($\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$, Sigma), "F", y por otra, la hexadecilamina ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$, Fluka 90 % de pureza), "HA". La parte hidrofóbica del Pluronic está constituida por el grupo PO= propil-eter, mientras que en la hexadecilamina es la cadena lineal hidrocarbonada $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$. La parte hidrofílica en las moléculas está representada por el grupo EO = etil-eter y el grupo amino (NH_2) en el Pluronic y la hexadecilamina, respectivamente. Como precursor del TiO_2 se utilizó al isopropóxido de Ti(IV) "IP" Aldrich al 97 % en propanol y como disolvente al etanol "EtOH" (Baker 99.9 %). Se utilizó H_2O desionizada como agente de hidrólisis y HCl (Baker 37.6 % en H_2O) como acidificante del medio de síntesis. Para cada tensoactivo (HA y F) dos series fueron sintetizadas, una que llamaremos en medio neutro (sin adición de HCl) y otra en medio ácido (con adición de HCl). Las relaciones molares IP/HA/EtOH/ H_2O y IP/F/EtOH/ H_2O para el caso de la síntesis en medio neutro fueron, respectivamente, 1/0.336/98.43/2.18 y 1/0.0053/40.053/10. Para la síntesis en medio ácido las relaciones molares IP/HA/EtOH/ H_2O /HCl y IP/F/EtOH/ H_2O /HCl fueron 1/0.336/98.43/2.18/2 y 1/0.0053/40.053/10/2, respectivamente.

2.1.1 Síntesis en medio neutro

Una solución inicial tensoactivo-EtOH se mantuvo en agitación durante 30 min a temperatura ambiente. Posteriormente se agregó el precursor del TiO₂ manteniendo la agitación durante 20 min al cabo de los cuales se agregó lentamente el H₂O. Después de 20 min la agitación fue detenida y se continuó con una etapa de maduración de, como mínimo, 1 día a temperatura ambiente. Estos materiales presentaron el aspecto de un gel blanco y opaco altamente viscoso. Un procedimiento estándar de secado a condiciones ambiente y calcinado en estático por 2 horas a una temperatura en el intervalo de 350 a 500 °C, con rampa de 1°/min, se adoptó para todos los materiales.

2.1.2 Síntesis en medio ácido

Se mantuvo el protocolo de síntesis anterior con la única diferencia de que la adición del HCl se realizó antes que la del precursor del TiO₂. La mezcla resultante tuvo un aspecto coloidal ámbar homogéneo y transparente sin ningún tipo de precipitado. En este caso, además del procedimiento estándar de secado a condiciones ambiente, fue probado un procedimiento adicional de secado en atmósfera saturada de vapor de agua a 40 °C.

Los códigos de identificación de los materiales que se enlistan en las Tablas 2.1 a 2.4, involucraron al tensoactivo (“F” en el caso del F-127 y sin código en el caso de la HA), la razón $r_{\text{HCl/IP}}$ utilizada en la síntesis (sin código en el caso de una síntesis a pH neutro y “r” cuando el medio de síntesis fue ácido), la modalidad de secado (“A” para secado a condiciones ambiente y “H” para el secado en atmósfera saturada de vapor), y la temperatura de calcinación.

Tabla 2.1. Códigos de materiales de la serie 1 (sintetizados con HA a pH neutro)

ID	T Calcinación (°C)
A40	400
A50	500

Tabla 2.2. Códigos de materiales de la serie 2 (sintetizadas con F a pH neutro)

ID	T Calcinación (°C)
FA35	350
FA40	500
FA50	350

Tabla 2. 3. Códigos de materiales de la serie 3 (sintetizados con HA a pH ácido y secado a diferentes condiciones)

ID	Secado	T Calcinación (°C)
rA35	Ambiente	350
rA50	Ambiente	500
rH35	Sat-Vapor	350
rH50	Sat-Vapor	500

Tabla 2. 4. Códigos de materiales de la serie 4 (sintetizadas con F a pH ácido y secado a diferentes condiciones)

Código	Secado	T Calcinación (°C)
FrA35	Ambiente	350
FrA40	Ambiente	400
FrA50	Ambiente	500
FrH35	Sat-Vapor	350
FrH40	Sat-Vapor	400
FrH50	Sat-Vapor	500

2.1.3 Tratamientos químicos post-sintéticos

Con la finalidad de mejorar las propiedades texturales y preservar la mesoestructura se introdujeron tratamientos químicos post-sintéticos, entre la

etapa de secado y de calcinación en los materiales sintetizados con HA. Dichos tratamientos consistieron en la inmersión de 1g de muestra en 40 ml de una solución de NH_4OH , manteniendo un pH constante de 9.5 y en reflujo durante un día. Posteriormente se filtró, enjuagó y secó el precipitado y se procedió a la eliminación parcial de la plantilla mediante reflujo en una solución de HCl en EtOH a $\text{pH} = 2$ durante un día, para materiales sintetizados en ausencia de HCl, o bien en reflujo de ciclohexano, C_6H_{12} (Merck grado analítico con pureza de 99.5 %) durante 2 horas para materiales sintetizados en presencia de HCl.

Los códigos asignados a estos materiales sólo incorporaron una “B” para materiales tratados únicamente en medio básico y “P” para materiales cuyo tratamiento fue completo (Tablas 2.5 y 2.6). Un diagrama general de la preparación de los materiales se presenta en la figura 2.1.

Tabla 2.5. Códigos de materiales de la serie 1 y tratados químicamente.

ID	Tratamientos	T Calcinación
	Quím.	(°C)
AB30	NH_4OH	300
AB50	NH_4OH	500
AP30	$\text{NH}_4\text{OH-EtOH}$	300
AP35	$\text{NH}_4\text{OH-EtOH}$	350
AP50	$\text{NH}_4\text{OH-EtOH}$	500

Tabla 2. 6. Códigos de materiales de la serie 3 y tratados químicamente.

ID	Secado	Tratamientos	T Calcinación
		Quím.	(°C)
rAP35	Ambiente	$\text{NH}_4\text{OH-C}_6\text{H}_{12}$	350
rAP40	Ambiente	$\text{NH}_4\text{OH- C}_6\text{H}_{12}$	400
rAP50	Ambiente	$\text{NH}_4\text{OH- C}_6\text{H}_{12}$	500
rHB50	Sat-Vapor	NH_4OH	500
rHP35	Sat-Vapor	$\text{NH}_4\text{OH- C}_6\text{H}_{12}$	350
rHP40	Sat-Vapor	$\text{NH}_4\text{OH- C}_6\text{H}_{12}$	400
rHP50	Sat-Vapor	$\text{NH}_4\text{OH- C}_6\text{H}_{12}$	500

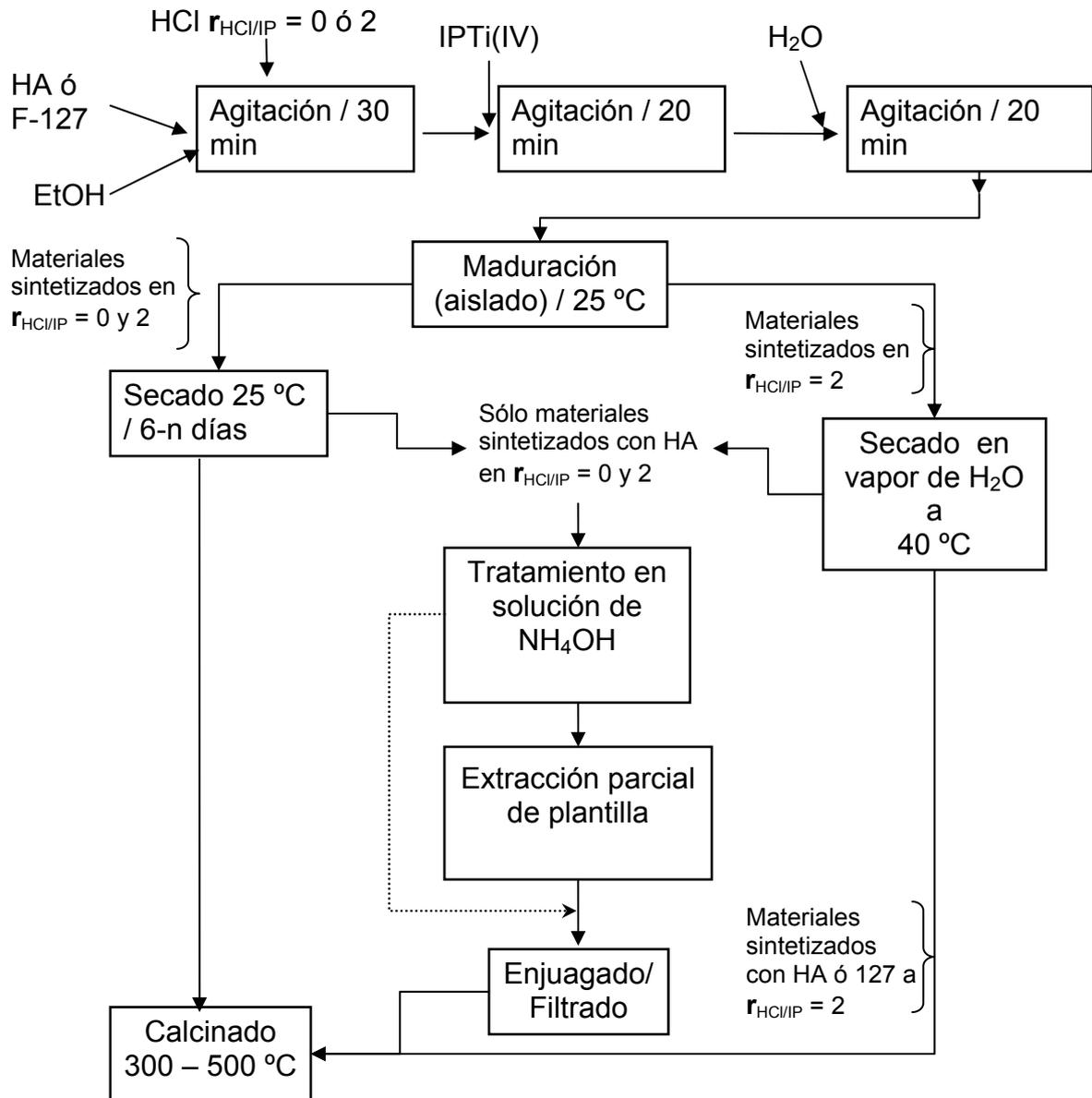


Figura 2.1. Esquema de preparación de los materiales.

2.2 CARACTERIZACIÓN

Los materiales fueron caracterizados por *Análisis Termo-Gravimétrico (Thermo-Gravimetric Analysis, TGA)* y *Calorimetría Diferencial de Barrido (Differential Scanning Calorimetry, DSC)* para la determinación de la temperatura de eliminación del solvente y residuos orgánicos. La adsorción física de N₂ a temperatura de nitrógeno líquido se utilizó para la determinación de las propiedades texturales. Las técnicas de difracción de rayos X a bajo ángulo y ángulo medio fueron utilizadas para la detección de mesoestructura y estructura cristalina, respectivamente. El tamaño de cristal se estimó de los patrones de difracción utilizando la ecuación de Scherrer. La caracterización de grupos químicos en la superficie de los materiales se realizó por Espectroscopia Infrarroja por Reflectancia Difusa (*Difusse Reflectance Infrared Fourier Transformed Spectroscopy DRIFTS*). La energía de banda prohibida se determinó por Espectroscopia UV de Reflectancia Difusa (*Difusse Reflectance Ultraviolet Spectroscopy DRUVS*) y el desempeño fotocatalítico de muestras seleccionadas de TiO₂ preparado se evaluó en la reacción de descomposición fotocatalítica de dinitroanilina (DNA). A continuación se hace una breve introducción a las técnicas mencionadas.

2.2.1 Termogravimetría y Calorimetría Diferencial de Barrido.

Las técnicas TGA y DSC son de las más utilizadas para la caracterización de catalizadores [61]. Tienen como base los cambios químicos y físicos (evaporación del solvente, combustión de materia orgánica, transición de fase, etc.) sufridos por la materia al ser sometida a variaciones controladas de temperatura en presencia de una atmósfera conocida. Algunos cambios implican una ganancia o pérdida de peso y todos los cambios van acompañados por absorción o liberación de energía en forma de calor [61,62].

En la técnica DSC se mide la temperatura de la muestra y la de un material de referencia térmicamente inerte como función de un incremento o disminución programado de la temperatura. Cualquier cambio en la muestra resulta en un desprendimiento o absorción de energía lo que provoca una desviación en la temperatura de la muestra con respecto a la temperatura de la referencia. Para mantener la misma temperatura en la referencia y en la muestra se añade o se sustrae energía al recipiente de esta última. Tal energía es exactamente equivalente en magnitud a la energía absorbida o desprendida por la transición que se produce en la muestra. Así pues, un registro de esta energía de equilibrio proporciona una medición calorimétrica directa de la energía de la transición.

Por su parte, el análisis TGA proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado con una transición. Las curvas termogravimétricas son características de cada compuesto o sistema debido a la secuencia singular de las reacciones fisicoquímicas que se dan en determinados intervalos de temperatura y a velocidades que son función de la estructura molecular. Una herramienta complementaria suele ser la termogravimetría diferencial [62], en la que la señal de medición real aparece como una gráfica derivada de la pérdida o ganancia de peso respecto de la temperatura, lo cual ayuda a la asignación precisa de los puntos de iniciación y terminación de reacciones simultáneas que, por lo general, aparecen como eventos superpuestos en la gráfica de TGA.

Metodología experimental

La caracterización por TGA y DSC se realizó en un equipo de análisis térmico simultáneo TG-DSC NETZSCH STA 449 Júpiter en atmósfera de aire para la muestra y protección de N₂ para el portamuestras de platino. Se utilizó una masa de 0.010 a 0.015 g de muestra y el intervalo de análisis fue de temperatura ambiente a 800 °C con una rampa de 10 °C/min.

2.2.2 Adsorción física de nitrógeno

La adsorción física de N₂ a temperatura de nitrógeno líquido (77 K) es la técnica de uso más frecuente para determinación de propiedades texturales en una amplia variedad de sólidos, incluidos los materiales cerámicos. Del adecuado tratamiento de los datos brindados por dicho análisis (Isoterma de adsorción-desorción), se puede conocer el área específica de la muestra, el volumen de poro, la distribución de tamaño de poro y la naturaleza geométrica de éstos [63].

El procedimiento de cálculo más empleado para la determinación del área específica se fundamenta en el modelo BET (Brunauer-Emmett-Teller) [63-65] ecuación (2.1). Este modelo se basa en la fisisorción de alguna molécula de sección transversal conocida, sobre la superficie accesible de un material, hasta la formación de una monocapa, con lo que tomando a la molécula de adsorbato como instrumento de medición se puede conocer la extensión del área cubierta. Dicho método supone que la primera capa de adsorbato está dada por una función del calor de adsorción (H₁) mientras que la segunda y subsecuentes capas están todas caracterizadas por calores de adsorción iguales al calor latente de evaporación (H_L). Considerando un equilibrio dinámico entre cada capa y la fase gaseosa, se puede llegar a la ecuación BET:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2.1)$$

donde

V = la cantidad de gas adsorbido a la presión P,

V_m = la cantidad de gas adsorbido cuando la superficie entera está cubierta por una monocapa de adsorbato,

P₀ = la presión de saturación del gas,

c = constante que se expresa como:

$$c = \exp\left(\frac{H_1 - H_L}{RT}\right) \quad (2.2)$$

Donde

H_1 = calor de adsorción de la primera capa,

H_L = calor de liquefacción del adsorbato,

R = constante universal de los gases

T = la temperatura absoluta.

Si se lleva a un gráfico $[p/V(p_o-p)]$ contra p/p_o se obtendrá una línea recta con la que, aplicando la ecuación 2.1, V_m puede ser hallado y subsecuentemente el área específica [65] utilizando la sección transversal de la molécula sonda (en el caso de N_2 la sección transversal σ es $16.2 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$).

Por otra parte, el modelo más utilizado para la determinación de la distribución de diámetro de poro es el BJH (Barret-Joyner-Halenda)[63,64,66]. Este toma a las moléculas adsorbidas como una fase homogénea y compresible separada de la fase gaseosa, pero en equilibrio con ella. Dado que toma como base a la ecuación de Kelvin para tratar los efectos capilares en poros y esta última es totalmente inválida para poros cuyo diámetro es menor a 1.8 nm, la confiabilidad del modelo BJH se hace menor a medida que las poblaciones de poro en la muestra analizada se desplazan al intervalo micro ($D \approx 2 \text{ nm}$). Para este caso el modelo DFT (Density Functional Theory) ha reportado excelentes resultados [64,66].

Información más extensa sobre este tema se puede consultar en el apéndice A.

Protocolo Experimental

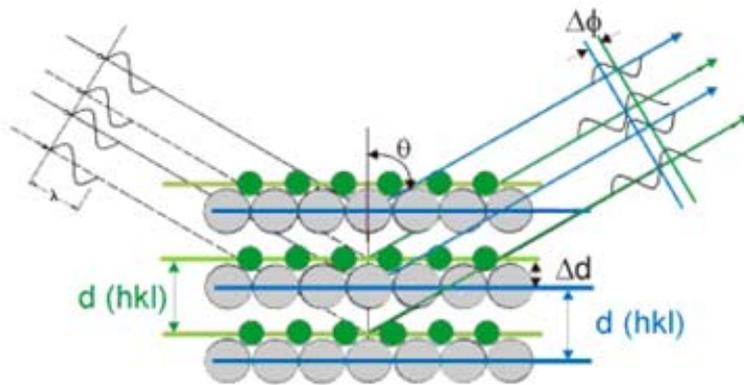
La determinación de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 se realizó en un equipo Autosorb 1-Quantachrome Instruments que permite el análisis de sólidos con micro, meso y macro poros. Una masa de 0.020 a 0.040 g de muestra se colocó en una celda portamuestras de vidrio pyrex para ser

sometida a un tratamiento de desgasificación a 250 °C al vacío (mediante una bomba turbomolecular) durante el tiempo necesario para pasar una prueba estándar de desgasificación incluida en el software del equipo. Posteriormente, el peso final de la muestra fue registrado y la muestra colocada en la unidad de análisis automatizado. Las muestras se analizaron en el intervalo de presiones relativas (P/P_0) de 0.05 a 1 con un protocolo estándar de 20 puntos para la isoterma de adsorción, 20 puntos para la isoterma de desorción, un parámetro de tolerancia de 2 y un tiempo mínimo de equilibrio para cada punto de 3 min.

El cálculo del área específica se hizo mediante el modelo BET utilizando la técnica de multipuntos. La distribución de diámetro de poro se obtuvo a partir de los puntos de la isoterma de adsorción por el modelo DFT. El volumen total de poro se obtuvo utilizando el último punto de la curva de adsorción y el primero de la curva de desorción. Todos los cálculos se realizaron con el software del equipo Autosorb 1 versión 1.50.

2.2.3 Rayos X

Las técnicas de rayos X para determinación de mesoestructura y estructura cristalina se cuentan entre las más utilizadas para una gran variedad de materiales. Su fundamentación se basa en que los átomos en materiales ordenados (atómicamente, molecularmente o en arreglos del orden de macromoléculas) desvían los rayos X originando patrones de difracción a partir de los cuales se calculan parámetros como las distancias interplanares de los motivos ordenados (d-espaciamentos). Los d-espaciamentos se calculan a partir de un patrón de difracción utilizando la ecuación de Bragg, ecuación (2.3), misma que supone que la interacción de un haz de rayos X con un material ordenado da lugar a *interferencias destructivas* e *interferencias constructivas*. Las segundas dan lugar a un patrón de intensidades con máximos, según el ángulo de incidencia (θ) entre el haz y los planos de los átomos ordenados (reflexión de Bragg) [67]. Un esquema de este fenómeno, complementado con la ecuación de Bragg, se puede ver en la figura 2.2.



$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta \quad (2.3)$$

Figura 2.2. Modelo de Bragg para la dispersión de rayos X en un cristal con planos atómicos con una distancia interplanar (d), $\Delta\Phi$ es un parámetro de desfaseamiento (si $\Delta\Phi \neq 0$ las interacciones entre las ondas salientes son destructivas).

En el caso de la identificación de fases cristalinas generalmente se dispone de bases de datos como el *ICDD* (International Committee of Diffraction Data). Así, cuando se trata de muestras presumiblemente cristalinas cuyas fases están registradas, basta comparar los patrones obtenidos experimentalmente con las líneas del patrón o patrones de difracción de los compuestos que se supone están presentes en la muestra. Por otra parte, la identificación de meso-estructuras se realiza generalmente por indexación de acuerdo con la intensidad y posición de los picos presentes en el patrón a ángulos bajos.

Procedimiento experimental

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron con un equipo D8 Advance (Bruker AXS) de ánodo fijo y detector rotatorio bajo las especificaciones: voltaje 40 kV, corriente 30 mA, tiempo de conteo 0.5 s cada 0.05° en un intervalo 2θ de 3 a 110° . La identificación de fases cristalinas se realizó comparando los patrones de difracción obtenidos con los existentes en la base de datos para TiO_2 . La identificación de mesoestructura se realizó indexando los patrones de difracción de rayos X a bajo ángulo de acuerdo con la posición e intensidad de los picos.

Estimación del tamaño de cristal

El tamaño de cristal para muestras calcinadas fue estimado mediante la ecuación de Scherrer, cuya expresión es la siguiente:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.4)$$

que relaciona la anchura β del pico de difracción con su posición en la escala de θ y el tamaño de cristal D . El coeficiente K es una constante cercana a la unidad relacionada con la forma del cristalito y con la manera en que β y D son definidos.

Así, el tamaño de cristal se definió como el espesor efectivo del cristalito en la dirección [101] de la fase anatasa y, consecuentemente, β se definió como el ancho del pico más intenso a la mitad de su altura, midiéndose directamente del difractograma. El valor de K se fijó en un valor de 0.9, de acuerdo a las recomendaciones de la bibliografía [68,69].

2.2.4. Espectroscopias por Reflectancia Difusa

En la reflexión de un haz luminoso sobre una superficie dos tipos de reflexión pueden darse; la reflexión regular o especular, comúnmente asociada con la reflexión en superficies lisas y lustrosas del tipo de un espejo, y la reflexión difusa asociada con la reflexión en superficies rugosas y opacas del tipo de polvos. El fenómeno óptico conocido como reflectancia difusa (**DR**) es comúnmente utilizado en las espectroscopias UV-Visible, IR-cercano, medio y lejano, para obtener información molecular de muestras con un mínimo de preparación.

Para esta técnica, un espectro de absorción se obtiene por la recolección y análisis de la radiación electromagnética reflejada en la superficie de la muestra como una función de la longitud de onda λ (o de la frecuencia ν). Los fenómenos ópticos involucrados en DR son varios y bastante complejos. Sin embargo, la teoría de uso más extendido para el tratamiento de la

información obtenida por DR únicamente considera a la parte de la radiación incidente que, después de pasar por múltiples refracciones y difracciones a través de las partículas de muestra, es reflejada (o regresada) al exterior (reflexión de Kubelka-Munk) y recibida en el detector como reflexión difusa [70,71]. Esta se resume en la expresión conocida como la ecuación de Kubelka-Munk [71,72].

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (2.5)$$

en la que:

K es el coeficiente de absorción, una función de la frecuencia ν

S es el coeficiente de dispersión

R_{∞} es la reflectividad de una muestra de espesor infinito, medida como una función de ν .

La ecuación 2.5 se aplica, con algunas modificaciones, en todas las técnicas que tienen como rasgo común a la reflectancia difusa. Un tratamiento más amplio de este tema se presenta en el apéndice B.

2.2.4.1. Espectroscopia Infrarroja por Reflectancia Difusa

Actualmente la Espectroscopía Infrarroja es la técnica espectroscópica más recurrente para la caracterización de la química de la superficie de catalizadores heterogéneos debido a que permite el monitoreo directo (in-situ) de las interacciones entre moléculas adsorbidas y el catalizador. Como resultado, mediante el análisis en las condiciones apropiadas, se puede llegar a un completo entendimiento de mecanismos catalíticos de reacción incluyendo la naturaleza de intermediarios adsorbidos.

La espectroscopia IR tiene como base la excitabilidad de los modos de vibración de las moléculas por absorción de fotones en la región del infrarrojo

(longitudes de onda en el intervalo de 1×10^{-6} a 1×10^{-3} m). Dicha excitación está sujeta al cumplimiento de estrictas reglas de selección que pueden ser bien descritas mediante un potencial parecido al armónico, el potencial Morse (**ec. 2.6**) el cual, a diferencia del potencial armónico, sí predice la existencia de sobretonos en las vibraciones de moléculas con dobles enlaces.

$$V(r) = D(1 - e^{-a(r-r_{eq})})^2 - D \quad (2.6)$$

En la que:

- $V(r)$ es el potencial interatómico
- r es la distancia entre los átomos vibrantes
- r_{eq} es la distancia entre los dos átomos en el equilibrio
- D es la energía de disociación del enlace
- a es un parámetro que controla la profundidad del potencial.

Una regla de selección general para la absorción de un fotón es que el momento dipolar de la molécula debe cambiar. El número de vibraciones fundamentales que tiene una molécula depende del número (**N**) de átomos que la componen y de si ésta es lineal o no-lineal [71]. Para moléculas no-lineales el número de vibraciones fundamentales es $3N-6$; en el caso de moléculas lineales es $3N-5$. Hay cuatro tipos de vibraciones (figura 2.3) cada una con un símbolo característico: vibraciones de contracción (ν), vibraciones de flexión en un plano (δ), vibraciones de flexión fuera del plano (γ) y torsiones (τ). Estas vibraciones además se dividen en simétricas y asimétricas y pueden ser activas en IR sólo si cambian el momento dipolar de la molécula (p.e. las vibraciones de contracción simétrica en moléculas lineales no son activas en IR puesto que no cambian el momento dipolar).

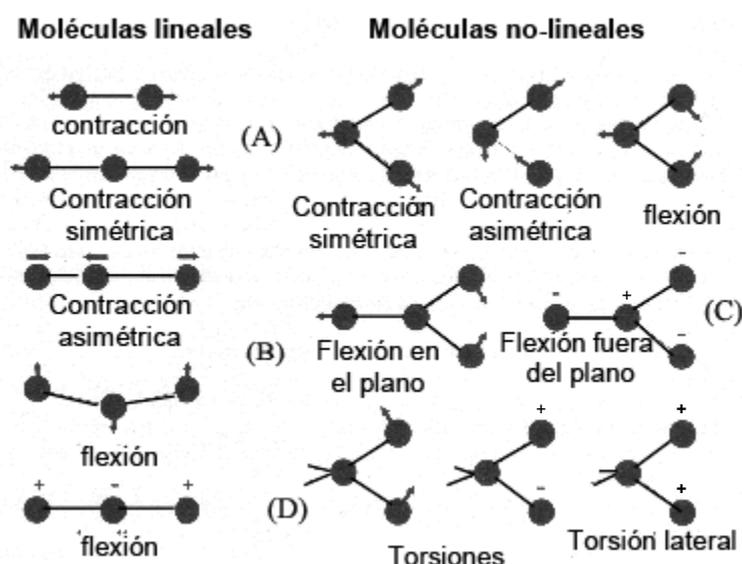


Figura 2.3. Modos de vibración posibles para moléculas lineales y no-lineales: A) contracción, B) flexión en el plano, C) flexión fuera del plano, D) torsiones.

Son muchas las modalidades experimentales de la espectroscopia IR. Las más utilizadas son las técnicas de transmisión-absorción, reflectancia difusa, reflexión total atenuada (ATR), reflectancia especular y espectroscopia fotoacústica [73,74]. Básicamente la información obtenida por estas técnicas es equivalente, sin embargo la gran mayoría de los experimentos son generalmente desarrollados en las modalidades de transmisión-absorción y reflectancia difusa (DRIFT). La técnica DRIFT es comúnmente utilizada para la obtención de espectros de muestras en polvos con un mínimo de preparación.

Protocolo Experimental.

Las muestras fueron sometidas a un proceso de molienda previa a su colocación en la celda de análisis. Los espectros por DRIFT fueron tomados en el intervalo del infrarrojo medio ($4000-500\text{ cm}^{-1}$) en un equipo Nicolet Nexus 470 FT-IR, provisto de una celda DRIFT con ventanas de ZnSe transparentes en el intervalo de 500 a 16600 cm^{-1} que permite analizar muestras en atmósferas y temperaturas controladas.

2.2.4.2. Espectroscopia Ultravioleta por Reflectancia Difusa

La espectroscopia UV-Visible está fundamentada en el espectro de absorción que presentan los materiales en la región ultravioleta-visible (UV-Vis) y resulta ser el método más simple y quizá el más directo para analizar la estructura de bandas de los materiales semiconductores.

En el proceso de absorción, un fotón de energía conocida excita un electrón de un estado menor de la banda de valencia (BV) a uno de mayor energía de la banda de conducción (BC). Así, al colocar una película de un semiconductor a la salida de un monocromador y estudiar sus efectos en la radiación transmitida, se pueden conocer las transiciones posibles que puede hacer un electrón. Estas pueden ser: banda a banda, excitónica, entre sus bandas, banda-impureza, transiciones por cargas libres dentro de una banda, y también las resonancias debidas a estados vibracionales de la red y las impurezas [75]. Una gráfica de absorción contra longitud de onda (o frecuencia) se llama espectro de absorción del material y sirve como huella digital para su identificación [62].

La absorción de la luz se expresa en términos del coeficiente de absorción $\alpha(h\nu)$, el cual se define como la razón relativa de disminución de la intensidad de la luz $I(h\nu)$ a lo largo de la trayectoria de propagación x :

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{I(h\nu)} \frac{dI(h\nu)}{dx} \quad (2.7)$$

Si en la absorción de un fotón por los átomos de la muestra sólo se requiere de la energía $h\nu$ del fotón para enviar un electrón de la BV a la BC (esta absorción se manifiesta por un incremento rápido llamado “borde de absorción”), se dice que el material es de E_g directa. Si para que se envíe un electrón de la BV a la BC se requiere de energía adicional mediante la presencia de un fonón de momento p , se dice que el material tiene una E_g indirecta [76]. La estimación de la energía de la banda prohibida a partir del

borde de absorción está sujeta al tipo de transiciones presentes en los materiales. Consideraciones más detalladas a este respecto se exponen en el apéndice C. Experimentalmente se mide la absorbancia $A(h\nu)$ o la transmitancia $T(h\nu)$, mismas que guardan una estrecha relación con el coeficiente de absorción. En el primer caso la relación se expresa:

$$\alpha(h\nu) = \frac{\log(10)A(h\nu)}{x} \quad (2.8)$$

donde x es la distancia que el haz recorre antes de llegar al detector. Para transiciones directas e indirectas el valor de la energía de banda prohibida puede calcularse de la intersección con el eje x (figura 2.4), de la recta que resulta de graficar $(\alpha h\nu)^2$ vs la energía $h\nu$ o bien $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs la energía $h\nu$, respectivamente.

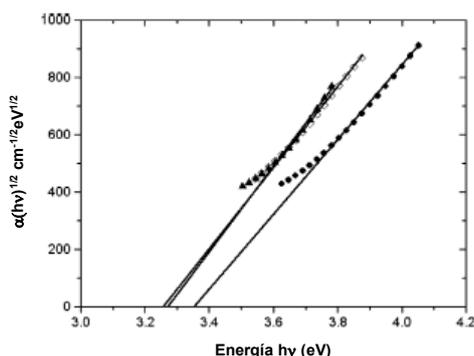


Figura 2.4. Estimación de la E_g de dos muestras por extrapolación lineal de $\alpha(h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$.

Protocolo Experimental.

La obtención de los espectros UV se realizó por espectroscopia DRUV mediante un equipo UV-Visible Ocean Optics Dual Channel S2000 con lámpara de Deuterio, Sonda de fibra óptica R400-Angle para análisis en la región UV-Vis (220-900 nm) con ángulo de lente a 30° , detector de arreglo CCD con un intervalo efectivo de detección de (200-1100 nm) y un software interfase OOIBase32. Una capa de muestra de 5 mm de espesor fue depositada en una celda de cuarzo para su análisis por reflectancia de UV a un ángulo de 90° .

Como referencia se tomó Al_2O_3 (Aldrich). Los parámetros de obtención del espectro UV fueron: Tiempo de Integración (seg) = 190, Promedio = 6 y Boxcar = 20.

2.2.7. Propiedades fotocatalíticas

La actividad fotocatalítica del TiO_2 preparado fue evaluada utilizando la descomposición fotocatalítica de la 2,4-dinitroanilina (DNA) como reacción prueba. Se utilizaron 100 mg de muestra y 125 ml de una solución acuosa de DNA a 30 ppm para los experimentos. La fórmula química de la DNA aparece junto al esquema del proceso fotocatalítico general en la figura 2.5.

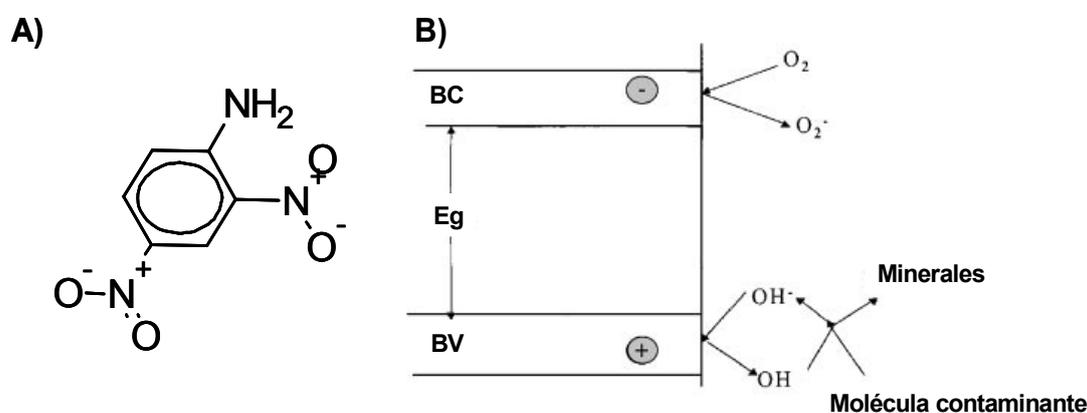


Figura 2.5. A) Estructura de la 2-4-DNA. B) Esquema general del proceso fotocatalítico en la superficie de un fotocatalizador.

Se utilizó un reactor fotoquímico equipado con lámpara UV operando a 100 V y potencia máxima de 175 Watts provisto de un sistema de agitación magnética y enfriamiento por flujo de agua. Un intervalo de 210 minutos se fijó como tiempo de monitoreo durante el cual se tomaron alícuotas que fueron centrifugadas a 3500 rpm durante 25 minutos para lograr la completa precipitación del TiO_2 dispersado en la solución de reacción. Una curva de calibración de la solución de DNA a distintas concentraciones en el intervalo de 3 a 30 ppm, fue hecha para verificar el cumplimiento de la ley de Beer:

$$A = -\text{Log}(T) = \epsilon b C \quad (2.9)$$

donde ε es la absorptividad de la muestra y C la concentración del analito (especie monitoreada) mientras que b es la distancia que el haz incidente debe recorrer para atravesar la muestra. El cumplimiento de la ley de Beer debe dar una relación lineal de la absorbancia A con la concentración del analito C, tomando como referencia la intensidad de una banda fija en λ , por lo que ε permanece constante.

La reacción se siguió por espectroscopia UV de transmisión monitoreando la banda principal de la DNA (centrada en 346.6 nm) por medio de un equipo UV-Visible Ocean Optics USB2000 con lámpara de Deuterio, sonda de fibra óptica P600-2-UV/Vis-E0500238 conectada a la fuente y P100-2-UV/Vis conectada a un detector de arreglo CCD con un intervalo efectivo de detección de (200-1100 nm) y un software interfase OOIBase32. Los parámetros de recolección del espectro fueron: Tiempo de integración (seg)=10, Promedio = 6, Boxcar =20.

El porcentaje de descomposición $\% \chi$ de la dinitroanilina se calculó con la ecuación 2.9.

$$\% \chi = \frac{I_0 - I_J}{I_0} \times 100 \quad (2.10)$$

donde

I_0 = Intensidad de la banda principal a la concentración inicial,

I_J = Intensidad de la banda principal al tiempo J.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de los materiales sintetizados así como su discusión. Para dicho propósito el capítulo se organiza en cuatro secciones: a) efecto de la plantilla en materiales sintetizados a pH neutro, b) efectos de la acidificación del medio de síntesis y la humedad en la atmósfera de secado, c) utilización de tratamientos químicos post-sintéticos y d) energía de banda prohibida y actividad fotocatalítica en la descomposición de DNA.

3.1. Síntesis a pH neutro

3.1.1. Análisis térmico TGA-DSC

La figura 3.1 presenta los termogramas obtenidos por las técnicas TGA-DSC correspondientes a los materiales secos sintetizados en un régimen de pH neutro. Puede apreciarse de la figura las diferencias en los perfiles de los materiales preparados uno con la plantilla F-127 (Fig. 3.1a) y el otro con la plantilla HA (Fig. 3.1b).

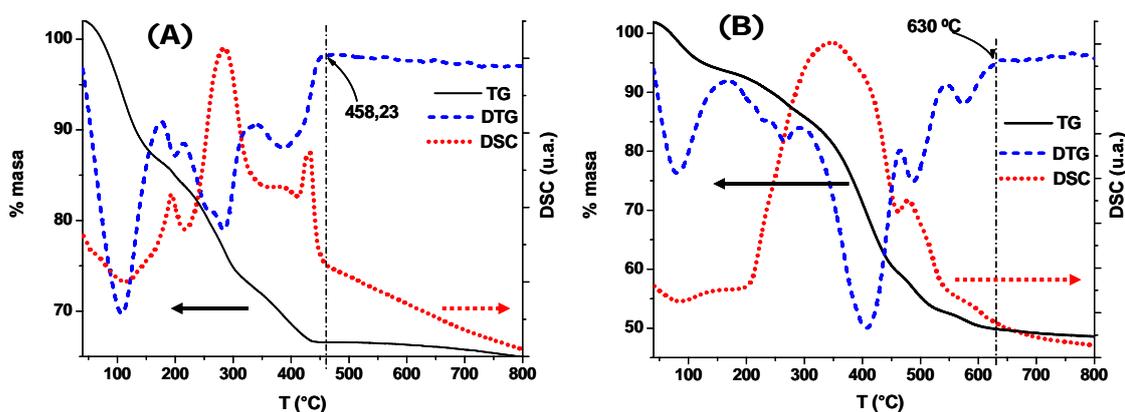


Figura 3.1. Análisis TG-DTG-DSC de muestras secas sintetizadas a pH neutro: **A)** con plantilla F-127 (muestra FA) y **B)** con plantilla HA (muestra A). (—) TG, (---) DTG, (···) DSC.

Para la muestra FA el análisis TG-DTG-DSC permite identificar tres etapas (Fig. 3.1-A). La primera etapa, endotérmica, de rápida pérdida de masa en la región de temperatura ambiente y hasta 150 °C es atribuible a la eliminación de agua y disolvente residuales que no fueron eliminados durante la etapa del secado [50,77]. Una segunda etapa de pérdida de masa relativamente menos acentuada (150°C–310°C) que a su vez consta de dos eventos. El primero, coincide con un evento ligeramente exotérmico a 190 °C atribuible a la descomposición parcial de la plantilla [77,78]. La segunda parte de esta etapa (216 °C – 310 °C) presenta un pico exotérmico muy ancho centrado a 284 °C. En el DTG dos eventos de pérdida de masa casi superpuestos se observan y pueden deberse a la oxidación de distintas especies orgánicas de la plantilla y al precursor del TiO₂. Una tercera etapa se extiende en el intervalo de 310 a 440 °C. En ella un solo evento de eliminación de masa se evidencia en el DTG y coincide con un pico exotérmico ancho que puede atribuirse a la eliminación de especies orgánicas fuertemente ligadas a la fase inorgánica así como a la transformación de fase amorfa-cristalina del TiO₂. Por último, en el termograma aparece un pico exotérmico estrecho, de mediana intensidad, localizado a 430 °C y no asociado con eventos en el DTG, por lo que puede deberse al rápido crecimiento de cristales del TiO₂.

En lo que concierne al material preparado con la plantilla HA se aprecia un perfil térmico en el que varios procesos están involucrados (Fig. 3.1-B). La primera parte de éste (T ambiente – 130 °C) se asocia con la eliminación del disolvente y agua residual, lo cual se refleja en la naturaleza endotérmica del pico en el DSC. La región entre 200 y 450 °C en la gráfica del DSC se caracteriza por un evento exotérmico muy ancho que de acuerdo con el comportamiento del DTG puede asociarse a la presencia de, por lo menos, tres eventos de eliminación de masa sucesivos y parcialmente superpuestos. De acuerdo con la literatura [77,79] a este intervalo se asocia la eliminación parcial de la plantilla por fragmentación de sus cadenas carbonadas (caracterizada por un pico exotérmico en el intervalo de 250 - 300 °C para plantillas de naturaleza amínica), la combustión de grupos orgánicos provenientes del precursor [80,81] (\approx 260 °C) seguida por la oxidación de los remanentes de la plantilla a partir de los 320°C y la transición del TiO₂ de amorfo a cristalino (350 °C – 420°) [82,83]. Otro par de eventos exotérmicos con pérdida de masa aparecen alrededor de

los 480 °C y 550°C, y pueden deberse a especies derivadas de la plantilla que permanecen fuertemente ligadas a la estructura inorgánica y son eliminadas por etapas [79] así como a la deshidroxilación de grupos Ti-OH [83].

3.1.2. Caracterización por DRIFT

La ausencia de bandas propias de la plantilla (en intervalos de número de onda 2950-2850 cm^{-1} asociados a vibraciones de estiramiento $\nu_{\text{C-H}}$, $\nu_{\text{C-CH}}$, y aminas protonadas NH_3^+ , a vibraciones $\nu_{\text{C=N}}$ [derivado de la HA] en el intervalo 1650-1600 cm^{-1} , y a vibraciones $\nu_{\text{C-O}}$ de grupos éter en el último intervalo de 1120-1080 cm^{-1}) en los espectros IR evidenciaron un material libre de plantilla para muestras calcinadas a 500 °C (figura 3.2). Por otra parte la banda que aparece en todos los espectros obtenidos, centrada en 2347 cm^{-1} corresponde a vibraciones del CO_2 , captado del medio ambiente, fuertemente adsorbido sobre la superficie de los materiales. Dicha banda se aprecia particularmente intensa en el espectro correspondiente al material A50. Adicionalmente se observa la aparición de pequeñas bandas en la zona cercana a los 2050 cm^{-1} , visible únicamente en el espectro correspondiente a la muestra A50, y que coincide con una banda propia de CO adsorbido linealmente.

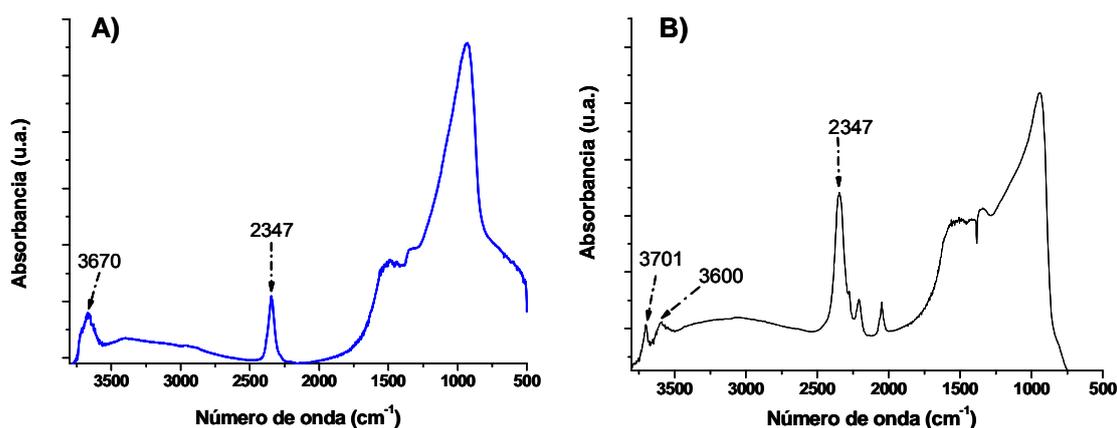


Figura 3.2. Espectros DRIFT correspondientes a los materiales calcinados a 500 °C, sintetizados con: A) plantilla F-127 (muestra FA50), B) plantilla HA (muestra A50).

Otras bandas aparecen en la región de 3710 a 3550 cm^{-1} y corresponden a vibraciones de grupos OH.

3.1.3. Propiedades texturales

Las tablas 3.1 y 3.2 presentan, respectivamente, la evolución de las propiedades texturales de los materiales preparados con F-127 y HA. Claramente se puede apreciar el efecto promotor que la plantilla F-127 (muestras FA) tiene sobre el área específica y el volumen de poro. Sin embargo, en general las muestras obtenidas en este régimen resultaron muy sensibles al tratamiento de calcinación, como se puede deducir de la baja área específica de los materiales calcinados a 500 °C. Este comportamiento se observa también para las muestras sintetizada con plantilla HA (Tabla 3.2) donde la pérdida de área es más pronunciada.

Tabla 3.1. Materiales sintetizados con F-127 a pH neutro.

Muestra	Calcinación (°C)	Área (m^2/g)	Vtp (cc/g)
FA35	350	112	0,17
FA40	400	80	0,21
FA50	500	13	0.10

Tabla 3.2. Materiales sintetizados con HA a pH neutro.

Muestra	Calcinación (°C)	Área (m^2/g)	Vtp (cc/g)
A40	400	36	0.05
A50	500	5	0.03

En la figura 3.3 se presenta gráficamente la evolución textural de la muestra FA calcinada en el intervalo de 350 a 500 °C. La presencia de plantilla en el sólido calcinado a 350 °C se evidencia por la transformación de su isoterma y distribución de diámetro de poro de un tipo microporoso, a una isoterma y distribución de poro esencialmente mesoporosa, con una distribución de poro centrada en 34 Å después de calcinar a 400 °C. La forma de la isoterma correspondiente a la muestra FA50 (prácticamente típica de un material no poroso) revela el colapso de la estructura porosa causado por la calcinación a 500 °C.

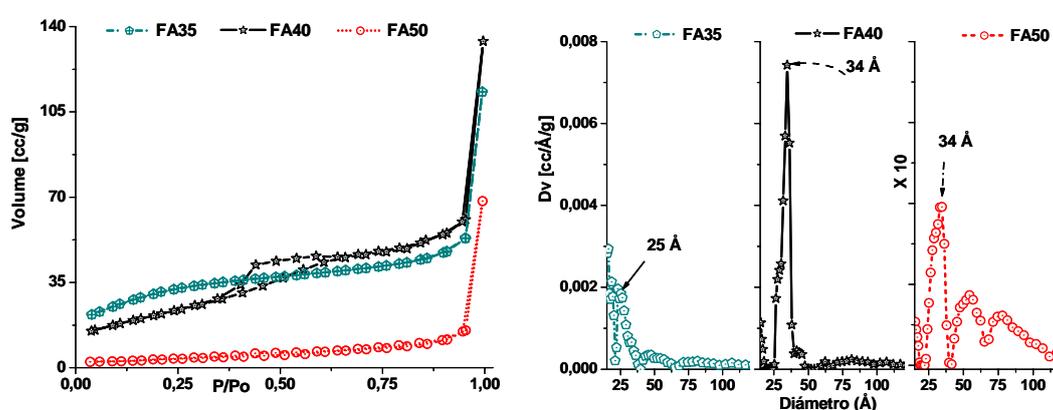


Figura 3.3. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y distribución de diámetro de poro (Método DFT) de materiales FA calcinados en el intervalo de 350 a 500 °C.

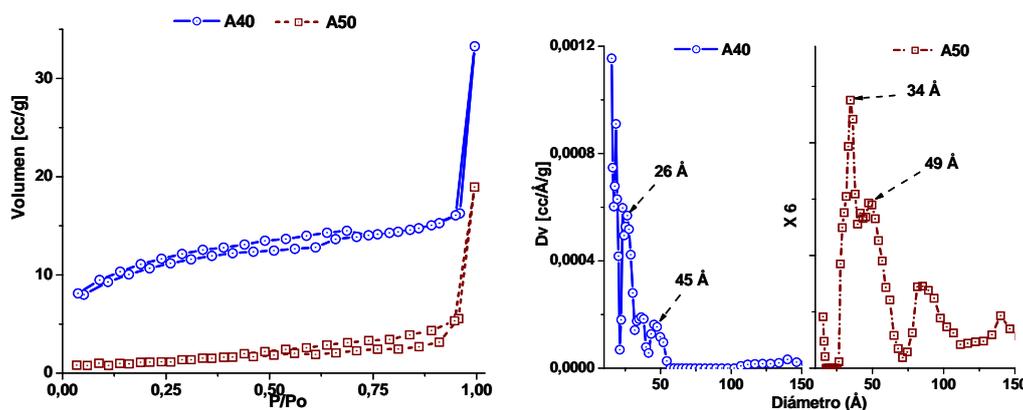


Figura 3.4. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y distribución de diámetro de poro para materiales sintetizados con HA y calcinados de 400 a 500 °C.

En la figura 3.4 se presenta el comportamiento textural de la muestra “A” con respecto de la temperatura de calcinación en el intervalo de 400 a 500 °C. En ella se aprecia la naturaleza predominantemente microporosa del material calcinado a 400 °C (Isoterma mixta tipo I - tipo II) con un lazo de histéresis abierto (típico de materiales de carbono activado) que, complementado con el TG-DTG-DTA, evidencia la permanencia de residuos de plantilla carbonizada. La calcinación a 500 °C provocó el colapso de los poros del sólido, evidenciado por la isoterma de tipo III y la incipiente presencia de mesoporos en el intervalo de 30 a 50 Å.

3.1.4. Técnicas de Rayos X

3.1.4.1. Bajo ángulo

Los resultados de difracción de rayos X a bajo ángulo revelaron la presencia de una mesoestructura de poros con algún grado de ordenamiento en los materiales que fueron sintetizados con HA (figura 3.5). Esta técnica evidenció la progresiva desaparición del pico de bajo ángulo con la temperatura de calcinación hasta desvanecerse, casi por completo, al calcinar a 500 °C. Por otra parte, el espectro correspondiente al material sintetizado con F-127 (muestra FA) no presentó pico de bajo ángulo.

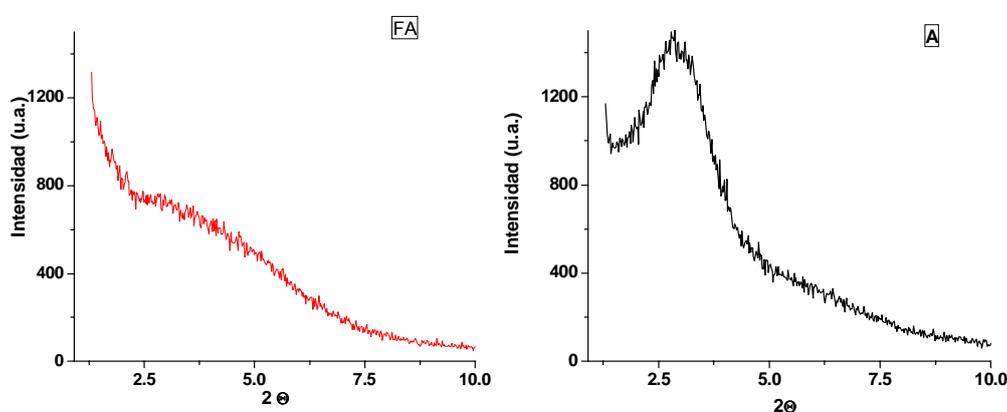


Figura 3.5. Espectros de dispersión de rayos X a bajo ángulo para materiales secos y sin calcinar, sintetizados con F-127 (FA) y HA (A).

3.1.4.2. Estructura cristalina.

En general, los materiales sintetizados secos presentaron patrones de difracción de rayos X propios de muestras amorfas. Para muestras calcinadas en el intervalo de 350 a 500 °C, se observó como fase cristalográfica única a la anatasa.

En el caso de los materiales sintetizados con F-127 se comprobó la presencia de la fase anatasa en la muestra calcinada a 350 °C. A temperaturas de calcinación superiores se observa que los picos de difracción se vuelven más intensos y agudos dando cuenta de un crecimiento de los cristales de anatasa (figura 3.6).

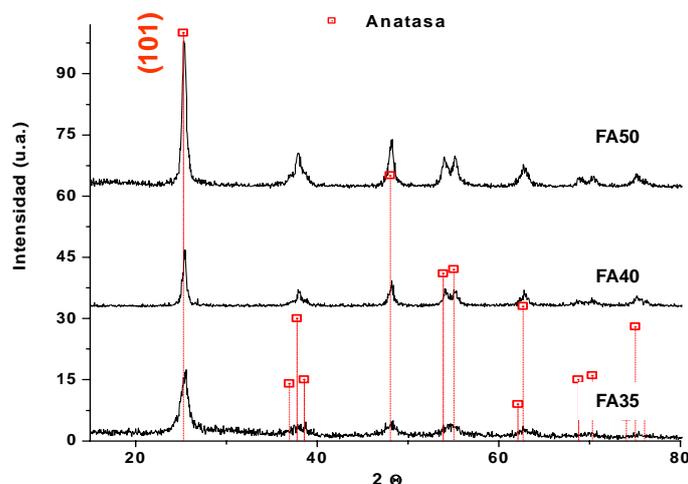


Figura 3.6. Patrones de DRX de materiales sintetizados con F-127, calcinados en el intervalo de 350 – 500 °C.

Por su parte, en los materiales sintetizados con HA, la aparición de la fase anatasa no se observó sino hasta una temperatura de calcinación de 400 °C. Como en el caso precedente, al incrementar la temperatura de calcinación a 500 °C se observó el crecimiento de los cristales caracterizado por picos intensos y agudos (Figura 3.7).

El tamaño de cristal estimado por la ecuación de Scherrer para los materiales calcinados a 500 °C fue de 152 Å para la muestra FA50 y de 153 Å para la muestra A50.

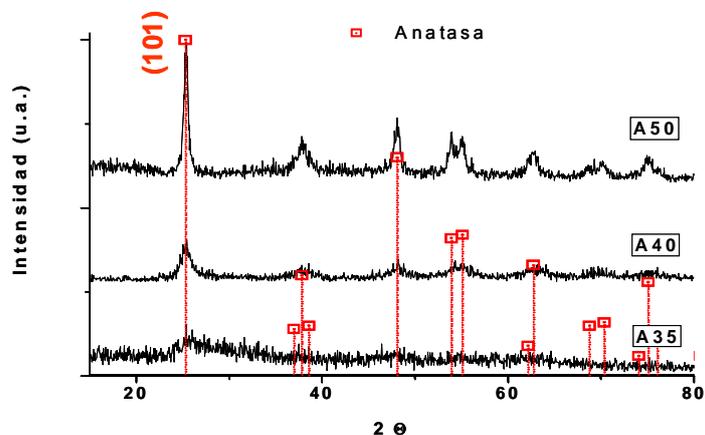


Figura 3.7. Difractogramas DRX para muestras sintetizadas con HA, calcinadas en el intervalo de 350 a 500 °C.

La evolución de la estructura cristalina de estos materiales está en buen acuerdo con los resultados del análisis térmico que se presentaron previamente. En particular, el grado de interacción que existe entre la plantilla HA y la fase inorgánica es mayor como se infiere de la mayor dificultad con que la primera es eliminada (figura 3.1-B). Se ha reportado [20, 82, 84] que al existir esta fuerte interacción, un efecto estérico originado por la presencia de los grupos orgánicos remanentes en el sólido impide la formación de cristales en tanto no se haya eliminado la mayor parte de dichos grupos. Cuando esto sucede, simultáneamente comienzan a formarse los primeros cristales de TiO_2 .

De los resultados reportados en esta sección (síntesis en régimen neutro) se puede concluir que, en general, el comportamiento textural de los materiales consigue explicarse satisfactoriamente tomando en cuenta la interacción entre la fase orgánica y la fase inorgánica (O-I) que se origina como consecuencia de la polaridad de las moléculas del tensoactivo [85]. Si bien ambos tensoactivos son neutros, la interacción entre la plantilla HA y la fase inorgánica debe ser mayor que la que se establece con el Pluronic F-127 debido a la mayor

polaridad de la molécula de hexadecilmanina (HA) (tendencia general en moléculas orgánicas con un grupo amino y con grupos éter). De esta forma, en el caso de los materiales sintetizados con HA, dada la fuerte interacción O-I, la eliminación completa de la plantilla en el intervalo de temperatura 400–500 °C (de acuerdo al TG-DTG-DTA) trae consigo una desestabilización importante de la fase inorgánica que redundo por un lado en la disminución importante del área específica y por otro en el colapso de la estructura porosa del material acompañado por procesos de fractura y sinterización del sólido (incremento en el tamaño de cristal del TiO₂).

En el caso de los materiales sintetizados con F-127, la menor interacción entre la plantilla y la fase inorgánica permite una eliminación más suave de los residuos orgánicos lo que lleva a una preservación de la estructura porosa. En estos materiales, el incremento en el tamaño de cristal cuando son calcinados en el intervalo de 400 a 500 °C, tiene lugar por transposición de las fronteras de grano.

3.2. Síntesis en medio ácido y efecto de la modalidad de secado.

3.2.1. Propiedades texturales

En las tablas 3.3 y 3.4 se presentan las propiedades texturales de los materiales sintetizados con F-127 en medio ácido, secados en condiciones ambiente y en atmósfera saturada de vapor de agua, respectivamente.

Es evidente, por una parte, el efecto que tiene el medio de síntesis en el área específica de los materiales. Comparativamente, la caída en el área específica al calcinar de 350 a 500 °C fue de 88% para los materiales sintetizados en medio neutro mientras que para los obtenidos en un medio de síntesis ácido la pérdida de área es sólo de un 43%. Por otra parte hay que hacer notar que a la máxima temperatura de calcinación (500 °C), el material tiene un área específica 8 veces mayor.

Tabla 3.3 Materiales F, sintetizados en medio ácido y secados a condiciones ambiente

Muestra	calcinación (°C)	Área (m ² /g)	Vtp (cc/g)
FrA35	350	192	0.42
FrA40	400	147	0.49
FrA50	500	108	0.41

Tabla 3.4. Materiales F, sintetizados en medio ácido y secados en atmósfera saturada de vapor

Muestra	calcinación (°C)	Área (m ² /g)	Vtp (cc/g)
FrH35	350	249	0.32
FrH40	400	187	0.36
FrH50	500	144	0.29

Por otra parte, se observa (Tabla 3.4) que las condiciones de secado promueven un incremento adicional en el área específica. En las figuras 3.8 y 3.9 se aprecia la evolución de las características texturales en función de la temperatura de calcinación para materiales secados a condiciones ambiente y en atmósfera saturada de vapor, respectivamente. Las isothermas son del tipo IV, con lazos de histéresis tipo A, que, de acuerdo con la clasificación IUPAC y BDDT, son propias de sólidos mesoporosos con poros cilíndricos abiertos por los extremos. Dichas características en las isothermas se acentúan cada vez más a medida que se calcina a mayor temperatura. Asimismo, la distribución de diámetro de poro de los materiales calcinados a 350 °C es bimodal con pequeñas contribuciones de microporosidad, independientemente de la modalidad de secado.

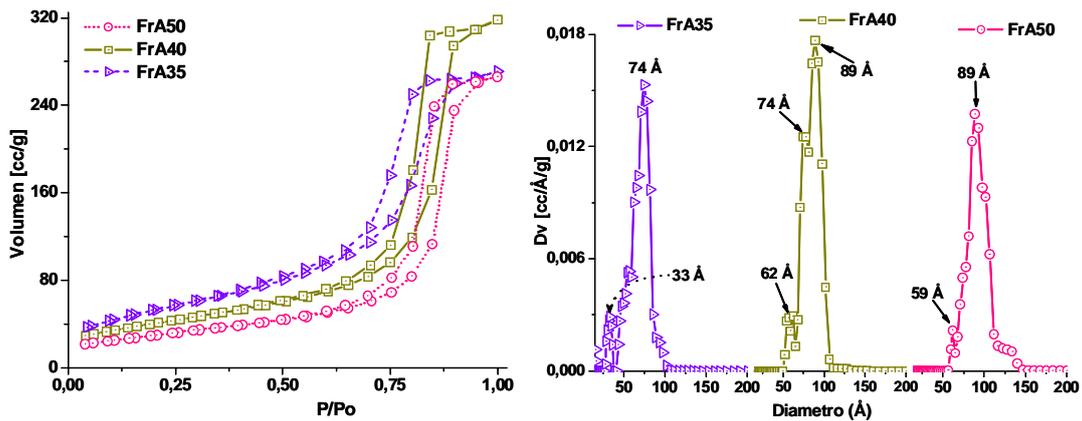


Figura 3.8. Evolución de propiedades texturales en función de la temperatura de calcinación. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución de diámetro de poro para materiales FrA (secados a condiciones ambiente).

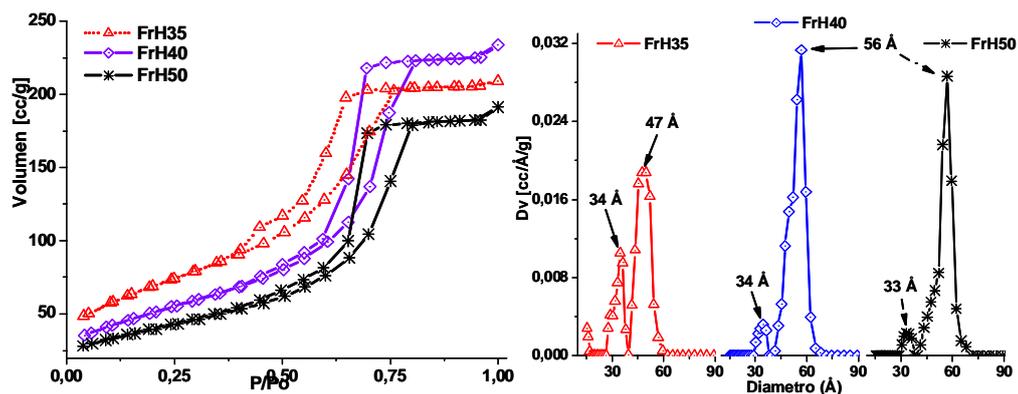


Figura 3.9. Evolución de propiedades texturales en función de la temperatura de calcinación. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución de tamaño de poro para materiales FrH (secado en atmósfera saturada de vapor).

La influencia de la temperatura de calcinación se hace patente en la paulatina desaparición de las poblaciones de microporos hasta quedar distribuciones prácticamente unimodales centradas en 89 Å para el material FrA50 y 56 Å para el material FrH50. En particular, los materiales que fueron sometidos a un proceso de secado en atmósfera saturada de vapor presentaron distribuciones de poro más cerradas y poros relativamente más pequeños.

Los materiales sintetizados en este régimen de síntesis utilizando HA tuvieron un comportamiento semejante. La síntesis en medio ácido promovió las características texturales, mientras que el secado en atmósfera saturada de vapor afectó positivamente el área específica, como lo demuestran los 75 m²/g del material secado en atmósfera saturada de vapor (rH50) en comparación con los 47 m²/g del material secado en condiciones ambiente (rA50) y los 5 m²/g correspondientes a la muestra A50 sintetizada en medio neutro, todos calcinados a 500 °C.

Tabla 3.5. HA síntesis en medio ácido, secado ambiente

Muestra	Tcalc. (°C)	Área (m ² /g)	Vtp (cc/g)
rA35	350	123	0.09
rA50	500	47	0.16

Tabla 3.6. HA síntesis en medio ácido, secado en ambiente saturado de vapor

Muestra	Tcalc. (°C)	Área (m ² /g)	Vtp (cc/g)
rH35	350	303	0.19
rH50	500	75	0.13

La naturaleza esencialmente microporosa de los materiales calcinados a 350 °C se aprecia en las figuras 3.10 y 3.11. Los mismos materiales calcinados a 500 °C exhiben isotermas de tipo IV con histéresis de tipo F que indican una gran heterogeneidad tanto en la distribución de poro como en su geometría. Esto se pone de manifiesto en la distribución de poro de las muestras rA50 y rH50, que abarcan un intervalo de alrededor de 60 Å con un centrado en 57 Å en el primer caso y un intervalo de 40 Å con centrados en 36 y 45 Å en el segundo.

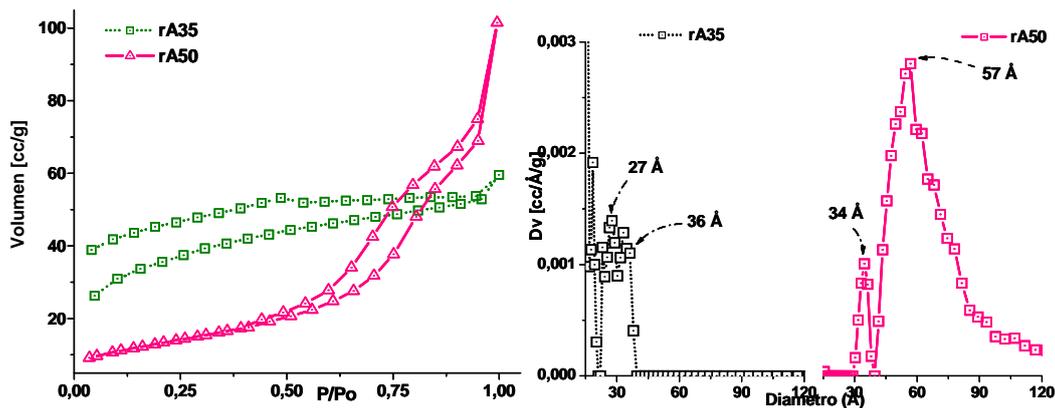


Figura 3.10. Evolución de propiedades texturales en función de la temperatura de calcinación. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y distribución de diámetro de poro para materiales rA (secado a condiciones ambiente).

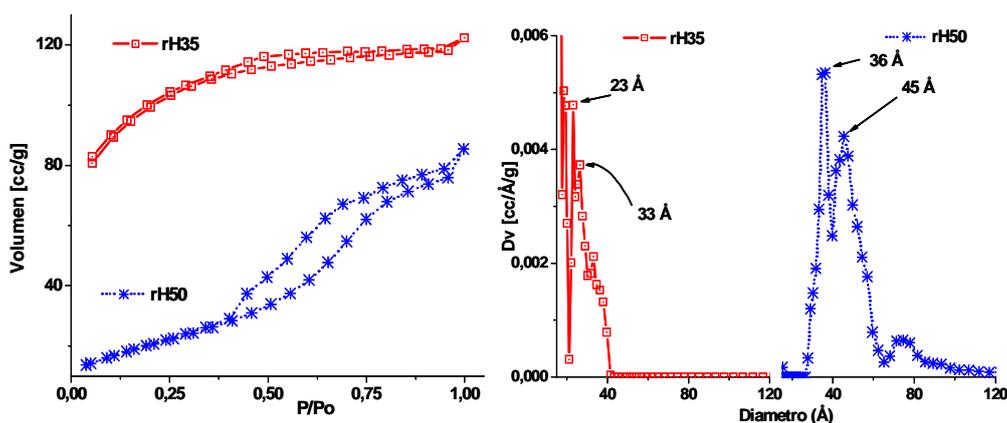


Figura 3.11. Evolución de propiedades texturales en función de la temperatura de calcinación. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y distribución de diámetro de poro para materiales rH (secado atmósfera saturada de vapor).

Las isothermas con histéresis abierta para los materiales calcinados a 350 °C presentadas en las figuras 3.10 y 3.11 (carácter más acentuado en la muestra rA35) nuevamente (como en el caso de la muestra A40, figura 3.4) reflejan la permanencia de plantilla carbonizada en la estructura porosa de la fase inorgánica dado que el proceso de eliminación no es instantáneo sino paulatino

(ya sea por medios químicos o por medios térmicos). Estos remanentes de plantilla que disminuyen el diámetro efectivo del poro que se formará al eliminar por completo la fase orgánica pueden ser los responsables de la microporosidad observada en los materiales calcinados a la temperatura mencionada.

3.2.2. Técnicas de Rayos X

3.2.2.1. Bajo ángulo

Los resultados de difracción de rayos X para los materiales Fr no evidenciaron la formación de una mesoestructura ordenada. Por su parte los resultados de esta técnica para los materiales rA y rH revelaron la existencia de mesoestructuras ordenadas evidenciadas por picos de bajo ángulo cuyos centrados e intensidades fueron afectados por la modalidad del secado. En la figura 3.12 se aprecia el incremento en intensidad y desplazamiento del pico principal hacia valores menores en la escala de 2θ para el espectro correspondiente al material rH con respecto del correspondiente al material rA. Un segundo pico se insinúa en ambos difractogramas a 5.5° en 2θ , aportando un indicio de que el ordenamiento comienza a extenderse en dos dimensiones. Sin embargo el arreglo propuesto para estos materiales es básicamente lamelar dado que dicho pico no tiene ni la intensidad ni la posición necesaria para ser indexado como cúbico o hexagonal. En ambos casos se dio la desaparición progresiva de los picos de bajo ángulo con la temperatura de calcinación.

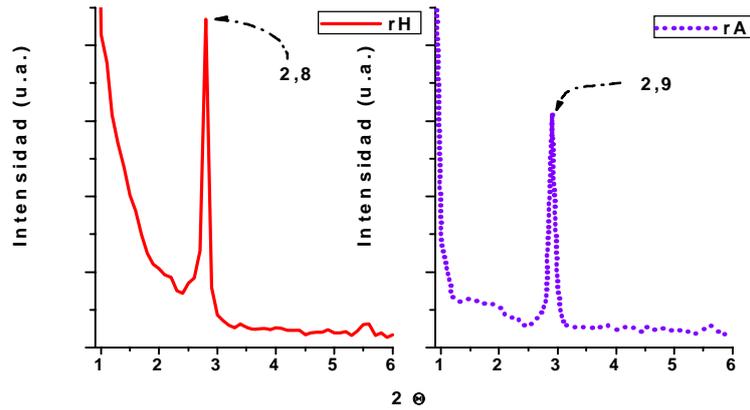


Figura 3.12. Espectros de dispersión de rayos X a bajo ángulo para materiales sintetizados con HA. Materiales sin calcinar.

3.2.2.2 Estructura cristalina

Los resultados de DRX para los materiales FrAX mostraron la presencia de la fase cristalina anatasa del TiO_2 desde temperatura ambiente. Posteriores tratamientos a mayor temperatura provocaron picos más intensos y más agudos, como se puede apreciar en la figura 3.13-A. Al calcinar a $400\text{ }^\circ\text{C}$ se observó la coexistencia de las fases anatasa y rutilo evidenciados por los picos

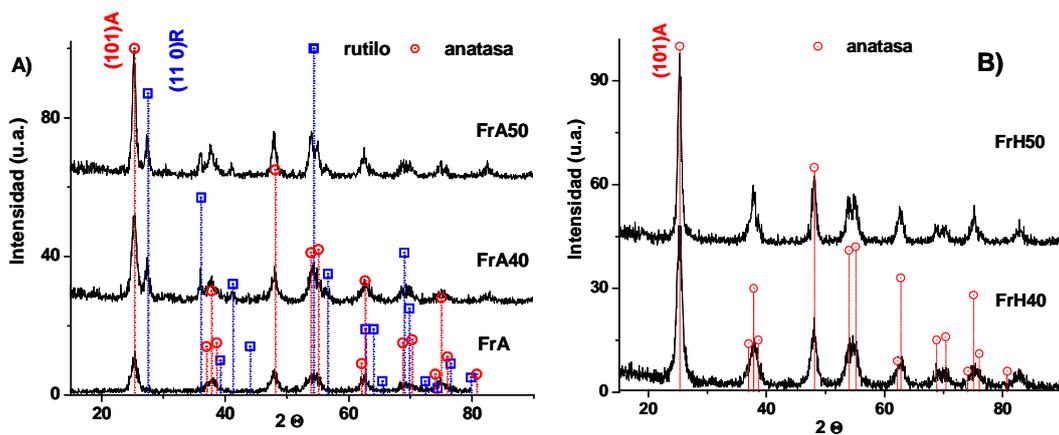


Figura 3.13. Espectros DRX de materiales FrAX y FrHX calcinados a diferentes temperaturas.

De difracción correspondientes a los planos (101) y (110), respectivamente. El material calcinado a 500 °C presentó prácticamente las mismas características, aunque la definición de sus picos de difracción es mejor.

Por su parte los materiales FrHX únicamente presentaron la fase cristalina anatasa. En este caso los espectros de DRX tampoco presentaron modificaciones sustanciales entre las muestras calcinadas a 400 °C y 500 °C, (Figura 3.13-B). El cálculo del tamaño de cristal por la ecuación de Scherrer dio 122 Å para la muestra FrA50 y 126 Å para la muestra FrH50.

La gran estabilidad de la estructura cristalina correspondiente a los materiales calcinados en el intervalo de 400 a 500 °C está en buen acuerdo con los resultados de las propiedades texturales dado que estas últimas variaron poco en este intervalo de temperaturas. Las formas y lazos de histéresis de las isotermas son prácticamente los mismos y las distribuciones de poro presentan, si acaso, una ligera disminución en su altura más no en el tamaño de poro.

Por su parte los materiales rAX y rHX tuvieron a la anatasa como fase cristalina única, visible en ambos casos desde una calcinación a 300 °C. La calcinación a 500 °C dio como resultado espectros de DRX bien definidos, particularmente en el caso de la muestra rA50, características apreciables en la figura 3.14. El tamaño de cristal estimado para el material rA50 fue de 146 Å y de 129 Å para el material rH50.

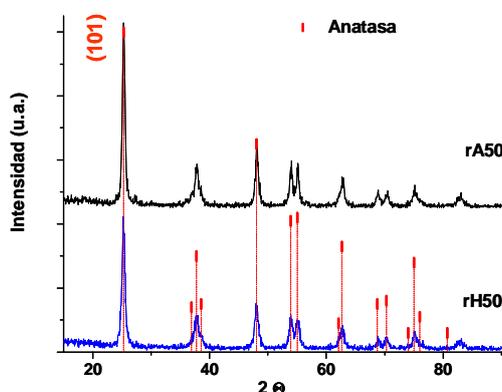


Figura 3.14. Espectros de DRX para las muestras rA50 y rH50.

La presencia de la fase anatasa en los materiales calcinados a 300 °C y los difractogramas en la zona de ángulo pequeño para los materiales secos, así como los resultados de adsorción de N₂, sugieren que el régimen de síntesis en medio ácido retardó suficientemente la condensación de la fase inorgánica permitiendo la formación de micelas de la plantilla y su progresivo ordenamiento. La depositación suave de la fase inorgánica sobre la plantilla explica la naturaleza mesoporosa de las isothermas y la disminución menor del área específica así como la aparición temprana de la fase cristalina anatasa, en contraste con los materiales homólogos sintetizados a pH neutro.

Por otra parte el secado en atmósfera saturada con vapor de agua parece haber promovido el proceso de ordenamiento micelar y una fase inorgánica depositada más estable, probablemente debida a un mayor grado de hidrólisis del precursor del TiO₂ por captación del agua presente en la atmósfera y/o a una mejor separación entre la fase inorgánica y la plantilla. Lo que explica la posición y la mayor intensidad del pico de bajo ángulo en RX, la mayor área específica final, y la distribución de poro más estrecha con respecto al material secado a condiciones ambiente.

3.3. Tratamientos químicos post-sintéticos.

3.3.1. Materiales sintetizados a pH neutro

3.3.1.1. Propiedades texturales

Con la finalidad de mejorar las propiedades texturales de los materiales preparados con HA se probaron tratamientos químicos post-sintéticos intercalados entre la etapa de secado y calcinación para cada tipo de síntesis (pH neutro o pH ácido) y para cada modalidad de secado. En la tabla 3.7 se aprecia el resultado de aplicar un tratamiento con una solución de NH₄OH en reflujo a materiales obtenidos a pH neutro. Al revisar esta tabla lo primero que salta a la vista es el área específica aproximadamente 17 veces mayor en comparación con la correspondiente al material preparado en el mismo régimen

sin haber recibido tratamiento químico alguno (muestra AB50 vs. A50). Como ha venido sucediendo en las anteriores preparaciones, el área específica observa una fuerte dependencia con la temperatura de calcinación, sin embargo es notorio el efecto positivo que para esta propiedad tiene el tratamiento en medio básico.

Tabla 3.7. HA neutro, tratamiento en medio básico

Muestra	Tcalc. (°C)	Área (m ² /g)	Vtp (cc/g)
AB30	300	576	0.30
AB40	400	236	0.17
AB50	500	84	0.12

Las isotermas y distribución de diámetro de poro para estos materiales ilustran la evolución de su naturaleza porosa (figura 3.15), partiendo de la microporosidad en el material calcinado a 300 °C a la mesoporosidad presentada por el material calcinado a 500 °C. El lazo de histéresis tipo E en la muestra AB50 indica la presencia de poros tubulares con algún tipo de obstáculos en el interior, o bien, tubulares con accesos estrechos y cuerpos de anchura variable.

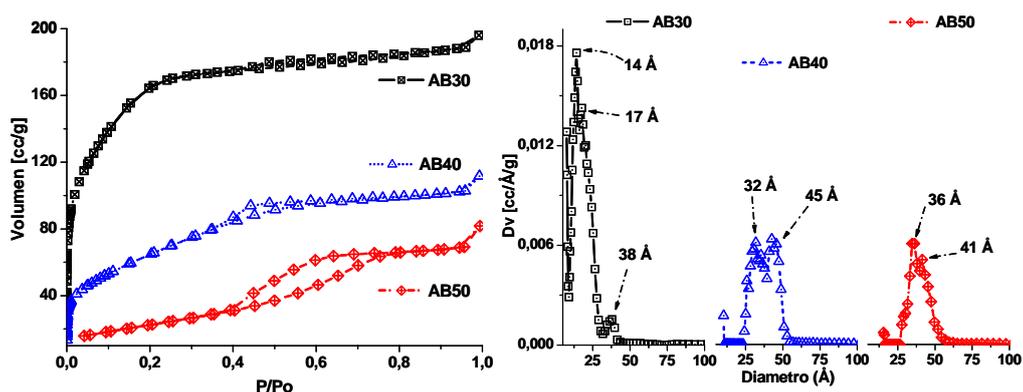


Figura 3.15. Isotermas y distribución de poro de materiales ABX.

Como se puede apreciar en la figura 3.15 el cambio principal en la distribución de diámetro de poro se da al calcinar de 300 a 400 °C. A temperatura de

calcinación mayor la amplitud de la distribución se mantiene y únicamente se desplazan los máximos de las poblaciones de poro hacia el centro del intervalo abarcado por la distribución (centrados finales en 36 y 41 Å).

La introducción de un tratamiento adicional de eliminación parcial de la plantilla después del tratamiento en NH_4OH condujo a la obtención de área específica y volumen de poro aún mayores. Como se puede constatar en la tabla 3.8, el área específica del material AP50 fue 1.6 veces mayor que la del material AB50 presente en la tabla 3.7.

Tabla 3.8. HA neutro, tratado después de la síntesis

Muestra	Tcalc. (°C)	Área (m^2/g)	Vtp (cc/g)
AP30	300	371	0,27
AP35	350	517	0,37
AP50	500	135	0,27

De las figuras 3.15 y 3.16 se observa que la estructura porosa se modifica de manera coherente por los tratamientos sucesivos. Por una parte, el material calcinado a 300 °C en la figura 3.16 muestra un notorio lazo de histéresis lo cual indica algún grado de mesoporosidad e implica que el tratamiento de

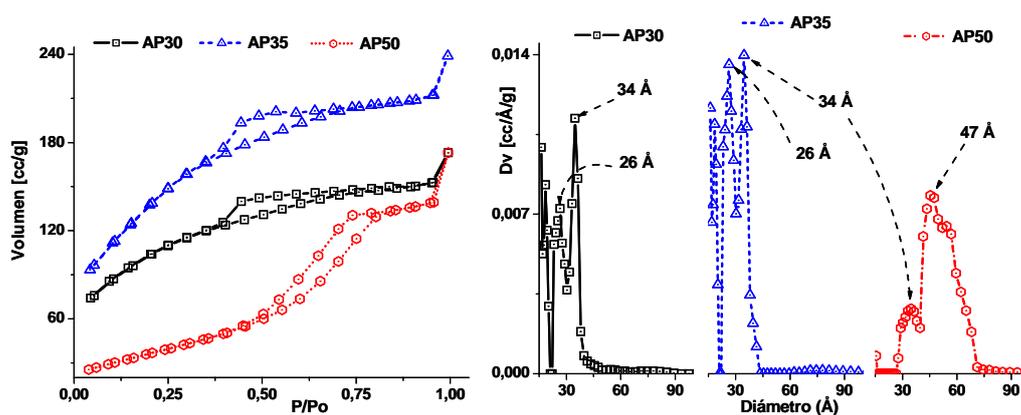


Figura 3.16. Isotermas y distribución de diámetro de poro correspondiente a los materiales APX.

extracción parcial de la plantilla cumplió su objetivo, en contraste con el material correspondiente en la figura 3.15 que no recibió el tratamiento adicional y prácticamente no exhibió lazo de histéresis. Por otra parte la distribución de diámetro de poro correspondiente al material calcinado a 300 °C consta de poblaciones micro-mesoporosas con importancia semejante mientras que el material calcinado a la misma temperatura en la figura 3.15 tuvo una distribución de poro esencialmente microporosa. Las isothermas y distribución de diámetro de poro de los materiales APX evolucionaron con la temperatura de calcinación, de una naturaleza porosa mixta (micro - mesoporo) a una naturaleza netamente mesoporosa a los 500 °C. El lazo de histéresis tendiente al tipo A sugiere la presencia de poros abiertos por los extremos con algunas inhomogeneidades interiores.

Estos resultados concuerdan con investigaciones donde la aplicación de tratamientos post-sintéticos con agentes estabilizadores como vapor de agua o agentes básicos en fase gas o líquida sobre los materiales secos [52,56,86], condujeron a una fase inorgánica más condensada y más resistente ante la eliminación de la plantilla por cualquier ruta, e inclusive, promovió la formación de una fase cristalina (anatasa o rutilo) en materiales no calcinados. Los mecanismos mediante los cuales esto sucede van desde la sustitución de grupos orgánicos aún ligados a la fase inorgánica por grupos OH provenientes del agua o de la base, hasta la sustitución de grupos pertenecientes a la plantilla por grupos OH de los agentes estabilizadores. Esto promueve una interfase más definida entre fase orgánica y fase inorgánica (las interacciones entre ambas fases son esencialmente de tipo físico). Por otra parte los tratamientos de eliminación química de la plantilla también han sido estudiados como una forma de minimizar el daño causado a la estructura porosa durante la completa eliminación de la parte orgánica, los efectos laterales de dichos tratamientos dependen de la naturaleza del agente de extracción, sin embargo, regularmente conllevan la formación de nanobloques cristalinos y el ensanchamiento de los arreglos porosos [87-89].

3.3.1.2. Técnicas de rayos X

3.3.1.2.1. Bajo ángulo

Como se puede ver en la figura 3.17, el tratamiento en medio básico logra conservar el pico de bajo ángulo en el material calcinado a 300 °C, sin embargo, la calcinación posterior, a 400 °C, destruye el pequeño ordenamiento hasta el momento observado. Un efecto adicional se observa en la posición del

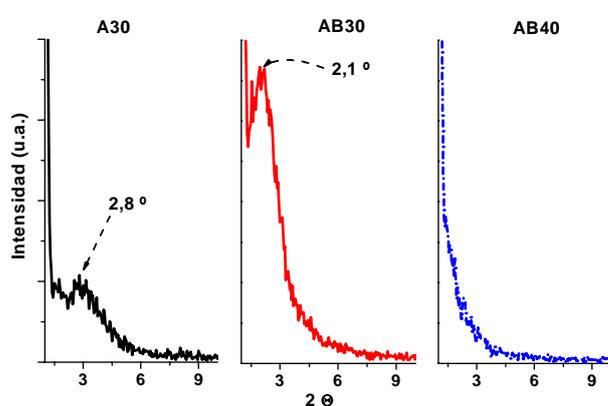


Figura 3.17. Evolución del pico de bajo ángulo en materiales ABX después de calcinación a diferentes temperaturas.

pico de bajo ángulo, ya que se observa un desplazamiento hacia ángulos menores.

Por su parte los materiales APX mostraron, a su vez, un desplazamiento de sus picos de bajo ángulo hacia valores menores en la escala de 2θ . Como en los casos precedentes el pico desapareció progresivamente con el aumento en la temperatura de calcinación, figura 3.18.

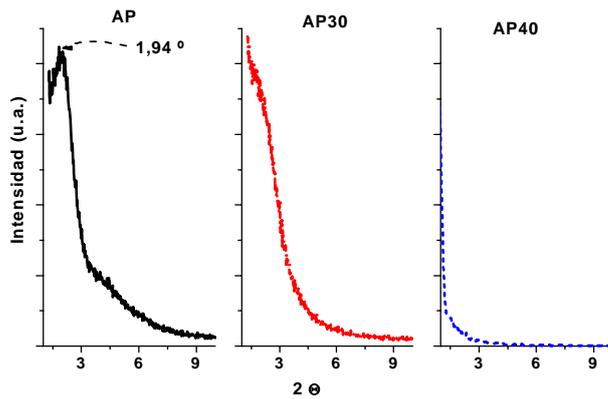


Figura 3.18. Evolución del pico de bajo ángulo para materiales APX calcinados a diferentes temperaturas.

3.3.1.2.2. Estructura cristalina

Los resultados de DRX para los materiales ABX muestran la incipiente formación de cristales de anatasa desde 300 °C y su lento crecimiento hasta los 400 °C. A partir de esta temperatura se observa un acelerado crecimiento de los mismos. El tamaño de los cristales del material calcinado a 500 °C es de 128 Å (figura 3.19).

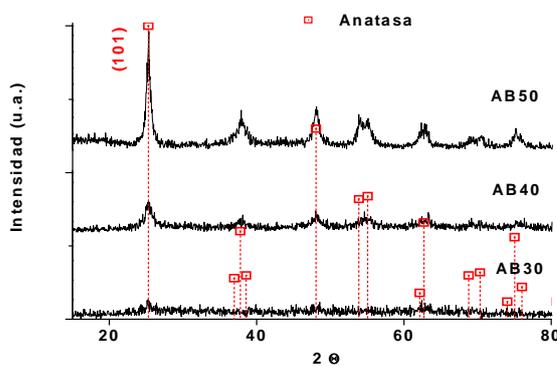


Figura 3.19. Espectros DRX de muestras ABX calcinadas a diferentes temperaturas.

Por otra parte, la fase anatasa se evidenció desde temperatura ambiente en los espectros de DRX para los materiales APX. La calcinación del material a 300 °C no produjo cambios sustanciales, sin embargo, la calcinación a 350 °C dio lugar a un rápido crecimiento de los cristales ya existentes (ver figura 3.20).

Finalmente el material calcinado a 500 °C tuvo a la anatasa como fase cristalina única del TiO₂, con un tamaño promedio de cristal de 100 Å, estimado con la ecuación de Scherrer.

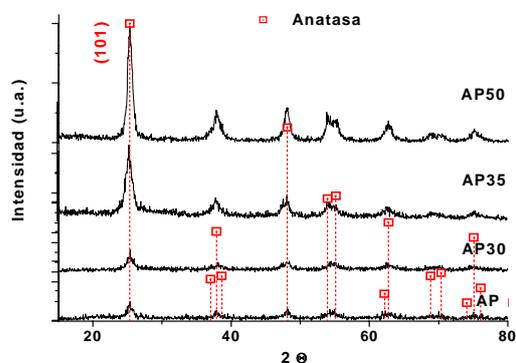


Figura 3.20. Espectros DRX de muestras APX calcinadas a diferentes temperaturas.

Tomando en cuenta los resultados de adsorción de N₂ y DRX, se puede decir que el orden decreciente en el tamaño de los cristales en los materiales A50, AB50 y AP50 es consecuencia de la importancia que en cada caso adquieren los procesos de crecimiento de la estructura cristalina. Para la primera muestra, procesos combinados de destrucción y sinterización potenciados por la energía liberada en la combustión de cadenas carbónicas provenientes de precursor no hidrolizado y a una fuerte interacción entre las fases inorgánica y orgánica conducen a la formación de grandes cristales. En la segunda muestra (AB50) el tratamiento en medio básico promovió una hidrólisis más completa de la fase inorgánica depositada sobre la plantilla y, como efecto lateral, pudo disminuir el grado de interacción entre plantilla y fase inorgánica, atenuando así la destrucción de la estructura inorgánica durante la eliminación térmica de la plantilla, lo que motivó un crecimiento de los cristales más lento. En el tercer caso (muestra AP50) se observa un efecto adicional del tratamiento de eliminación parcial de la plantilla por extracción en medio ácido, a saber, la formación de estructura cristalina en la fase inorgánica desde temperatura ambiente y su notorio crecimiento en el intervalo de 300 a 350 °C. Este crecimiento está ligado con la combustión de remanentes orgánicos, cuya energía liberada pudo ser crucial para la transposición de las fronteras de grano en dicho intervalo de temperatura. Posteriormente la menor presencia de

cadena carbónica significó un menor aporte de energía que dio como resultado un crecimiento menos acentuado de los cristales en el intervalo de 350 a 500 °C.

Por otra parte, mediante la ecuación de Bragg se puede comprobar que la dimensión de los centros dispersores que dieron lugar a los picos de bajo ángulo está alrededor de los 42 Å (figura 3.17-AB30), en los materiales AB, mientras que en los materiales AP el pico de bajo ángulo corresponde a dimensiones de alrededor de 48 Å (figura 3.18-AP30). Estos datos coinciden bastante bien con los resultados de adsorción de N₂ en materiales calcinados a 500 °C y muestran que gran parte del área específica de los materiales calcinados por debajo de los 400 °C, se debe a microporos que pueden visualizarse como oquedades que no corresponden propiamente a poros delimitados por las paredes de la fase inorgánica. Como se explicó al final de la sección 3.2.1, esta situación puede deberse a la paulatina eliminación de la plantilla y, por ende, en estos sistemas puede ser un indicador indirecto de que aún existen residuos de la plantilla en el material.

3.3.2. Tratamiento a materiales sintetizados en medio ácido.

3.3.2.1. Propiedades texturales

En las tablas 3.9 y 3.10 aparecen las propiedades texturales de los materiales sintetizados con HA en medio ácido y secados en condiciones ambiente o secados en atmósfera saturada de vapor, respectivamente, los cuales fueron tratados post-sintéticamente (rAPX y rHPX). En general se aprecia el mismo comportamiento que presentaron los materiales obtenidos en medio neutro; una notable promoción de las propiedades texturales y la modificación de estas con la temperatura de calcinación. En particular, los materiales rAPX fueron los más afectados por estos tratamientos, presentando un área específica final de 245 m²/g (muestra rAP50) en comparación con los 135 m²/g de la muestra AP50.

Tabla 3.9. Propiedades texturales en materiales rAPX (secado ambiente)

Muestra	Tcalc. (°C)	Área (m ² /g)	Vtp (cc/g)
rAP30	300	526	0.35
rAP35	350	673	0.38
rAP40	400	429	0.30
rAP50	500	245	0.22

Tabla 3.10. Propiedades texturales en materiales rHPX (atmósfera húmeda)

Muestra	Tcalc. (°C)	Área (m ² /g)	Vtp (cc/g)
rHP35	350	311	0.33
rHP40	400	225	0.32
rHP50	500	128	0.27

En las figuras 3.21 y 3.22 se aprecia la evolución térmica de las propiedades texturales caracterizadas por las isotermas de adsorción-desorción de N₂ y la distribución de diámetro de poro correspondientes a los materiales rAPX y rHPX, respectivamente. En la primera se evidencia la evolución de un material de naturaleza porosa mixta (muestra rAP30) a uno de naturaleza mesoporosa con una pequeña contribución de microporos revelados por la distribución de diámetro de poro (muestra rAP50). El lazo de histéresis tipo E en el material rAP50 sugiere que los poros son de anchura variable con extremos estrechos y posibles obstáculos en su interior. La distribución de diámetro de poro para este último material es estrecha y unimodal en el intervalo de mesoporo, con un centrado en 34 Å.

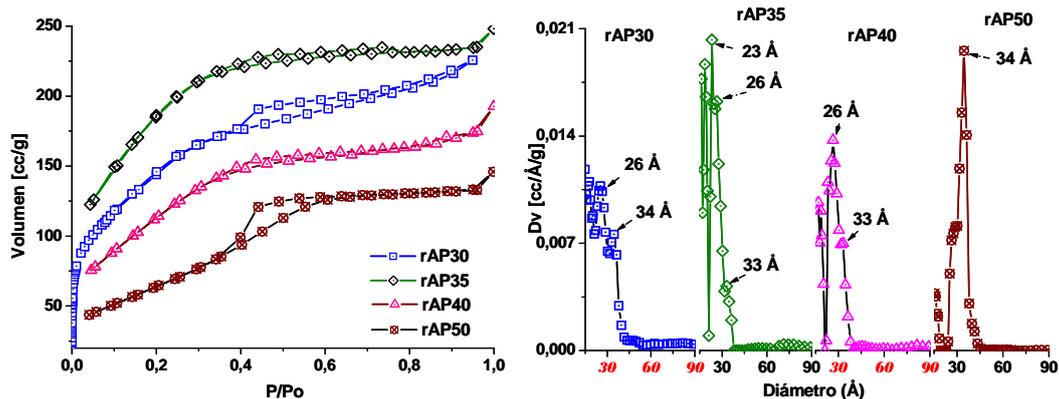


Figura 3.21. Isothermas y distribución de diámetro de poro para materiales rAPX.

Por su parte los materiales rHPX presentaron una tendencia similar en su evolución con la temperatura de calcinación aunque con notables diferencias. La isoterma del material calcinado a 350 °C es mixta con una fuerte contribución de mesoporosidad y un notable lazo de histéresis tipo F que evidencia la presencia de poros de diversos tamaños y distintas geometrías. La calcinación a 500 °C dio lugar a un material netamente mesoporoso con el mismo tipo de histéresis y una distribución de diámetro de poro bimodal más abierta con poblaciones centradas en 34 y 49 Å, sin ninguna contribución de microporo observable.

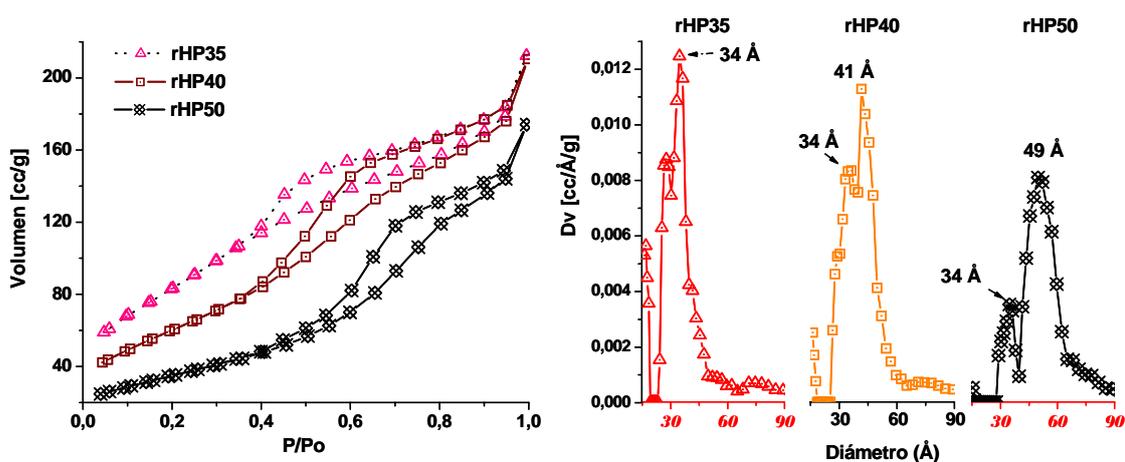


Figura 3.22. Isothermas y distribución de diámetro de poro para materiales rHPX.

3.3.2.2 Técnicas de rayos X

3.3.2.2.1 Bajo ángulo

En la figura 3.23 A y B, se muestran los cambios inducidos por los tratamientos químicos post-sintéticos en los espectros de bajo ángulo de los materiales rAP y rHP. Como en el caso de los materiales AP, la tendencia general fue de ensanchamiento y desplazamiento del pico de bajo ángulo hacia valores menores, así como la disminución de la intensidad y la progresiva desaparición de éstos con la temperatura de calcinación.

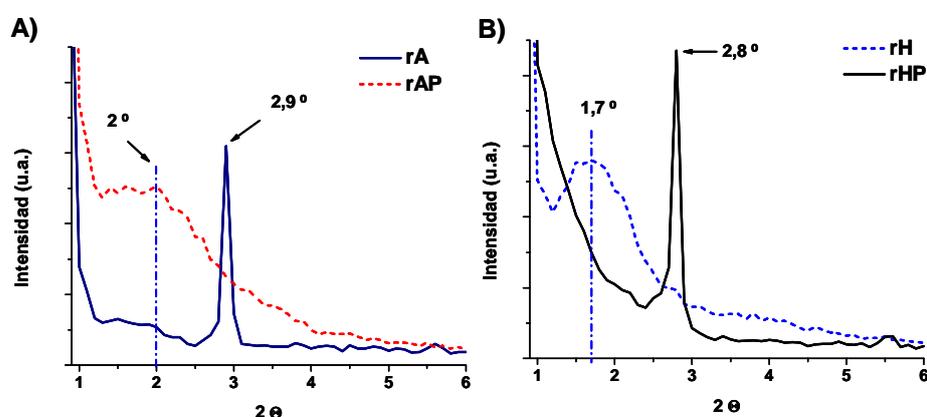


Figura 3.23. Difractogramas de rayos X a bajo ángulo para materiales rAP y rHP.

En particular, el material rAP (fig. 3.23-A) resultó más afectado por los tratamientos, presentando un pico a bajo ángulo muy ancho con un máximo poco definido. Por su parte el material rHP (fig. 3.23-B) tuvo un pico mejor definido centrado en 1.7° en la escala de 2θ , lo que equivale a una distancia de $\approx 52 \text{ \AA}$.

3.3.2.2.2. Estructura cristalina

Las figuras 3.24-A y 3.24-B contienen los espectros de DRX correspondientes a los materiales rAPX y rHPX respectivamente. En ellas se aprecia la presencia de anatasa a los 350°C , como fase cristalina única, y el crecimiento de los cristales con la temperatura de calcinación. Cabe señalar que mientras el material rAP no presentó la existencia de una estructura cristalina a

temperatura ambiente, el material rHP tuvo un espectro de DRX para muestra seca, muy semejante al resultante después de su calcinación a 350 °C (muestra rHP35). Por otra parte, se observa un crecimiento acelerado de los cristales de los materiales rHPX en el intervalo de 350 a 400 °C, con un desaceleramiento notable en el intervalo de 400 a 500 °C. En el caso de los materiales rAPX el ritmo de crecimiento fue casi constante con un ligero desaceleramiento en el intervalo de 400 a 500 °C. El tamaño de cristal estimado por la ecuación de Scherrer fue de 70 Å para el material rAP50 y 103 Å para el material rHP50.

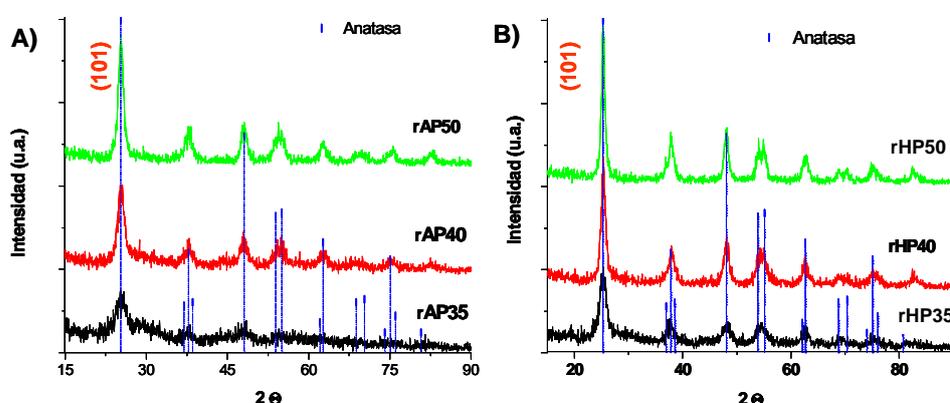


Figura 3.24. Evolución térmica de la estructura cristalina seguida por DRX para materiales; A) rAPX y B) rHPX.

En suma, los resultados de las técnicas aplicadas para la caracterización de estos materiales indican comportamientos relativamente distintos según la modalidad de secado. En primer lugar los tratamientos químicos post-sintéticos parecen haber afectado en gran manera la mesoestructura ordenada a largo alcance de los materiales secados a condiciones ambiente (rAP), provocando la transformación del pico original de bajo ángulo (muestra rA) en una región ancha con un máximo poco definido desplazado a valores menores en la escala de 2θ (muestra rAP). Esto puede interpretarse como la fragmentación de los dominios periódicos responsables del pico de bajo ángulo en el material no tratado químicamente, dando lugar a microdominios ordenados y el ensanchamiento de los centros dispersores en el material tratado químicamente. En lo que se refiere a la eliminación parcial de la plantilla por vía química para estos materiales, los resultados de adsorción de N_2 en muestras

calcinadas en el intervalo de 300 a 400 °C reflejan, todavía, una presencia importante de la plantilla (que como ya se ha explicado en la sección 3.2.1, se infiere de la alta microporosidad, figura 3.21). En segundo lugar la calcinación tuvo un efecto de contracción sobre la estructura porosa a medida que se aumentó la temperatura y se eliminaron los remanentes de la plantilla, lo que se refleja en la distribución de poro del material final rAP50, bien localizada alrededor de 34 Å (figura 3.21) contra los 44 Å que equivalen al punto medio en el espectro de rayos X a bajo ángulo para el mismo material recién tratado y sin calcinar (figura 3.23-A).

En el caso de los materiales secados en ambiente saturado de vapor, los tratamientos químicos post-sintéticos redujeron el orden a largo alcance reflejado en los espectros de rayos X a bajo ángulo. Sin embargo, la forma más definida del pico de bajo ángulo correspondiente al material resultante (Figura 3.23-B, muestra rHP), en comparación con el material rAP, indica que la fragmentación de los dominios ordenados fue menor. Asimismo parece haber un aumento en el diámetro de los centros dispersores sugerido por el desplazamiento del pico hacia ángulos menores. La eliminación de la plantilla por vía química parece haber tenido mayor éxito que en los materiales rAP, dado que las isothermas y distribución de diámetro de poro evidenciaron escasa microporosidad para las muestras calcinadas en el intervalo de 350 a 400 °C (figura 3.22) y los espectros de DRX evidenciaron la presencia de estructura cristalina desde temperatura ambiente. Por otra parte la calcinación produjo la contracción, en menor proporción, de la fase inorgánica en estos materiales, hecho acusado por la comparación entre la distribución de diámetro de poro correspondiente al material rHP50 con un centrado principal en 49 Å (figura 3.22-rHP50) y el máximo en el espectro de rayos X a bajo ángulo, equivalente a 52 Å, correspondiente a la muestra no calcinada (figura 3.23-B, muestra rHP).

Los comportamientos anteriormente mencionados se encuentran estrechamente relacionados con los procesos de estructuración de los materiales durante la etapa de secado, como ya se mencionó al final de la sección 3.2, el mayor grado de hidrólisis de la fase inorgánica depositada sobre la plantilla en los materiales rH, promovió una mayor estabilidad mecánica que

pudo significar una mayor resistencia a la fragmentación de los dominios ordenados durante la etapa de tratamiento químico. Asimismo la mejor separación entre fase inorgánica y plantilla en materiales rH, puede ser un factor decisivo para el mayor éxito de los tratamientos químicos post-sintéticos en brindar mayor estabilidad a la fase inorgánica y extraer una fracción importante de plantilla con el menor daño posible a la estructura porosa de los materiales.

3.4. Energía de banda prohibida y actividad fotocatalítica en la descomposición de dinitroanilina (DNA).

3.4.1. Energía de banda prohibida

En la Figura 3.25 se presenta el coeficiente de absorción $\alpha^{1/2}[h\nu]$ en función de $h\nu$ para los materiales sintetizados con plantilla F (A) y con plantilla HA (B).

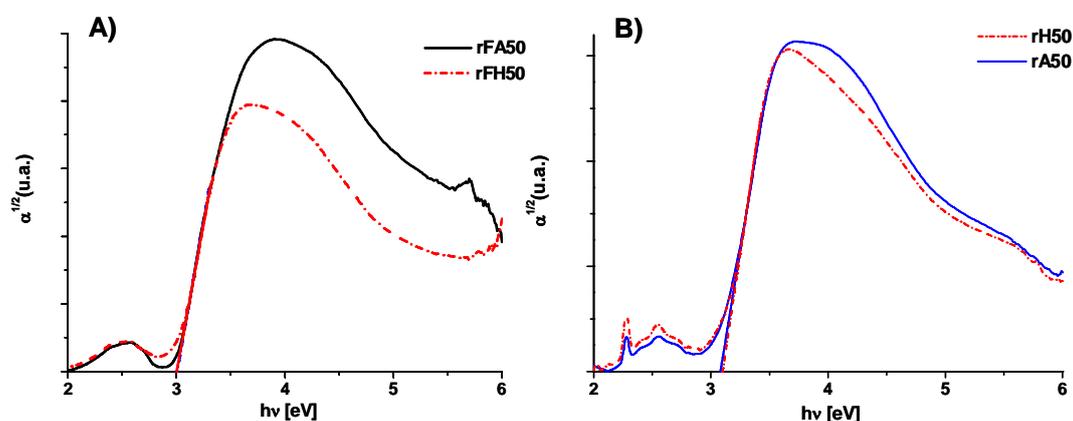


Figura 3.25. Absorción óptica de materiales. Gráficos del coeficiente de absorción ($\alpha[h\nu]^{1/2}$) vs. $h\nu$ para materiales calcinados a 500 °C: A) sintetizados con plantilla F en condiciones ácidas y B) sintetizados con plantilla HA en condiciones ácidas.

De la extrapolación de la región lineal en la curva de absorción se obtienen los

valores de energía de banda prohibida (E_g) los cuales se presentan en las tablas 3.11 y 3.12 para síntesis con plantilla F o HA, respectivamente. Adicionalmente, en dichas tablas se presentan los valores de tamaño de cristal calculados por la ecuación de Scherrer.

Tabla 3.11. Energía de banda prohibida y tamaño de cristal para materiales sintetizados con plantilla F.

Material	Tamaño de cristal [Å]	E_g [eV]
FA50	152	3.18
FrA50	122	3.01
FrH50	126	3.00

Tabla 3.12. Energía de banda prohibida y tamaño de cristal para materiales sintetizados con plantilla HA.

Material	Tamaño de cristal [Å]	E_g [eV]
A50	153	3.24
rA50	146	3.08
rH50	129	3.10

Puede observarse de la información contenida en las tablas 3.11 y 3.12 que los valores de tamaño de cristal estimados por la ecuación de Scherrer en materiales sintetizados en régimen ácido (FrA y rA) son menores comparados con los de los materiales sintetizados en medio neutro (FA y A). La misma tendencia se observa con los valores de energía de banda prohibida. Con base en la literatura [1,2,88], este comportamiento es atribuible al número de coordinación de los átomos de Ti inducido por el pH del medio de síntesis, que en el caso de ser ácido, promueve la formación de complejos octaédricos (número de coordinación 6) del titanio con grupos principalmente OH procedentes del agua presente en la síntesis, evidenciada por la ligera coloración ámbar de la solución resultante. Como ya se mencionó en la sección 1.1.2 del capítulo 1, este tipo de coordinación provoca la separación de los orbitales d del Ti en dos sub-bandas, e_g (dz^2 y dx^2-y^2) y T_{2g} (d_{xy} , d_{xz} y d_{yz}), mismas que a la postre forman las bandas de conducción y de valencia en una red cristalina después de la sustitución de los ligandos del complejo por

oxígenos durante la calcinación. Como ya se ha visto, los resultados de DRX para materiales sintetizados en medio ácido evidenciaron la formación de cristales de anatasa a baja temperatura, que pueden corresponder a un ordenamiento de los complejos hexacoordinados que con la temperatura se transforman, efectivamente, en TiO₂ anatasa pero que pueden tener ligeras desviaciones en los parámetros angulares y/o distancias de enlace que inducen una energía de banda prohibida por debajo de la estándar para este material (3.2 eV). Por otra parte, en medio neutro de síntesis el número de coordinación de los átomos de Ti suele ser menor a 6, por lo que un esfuerzo adicional se requiere para la formación de las bandas de valencia y de conducción durante la obtención del TiO₂ cristalino por calcinación de los materiales. Asimismo, en este último caso, ya se ha explicado que en el proceso del crecimiento de los cristales, el fenómeno de sinterización adquiere gran importancia, por lo que es natural que la correspondiente energía de banda prohibida tienda hacia el valor estándar reportado para la anatasa.

El hecho de que el tipo de plantilla y la modalidad de secado no conduzcan a diferencias significativas en los valores de la energía de banda prohibida es indicativo de que el parámetro más importante en este rubro fue el pH en la etapa de síntesis.

Por otra parte, los valores de tamaño de cristal y energía de banda prohibida para materiales tratados post-sintéticamente se resumen en la tabla 3.13. En comparación con los valores correspondientes a los materiales no tratados post-sintéticamente, los valores tampoco se modificaron de manera importante, conservándose la misma tendencia.

Tabla 3.13. Energía de banda prohibida y tamaño de cristal para materiales tratados post-sintéticamente.

Material	Tamaño de cristal [Å]	Eg [eV]
AP50	100	3.29
rAP50	70	3.05
rHP50	103	3.14

3.4.2. Descomposición fotocatalítica de DNA.

Uno de los aspectos importantes relacionados con reacciones fotocatalíticas en sistemas porosos está ligado a la difusión del reactivo, incluso para materiales con porosidad en el intervalo meso [90,91]. Tomando esto en consideración para las pruebas de desempeño fotocatalítico se eligieron dos materiales que combinaron mayor diámetro de poro con alta área específica, siendo éstos el rHP50 (128 m²/g y diámetro de poro de 49 Å) y el FrA50 (108 m²/g y diámetro de poro 89 Å). Asimismo se utilizó una muestra de TiO₂ comercial (P25 de Degussa) como referencia. El TiO₂ P25 es no poroso con un área de 50 m²/g y $E_g = 3.26$ eV calculado utilizando el mismo procedimiento descrito anteriormente.

La reacción de descomposición de la 2,4-dinitroanilina (DNA) se siguió por espectroscopia UV en modalidad de absorbancia, mediante el monitoreo de su banda principal centrada en 346.6 nm. En la figura 3.26 se aprecia la progresiva disminución de la intensidad del espectro de absorción de la DNA conforme al avance del tiempo de reacción. Con base en estos espectros, el porcentaje de descomposición de DNA en función del tiempo fue calculado.

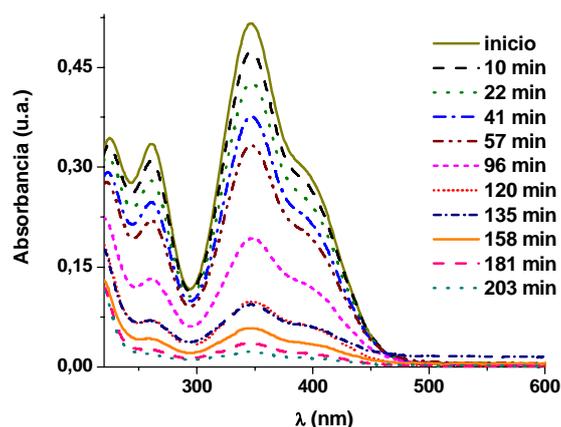


Figura 3.26. Evolución de la concentración de DNA con el tiempo de irradiación en presencia de TiO₂, seguida por su espectro de absorción en espectroscopia UV.

En la figura 3.27 se presentan los gráficos correspondientes al desempeño fotocatalítico de cada uno de los materiales probados en la descomposición de la DNA. El orden de actividad observado fue FrA50 = P25 > rHP50 después de 200 min de reacción alcanzando las muestras FrA50 y P25 un 95 % de conversión de la DNA.

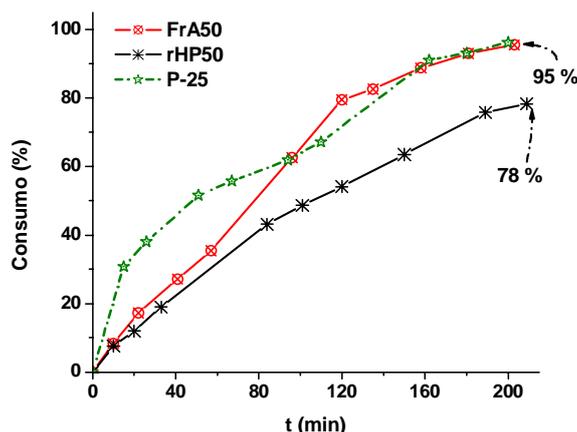


Figura 3.27. Desempeño fotocatalítico de los materiales FrA50, rHP50 y P25 en la descomposición de DNA.

Es notorio que pese al área específica superior que los materiales preparados presentaron en comparación con la P25, su desempeño en la reacción fotocatalítica fue, en el mejor de los casos, tan bueno como el de la referencia. Por otra parte, la diferencia en el desempeño de las muestras sintetizadas, FrA50 > rHP50, está en buen acuerdo con la tendencia en el diámetro de poro y evidencia la importancia que los fenómenos difusivos adquieren conforme el diámetro de poro es menor.

Por otra parte, se sabe que la descomposición de diversas moléculas orgánicas por la vía fotocatalítica, se realiza por ataques sucesivos con radicales $\text{OH}\cdot$ provenientes, principalmente, de grupos OH presentes en la superficie del fotocatalizador [92,93]. En vista de ello se procedió a la identificación de los grupos OH de la superficie de los materiales probados en la reacción, por la técnica DRIFT bajo el protocolo descrito en la sección 2.2.5.1.

La figura 3.28 presenta los espectros DRIFT correspondientes a los materiales después de tratamiento en He a 300 °C. Es importante mencionar que todos los espectros iniciales (antes de someter la muestra a flujo de He a 300 °C), incluido el correspondiente a la P25, evidenciaron CO₂ adsorbido. Dichos espectros se presentan en la figura 3.29, en el intervalo de número de onda de 2600 a 2000 cm⁻¹, acompañados por un acercamiento en la misma zona para los espectros de la figura 3.28.

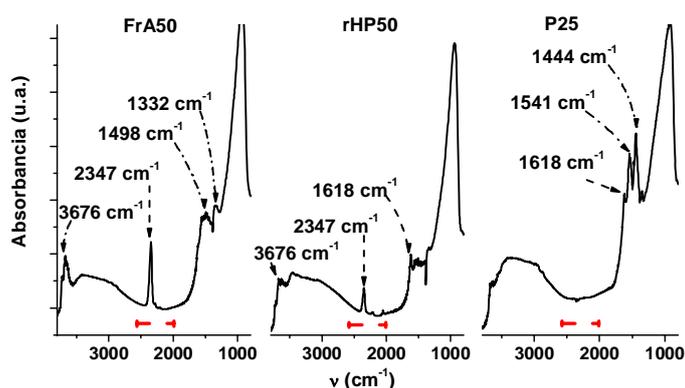


Figura 3.28. Espectros DRIFT en el intervalo de número de onda de 3800 a 800 cm⁻¹, correspondientes a los materiales FrA50, rH50 y P25.

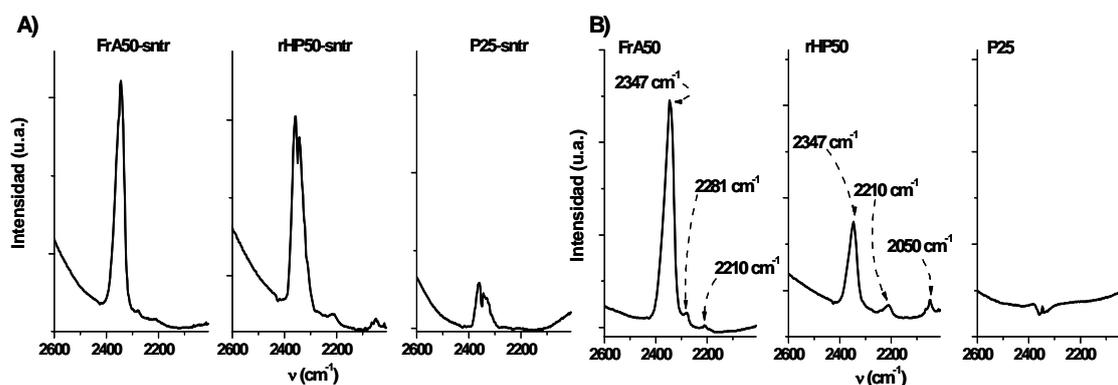


Figura 3.29. Espectros DRIFT en el intervalo de número de onda de 2600 a 2000 cm⁻¹, A) Antes del tratamiento y B), Después de tratamiento de limpieza de la superficie (flujo de He a 300 °C).

Estos espectros evidencian diferencias importantes en la superficie de los materiales preparados y la muestra testigo P25. En primer lugar, para la región

correspondiente a grupos OH en el intervalo de 3710 a 3550 cm^{-1} se aprecia una señal más intensa en el espectro de la P25, mientras que en los materiales sintetizados es notoria la banda que aparece en 3676 cm^{-1} (asociada a grupos OH con carácter de ácidos de Brönsted). En segundo lugar, únicamente en los materiales sintetizados, aparecen bandas asociadas a CO_2 adsorbido linealmente en caras regulares de los cristales de TiO_2 (2347 cm^{-1}). En tercer lugar, únicamente en el caso de la muestra rHP50, se aprecian bandas asociadas a CO adsorbido en sitios asociados a bordes, esquinas y escalones de cristal (2210 cm^{-1}), así como también bandas asociadas con CO adsorbido linealmente (2050 cm^{-1}). Por último, dentro de la zona de los carbonatos (1300 – 1618 cm^{-1}) se distinguen bandas más intensas en la superficie de la P25 [94,95].

Conviene puntualizar que el tratamiento previo al experimento IR consistió en la eliminación de moléculas, adsorbidas de la atmósfera, por arrastre en flujo de He a 300 °C y la caracterización se realizó a temperatura ambiente sin interrumpir el flujo de He. De esta manera, las bandas observadas y asociadas a CO_2 corresponden a moléculas de CO_2 captadas del medio ambiente que permanecieron adsorbidas aún después del tratamiento al que fue sometida la muestra. Esto es indicativo de una elevada proporción de sitios básicos de Lewis (dado que es en estos sitios donde el CO_2 suele adsorberse) y de una fuerte interacción entre el adsorbato y el adsorbente. Por su parte la presencia de CO en la muestra rHP50 puede ser el resultado de la reducción de moléculas de CO_2 propiciada por la cercanía entre sitios ácidos y básicos de Lewis [94].

Cabe mencionar que en sistemas fotocatalíticos acuosos utilizando TiO_2 se ha observado que los radicales $\text{OH}\cdot$ pueden ser generados, también, en sitios básicos de Lewis [93]. La contribución a la reacción, por parte de los radicales $\text{OH}\cdot$ generados en estos sitios puede llegar a ser tan importante como la de los $\text{OH}\cdot$ provenientes de la superficie del material bajo las condiciones adecuadas. Como lo evidenciaron los resultados de IR en esta tesis, estos sitios están presentes tanto en la superficie de la P25 como en la superficie de los materiales sintetizados. Sin embargo, en el caso de los materiales sintetizados

parecería que éstos se encuentren bloqueados por moléculas de CO_2 fuertemente adsorbidas en las condiciones de reacción. Cabe esperar entonces que en la reacción reportada en la figura 3.27 para la P25, exista alguna contribución de radicales $\text{OH}\cdot$ generados por sitios básicos de Lewis desde etapas tempranas en la reacción, mientras que en las muestras sintetizadas dicho mecanismo se active tardíamente.

De esta manera, el desempeño fotocatalítico de los materiales sintetizados hace patente la importancia de un diámetro de poro grande para evitar problemas de difusión del reactivo que limiten la accesibilidad a la superficie interna del material poroso. En este sentido la síntesis de TiO_2 con la plantilla F produjo un diámetro de poro mayor en comparación con el obtenido con la plantilla HA. Por otra parte, es manifiesta la necesidad de tener una superficie más rica en grupos OH y/o, en su defecto, sitios básicos de Lewis accesibles desde el inicio de la reacción.

CONCLUSIONES

El objetivo de la tesis se cumplió aportando información relevante al campo de la síntesis de materiales mesoporosos. De la variedad de parámetros de síntesis estudiados, se observó que el tensoactivo y el pH del medio fueron los más importantes, de manera que esta sección se estructura de acuerdo a los efectos que dichos parámetros tuvieron en las propiedades texturales de los materiales sintetizados. La parte final agrupa los resultados relacionados con el comportamiento fotocatalítico de los mismos.

1) Efectos inducidos por el tensoactivo

Los efectos inducidos por el tensoactivo pueden ser agrupados en dos áreas: a) el relacionado con el tamaño molecular, que permite explicar el diámetro de poro mayor en los materiales obtenidos con F-127, y b) el relacionado con las formas de interacción establecidas entre la fase orgánica y la fase inorgánica (O-I). Sobre este último punto se puede concluir que, en general, el comportamiento textural de los materiales consigue explicarse satisfactoriamente tomando en cuenta la interacción entre la fase orgánica y la fase inorgánica (O-I) que se origina como consecuencia de la polaridad de las moléculas del tensoactivo. La polaridad menor de los grupos éter presentes en las moléculas de F-127 en comparación con la polaridad correspondiente a los grupos amino de la HA, da lugar a una interacción (O-I) menor que permite una eliminación más suave de la plantilla lo que lleva a una preservación de la estructura porosa y a la obtención de una mayor área específica. Por otra parte, con la plantilla HA se obtuvieron mejores resultados en relación a la obtención de una estructura porosa ordenada a corto alcance en los materiales secos, la cual, sin embargo, no fue posible preservar cuando el TiO_2 se calcina a alta temperatura para la eliminación completa de la plantilla.

2) Efectos inducidos por la acidez del medio de síntesis

La síntesis en medio ácido promovió mayor área específica con un diámetro de poro más homogéneo. Se observó con ambos tensoactivos la aparición de la

fase cristalina anatasa a menor temperatura en comparación con las muestras sintetizadas en medio neutro y en el caso de la síntesis con F-127 se observó además la transición anatasa-rutilo. Por otra parte en el caso de la síntesis con HA, se observó la aparición de una mesoestructura a largo alcance bien definida aunque no estable a temperaturas de calcinación elevadas.

El origen de esta diferencia en comportamiento dependiendo del pH del medio de síntesis se relaciona con la rapidez con la que ocurren los procesos de hidrólisis y condensación. En medio neutro la condensación ocurre rápidamente, dando lugar a una hidrólisis incompleta del precursor y a la oclusión de moléculas de tensoactivo en la fase inorgánica. Por el contrario, en medio ácido se estabiliza una solución coloidal que permite la completa hidrólisis del precursor y la formación de complejos octahédricos de Ti que paulatinamente se depositan sobre la plantilla. Adicionalmente la síntesis en medio ácido permitió explorar el efecto de la modalidad de secado dada la lentitud del proceso de condensación de la fase inorgánica. La modalidad de secado incidió de manera importante en las propiedades texturales de los materiales. El método de secado en presencia de una atmósfera saturada con vapor de agua favoreció distribuciones de poro más cerradas y homogéneas en todos los materiales calcinados a 500 °C y, en particular, una mesoestructura a largo alcance en los materiales sintetizados con plantilla HA. Asimismo para esta misma síntesis (HA) este método de secado promovió cristales más pequeños que el secado a condiciones ambiente. Por otra parte, los tratamientos de consolidación de la fase inorgánica y de eliminación parcial de la plantilla por vía química mejoraron las propiedades texturales. El tratamiento de consolidación favoreció un área específica considerable, distribución de poro más cerrada (efecto más acentuado en materiales secados a condiciones ambiente) y propició la aparición de la fase cristalina anatasa a menor temperatura. La eliminación parcial de la plantilla contribuyó a la mejora de dichas propiedades y a la formación de una estructura cristalina desde temperatura ambiente (en algunos casos). Por otra parte, un efecto colateral de estos tratamientos fue la fragmentación de la mesoestructura en microdominios ordenados.

3) Desempeño fotocatalítico

Se observó una importante disminución del valor de E_g en materiales sintetizados en medio ácido (con respecto de aquellos preparados en medio neutro), de modo que este parámetro parece ser el más importante en lo que se refiere a esta propiedad.

Las propiedades fotocatalíticas de los materiales fueron probadas en la reacción de descomposición de la dinitroanilina. Los resultados evidenciaron una clara influencia del diámetro de poro en el comportamiento de los materiales ya que a menor diámetro de poro los efectos de difusión adquieren mayor importancia limitando la tasa de descomposición del sustrato. Por otra parte, se observó que la presencia de grupos OH de superficie interviene favorablemente en la actividad del fotocatalizador. Asimismo el estado de la superficie previo a la reacción, mostró tener consecuencias importantes en el avance de la reacción fotocatalítica. La adsorción fuerte de moléculas de CO_2 provenientes del medio ambiente sobre sitios potencialmente activos tiene como consecuencia el retraso de la activación de mecanismos alternos para la descomposición de la DNA.

APENDICES

Apéndice A.

Isotermas de adsorción-desorción y propiedades texturales.

La isoterma de adsorción-desorción de un material depende del calor de adsorción del adsorbato (la molécula zonda) en el adsorbente (el material analizado) y este calor es, a su vez, una función de la capa en que el adsorbato se adsorbe (monocapa o multicapas). Por ello, las isotermas de adsorción-desorción presentan distintas formas para un adsorbato dado en distintos adsorbentes. Lo que significa que son altamente dependientes de la naturaleza del adsorbente. Si bien esto es cierto, existen diversas clasificaciones que agrupan a las isotermas de acuerdo con rasgos comunes, una de las más aceptadas es la clasificación Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) que propone 5 tipos generales de isotermas [65,66,96], a las cuales la IUPAC, recientemente, incorporó un sexto grupo (figura A-1). A continuación se hace un resumen de los 3 tipos de isotermas más comunes.

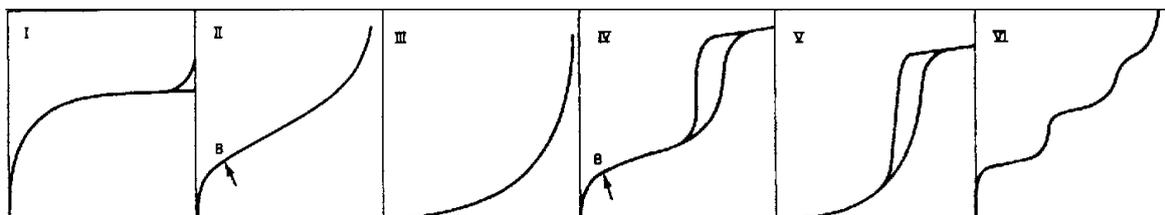


Figura A-1. Clasificación BDDT-IUPAC de las isotermas de adsorción-desorción existentes.

Tipo I, sólidos microporosos. Este tipo de isoterma es característico de materiales microporosos y su forma se debe a que la adsorción se realiza desde presiones relativas muy bajas por la fuerte interacción entre las paredes del poro y el adsorbato. El llenado completo de los poros a menudo requiere presiones relativas ligeramente más altas y es favorecido por la interacción entre las moléculas adsorbidas sin que exista una clara distinción entre la formación de una monocapa y el resto del proceso de adsorción. Ejemplos típicos de sólidos microporosos son los carbones activados y las zeolitas.

Tipo II, sólidos macroporosos o no porosos. Su forma se debe a que a baja presión relativa, el proceso de adsorción se dirige principalmente a la formación de la monocapa. En contraste, un proceso de formación de multicapas se extiende desde presión relativa intermedia hasta la condensación capilar, dando como resultado el continuo incremento de la curva de adsorción hasta llegar a una zona de crecimiento acelerado, donde el proceso de adsorción se lleva a cabo en la superficie externa.

Tipo IV, sólidos mesoporosos. En este tipo de materiales, el proceso de adsorción a baja presión relativa es muy similar al que se observa en sólidos macroporosos hasta completarse la monocapa. De mediana a alta presión relativa, el fenómeno de adsorción conduce a la formación de multicapas hasta la condensación capilar. Esto último se observa como un incremento abrupto en el volumen adsorbido en la gráfica de adsorción, que culmina, a su vez, en una acentuada disminución de la pendiente de la curva de adsorción, cosa que indica el llenado de los poros y la adsorción del adsorbato en la superficie externa del catalizador.

Una isoterma de adsorción-desorción consta de dos etapas principales, la primera es la etapa de adsorción (ida) y la segunda es la etapa de desorción (vuelta). Un rasgo apreciable en las isotermas de la figura A-1, son los anillos que presentan algunos de los gráficos. Estos son llamados anillos de histéresis, ciclos de histéresis o simplemente histéresis y están limitados por la curva de adsorción en la parte inferior y por la curva de desorción en la parte superior. Su presencia se debe a que, en varios casos, los procesos de adsorción y de desorción no son exactamente iguales y, en general, la evaporación del adsorbato dentro de los poros se retrasa con respecto a la condensación capilar. Esto es, que la evaporación del adsorbato se observa a menor presión relativa que la correspondiente a la condensación capilar. Este es un hecho afortunado ya que la morfología de la histéresis está estrechamente ligada con la geometría de los poros. De esta manera, de Boer ha distinguido cinco clases fundamentales de ciclos de histéresis y la IUPAC, por su parte, ha aceptado cuatro clases de ciclos de histéresis [66,96]. En la figura A-2 se ilustran los cuatro tipos de histéresis aceptados por la IUPAC (además, los más comunes),

las respectivas descripciones se dan a continuación, así como sus equivalencias con la clasificación de de Boer.

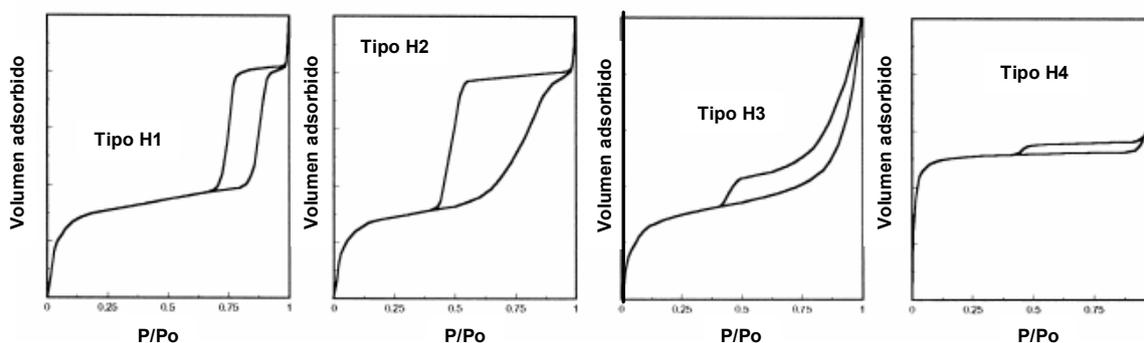


Figura A-2. Las cuatro clase de ciclos de histéresis aceptadas por la IUPAC.

Las claves asignadas por la IUPAC a los distintos tipos de histéresis consisten de dos caracteres, el primero es una **H** de histéresis y el segundo un dígito del 1 al 4. Por otra parte las claves asignadas por de Boer son letras capitales del alfabeto que van desde la A a la G.

Tipo H1 o A. Se caracteriza por tener ramas de adsorción y desorción con pendiente muy acentuada a presiones relativas intermedias. Corresponden a materiales porosos cuyos capilares presentan forma cilíndrica uniforme abierta por ambos extremos. Las bocas de los poros pueden ser de diámetro menor al del cuerpo.

Tipo H2 o E. Se caracteriza por tener ramas de adsorción-desorción con pendientes muy acentuadas, la de desorción más acentuada que la de adsorción. Los materiales que la presentan regularmente tienen poros de forma y tamaño desigual. Asimismo, los poros pueden tener obstáculos internos, o bien, presentar cuerpos de anchura variable con cuellos estrechos (forma de tintero).

Tipo H3 o F. Este tipo de histéresis se presenta en materiales que consisten de aglomerados de partículas formando poros en forma de grutas o hendiduras de diversa morfología y tamaño.

Tipo H4 (sin análogo en la clasificación de Boer). Asociado a poros estrechos en forma de hendidura o espacios Inter-laminares uniformes (muy comunes en carbones). Lo que está en buen acuerdo con la forma de la isoterma (tipo I de la clasificación BDDT).

Apéndice B

Reflectancia Difusa y teoría de Kubelka-Munk

El fenómeno óptico conocido como reflectancia difusa (**DR**) es comúnmente utilizado en las espectroscopias UV-Visible, IR-cercano, medio y lejano, para obtener información molecular de muestras con un mínimo de preparación. Dos tipos de reflexión pueden ocurrir; la reflexión regular o especular, comúnmente asociada con la reflexión en superficies lisas y lustrosas del tipo de un espejo, y la reflexión difusa asociada con la reflexión en superficies rugosas y opacas del tipo de polvos. En **DR** comúnmente se busca aminorar la contribución de la reflexión especular debido a que suele introducir artefactos que dificultan la interpretación del espectro, sobre todo cuando las mediciones realizadas son de carácter cuantitativo [71].

Un espectro de absorción se obtiene por la recolección y análisis de la radiación electromagnética reflejada en la superficie de la muestra como una función de la longitud de onda λ (o de la frecuencia ν). Los fenómenos ópticos involucrados en **DR** son varios y bastante complejos. Sin embargo, la teoría de uso más extendido para el tratamiento de la información obtenida por **DR** únicamente considera a la parte de la radiación incidente que, después de pasar por múltiples refracciones y difracciones a través de las partículas de muestra, es reflejada (o regresada) al exterior (reflexión de Kubelka-Munk) y recibida en el detector como reflexión difusa [71,72]. Debido a las simplificaciones inherentes a esta teoría las siguientes condiciones deben ser cumplidas [73].

- ❖ La superficie de la muestra debe ser plana
- ❖ No deben haber pérdidas por los bordes de la muestra
- ❖ El tamaño de grano de la muestra debe ser muy pequeño en comparación con el espesor de la misma.
- ❖ La luz utilizada debe ser homogénea y difusa.
- ❖ La muestra debe ser opaca y debe tener un espesor constante.
- ❖ La superficie de la muestra no debe exhibir reflexión especular.

Teniendo presente estas condiciones, la aplicación de la teoría de Kubelka-Munk suele dar excelentes resultados, e incluso, puede ser vista como una ley análoga a la ley de Beer en espectroscopia de transmisión. La diferencia entre ambas es que la ley Beer tiene un sustento teórico rigurosamente probado basado en los fundamentos de la espectroscopia, mientras que la teoría de Kubelka-Munk es únicamente un modelo empírico de la reflectancia difusa que funciona bien con las precauciones adecuadas. De esta manera, en **DR**, el espectro de absorción está descrito por la función de Kubelka Munk:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (\mathbf{B-1})$$

en la que:

- K** es el coeficiente de absorción, una función de la frecuencia ν
- S** es el coeficiente de dispersión
- R_∞** es la reflectividad de una muestra de espesor infinito, medida como una función de ν .

En analogía con la espectroscopia de transmisión se define la remitanancia de una muestra que refleja difusamente, como la razón de intensidades del haz reflejado respecto del haz incidente:

$$R_{\infty} = \frac{J}{I_0} \quad (\mathbf{B-2})$$

en la que:

- R** representa a la remitanancia absoluta
- J** es la intensidad de la radiación reflejada
- I_o** la intensidad del haz incidente

El subíndice ∞ indica que la muestra tiene un espesor infinito, en otras palabras, ninguna fracción del haz incidente atraviesa la muestra. Generalmente esto se cumple cuando el espesor de la muestra es aproximadamente 5 mm o más. Debido a que es impráctico medir R_{∞} , comúnmente la cantidad medida es la remitanancia relativa, R'_{∞} :

$$R'_{\infty} = \frac{R_{\infty \text{muestra}}}{R_{\infty \text{standard}}} \quad (\text{B-3})$$

En términos de la remitanancia relativa se puede definir una absorbancia aparente **A**:

$$A = \text{Log} \left[\frac{1}{R'_{\infty}} \right] \quad (\text{B-4})$$

Que, a pesar de semejarse a la absorbancia definida en espectroscopia de transmisión, no implica que la ley de Beer se cumpla para estos sistemas. De hecho, una función derivada de la **ec. 2.5** por Kubelka y Munk, que relaciona a la concentración del analito con la reflexión difusa es la siguiente:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} = \frac{2.303 \cdot \epsilon \cdot C}{S} \quad (\text{B-5})$$

En la que ϵ es la absortividad de la muestra y **C** la concentración del analito. **K** y **S** tienen el mismo significado que en **(B-1)**.

Apéndice C

Coefficiente de absorción lumínica y energía de banda prohibida en un semiconductor.

En el proceso de absorción de un haz luminoso por un material semiconductor, un fotón de energía definida mínima excita un electrón de un estado menor de la banda de valencia (**BV**) a uno de mayor energía de la banda de conducción (**BC**). Si en la absorción del fotón por los átomos del material semiconductor, solo se requiere de la energía $h\nu$ del fotón para enviar un electrón de la **BV** a la **BC** (en un gráfico de absorción lumínica vs λ , esta absorción se manifiesta por un incremento rápido de la absorción llamado “borde de absorción”), se dice que el material es de E_g directa. Si para que se envíe un electrón de la **BV** a la **BC** se requiere de energía adicional mediante la presencia de un fonón de momento \mathbf{p} , se dice que el material tiene una E_g indirecta [77]. La estimación de la energía de la banda prohibida a partir del borde de absorción está sujeta al tipo transiciones presentes en los materiales.

Para transiciones directas el coeficiente de absorción (α) puede ser calculado con la siguiente expresión:

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{C-1})$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón absorbido, E_g es el ancho de la banda prohibida del material y A^* está dado por:

$$A^* = \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{nh^2 c m_e^*} \quad (\text{C-2})$$

donde m_h^* y m_e^* son las masas efectivas del hueco y del electrón, respectivamente, q es la carga elemental del electrón, n es el índice de refracción, c es la velocidad de la luz en el vacío y h es la constante de Planck. Por ejemplo, para un índice de refracción $n = 4$ y a sumiendo que las masas

efectivas del electrón y el hueco son iguales que las de los electrones libres, se obtiene:

$$\alpha(h\nu) \cong 2 \times 10^4 (h\nu - E_g)^{1/2} [\text{cm}^{-1}] \quad (\text{C-3})$$

con $h\nu$ y E_g expresadas en eV.

Si en la muestra actúan varios mecanismos de absorción y estos no dependen uno de otro, el coeficiente de absorción toma la forma siguiente [77]:

$$\alpha(\lambda) = \sum_i \alpha_i(\lambda) \quad (\text{C-4})$$

Para transiciones indirectas, el coeficiente de absorción (α_a) está dado por:

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^2}{\exp\left(\frac{E_p}{kT}\right) - 1} \quad (\text{C-5})$$

para $h\nu > E_g - E_p$, donde E_p es la energía del fonón que participa en la transición, k es la constante de Boltzman y T es la temperatura absoluta.

La probabilidad de emisión de fonones es proporcional al número de fonones absorbidos, $N_p + 1$, por lo que el coeficiente de absorción para una transición con absorción de fonones es:

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)} \quad (\text{C-6})$$

para $h\nu > E_g + E_p$.

Como ambas transiciones fonónicas (emisión-absorción) son posibles cuando $h\nu > E_g + E_p$, el coeficiente de absorción se expresa:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) + \alpha_e(h\nu) \quad (\text{C-7})$$

para $h\nu > E_g + E_p$.

Experimentalmente se mide la absorbancia $A(h\nu)$ o la transmitancia $T(h\nu)$, mismas que guardan una estrecha relación con el coeficiente de absorción. En el primer caso la relación se expresa:

$$\alpha(h\nu) = \frac{\log(10)A(h\nu)}{x} \quad (\text{C-8})$$

donde x es la distancia que el haz recorre antes de llegar al detector. Para transiciones directas e indirectas el valor de la energía de banda prohibida puede calcularse de la intersección con el eje x (**figura 2.5**), de la recta que resulta de graficar $(\alpha h\nu)^2$ vs la energía $h\nu$ o bien $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs la energía $h\nu$, respectivamente.

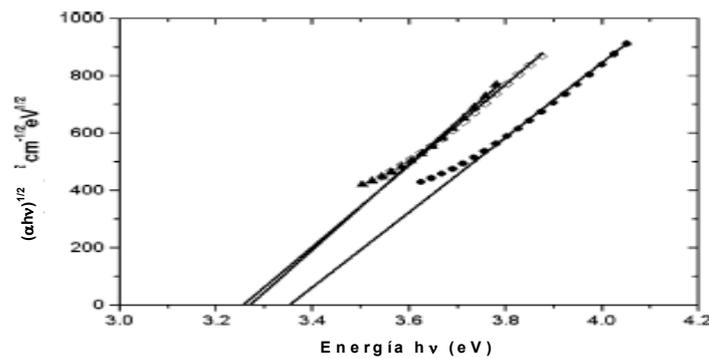


Figura C-1. Estimación de la E_g de dos muestras por extrapolación lineal de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$.

BIBLIOGRAFÍA

1. Z. Tang, J. Zhang, Z. Cheng, Z. Zhang, *Synthesis of nanosized rutile TiO₂ powder at low temperature*, Mater. Chem. Phys. 77, 2002, 314.
2. M. Gopal, W.J.M. Chan, L.C. de Jonghe, *Room temperature synthesis of crystalline metal oxides*, J. Mater. Sc. 32, 1997, 6001.
3. E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. Mcmurdie, *Phase diagrams for ceramists*, American Ceramic Soc. 1964.
4. P.Y. Simons, F. Dachill, *The structure of TiO₂ II, a high-pressure phase of TiO₂*. Acta Cryst. 23, 1967, 334.
5. M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux, *New hollandite oxides: TiO₂(H) and K_{0.06}TiO₂*, J. Solid State Chem. 81, 1989, 78.
6. O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*. Prog. Solid State Chem. 32, 2004, 33.
7. U. Diebold, *The surface science of titanium dioxide*. Surf. Sc. Rep. 48, 2003, 53.
8. S.R. Kumar, C.S. Asha, K. Vasudevan, R. Suja, P. Mukundan, K. G.K. Warriar, *Phase transformation in sol-gel titania containing silica*, Mater. Lett. 38, 1999, 161.
9. A.L. Linsebigler, G.Q. Lu, J.T. Yates, *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*. Chem. Rev. 95, 1995, 735.
10. M. Stir, T. Traykova, R. Nicula, E. Burkel, C. Baethz, M. Knapp, *In situ high-pressure and high-temperature diffraction experiments on pure and Ag-doped TiO₂ nanopowders*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 199, 2003, 59.
11. Z. Zhang, S.P. Jeng, V.E. Henrich, *Cation-ligand hybridization for stoichiometric and reduced TiO₂ (110) surfaces determined by resonant photoemission*, Phys. Rev. B. 43, 1991, 12004.
12. S. Munnix, M. Schmeits, *Electronic structure of ideal TiO₂(110), TiO₂(001), and TiO₂(100) surfaces*, Phys. Rev. B. 30, 1984, 2202.
13. R. Heise, R. Courths, S. Witzel, *Valence band densities-of-states of TiO₂(110) from resonant photoemission and photoelectron diffraction*, Solid State Commun. 84, 1992, 599.
14. U. Diebold, H.S. Tao, N.D. Shinn, T.E. Madey, *Electronic structure of ultrathin Fe films on TiO₂(110) studied with soft-x-ray photoelectron spectroscopy and resonant photoemission*, Phys. Rev. B. 50, 1994, 14474.
15. D.R. Worrall, S.L. Williams, A. Eremenko, N. Smirnova, O. Yakimenko, G. Starukh, *Laser flash photolysis study of electron transfer processes of adsorbed anthracene on titania-silica surfaces*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 230, 2004, 45.
16. A. Özkan, M.H. Özkan, R. Gürkan, M. Akçay, M. Sökmen, *Photocatalytic degradation of a textile azo dye, Sirius Gelb GC on TiO₂ or Ag-TiO₂ particles in the absence and presence of UV irradiation: the effects of some inorganic anions on the photocatalysis*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 163, 2004, 29.
17. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*, Chem. Rev. 95, 1995, 69.

18. J.C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, L. Zhang, *Effects of F-Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders*, Chem. Mater. 14, 2002, 3808.
19. J. Ovenstone, *Preparation of novel titania photocatalysts with high activity*, J. Mater. Sci. 36, 2001, 1325.
20. J.C. Yu, J. Yu, W. Hoa, L. Zhanga, *Preparation of highly photocatalytic active nano-sized TiO₂ particles via ultrasonic irradiation*. Chem. Comun. 2001, 1942.
21. J. Yu, J.C. Yu, W. Hoa, Z. Jiang. *Effects of calcination temperature on the photocatalytic activity and photo-induced super-hydrophilicity of mesoporous TiO₂ thin films*. New J. Chem. 26, 2002, 607.
22. A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *Titanium dioxide photocatalysis*. J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 1, 2001, 1.
23. J. Yu, J.C. Yu, M.K.P. Leung, W. Ho, B. Cheng, X. Zhao, J. Zhao, *Effects of acidic and basic hydrolysis catalysts on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous titania*. J. Catal. 217, 2003, 69.
24. C.T. Campbell, *Waltzing with O₂*, Surf. Sc. 299, 2003, 357.
25. H. Over, Y.D. Kim, A.P. Seitsonen, S. Wendt, E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga, A. Morgante, G. Ertl, *Atomic-Scale Structure and Catalytic Reactivity of the RuO₂(110) Surface*, Science, 287, 2000, 1474.
26. C.C. Tsai, H. Teng, *Regulation of the Physical Characteristics of Titania Nanotube Aggregates Synthesized from Hydrothermal Treatment*, Chem. Mater. 16, 2004, 4352.
27. R.A. Caruso, M. Antonietti, M. Giersig, H.P. Hentze, J. Jia, *Modification of TiO₂ Network Structures Using a Polymer Gel Coating Technique*, Chem. Mater. 13, 2001, 1114.
28. Y.H. Zhang, A. Reller, *Investigation of mesoporous and microporous nanocrystalline silicon-doped titania*, Mater. Lett. 57, 2003, 4108.
29. T.Z. Ren, Z.Y. Yuan, B.L. Su, *Surfactant-assisted preparation of hollow microspheres of mesoporous TiO₂*, Chem. Phys. Lett. 374, 2003, 170.
30. A. Corma, A. Martínez, S. Pergher, S. Peratello, C. Perego, G. Bellusi, *Hydrocracking-hydroisomerization of n-decane on amorphous silica-alumina with uniform pore diameter*, Appl. Catal. A. 152, 1997, 107.
31. A. Corma, *From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis*, Chem. Rev. 97, 1997, 2373.
32. F. Pedraza, A. Vasquez, *Obtention of TiO₂ rutile at room temperature through direct oxidation of TiCl₃*, J. Phys. Chem. Solids. 60, 1999, 445.
33. S. Yin, Y. Fujishiro, J. Wu, M. Aki, T. Sato, *Synthesis and photocatalytic properties of fibrous titania by solvothermal reactions*, J. Mater. Proc. Tech. 137, 2003, 45.
34. M. Kang, *Synthesis of Fe/TiO₂ photocatalyst with nanometer size by solvothermal method and the effect of H₂O addition on structural stability and photodecomposition of methanol*, J. Mol. Catal. A: Chem. 197, 2003, 173.
35. C.S. Kim, B.K. Moon, J.H. Park, S.M. Son, *Synthesis of nanocrystalline TiO₂ in toluene by a solvothermal route*, J. Cryst. Growth. 254, 2003, 405.
36. C. Tsai, H. Teng, *Regulation of the Physical Characteristics of Titania Nanotube Aggregates Synthesized from Hydrothermal Treatment*, Chem. Mater. 16, 2004, 4352.

37. D.C. Bradley, *Metal Alkoxides as Precursors for Electronic and Ceramic Materials* Chem. Rev. 89, 1989, 1317.
38. A.C. Pierre, *Sol-gel Processing of ceramic Powders*, American Ceramic Society Bulletin. 70, 1991, 1281.
39. L.L. Hench, J.K. West, *The Sol-Gel Process*, Chem. Rev. 90, 1990, 33.
40. R. Camprostrini, M. Ischia, L. Palmisano, *Pyrolysis Study of Sol-gel Derived TiO₂ Powders, Part I. TiO₂-anatase prepared by reacting titanium(IV) isopropoxide with formic acid*, J. Therm. Anal. Cal. 71, 2003, 997.
41. R. Camprostrini, M. Ischia, L. Palmisano, *Pyrolysis Study of Sol-gel Derived TiO₂ Powders, Part II. TiO₂-anatase prepared by reacting titanium(IV) isopropoxide with oxalic acid*, J. Therm. Anal. Cal. 71, 2003, 1011.
42. C. Legrand-Buscema, C. Malibert, S. Bach. *Elaboration and characterization of thin films of TiO₂ prepared by sol-gel process*, Thin Solid Films 418, 2002, 79.
43. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism*, J. S. Nature, 359, 1992, 710.
44. J.S. Beck, J.C. VartUli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C. T-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenkert, *A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates*, J. Am. Chem. Soc. 114, 1992, 10834.
45. J. de A. G.A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chemical Strategies to Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures*, Chem. Rev. 102, 2002, 4093.
46. Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schuth, G.D. Stucky, *Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays*, Chem. Mater. 6, 1994, 1176.
47. A. Firouzi, F. Atef, A.G. Oertli, G.D. Stucky, B.F. Chmelka, *Alkaline Lyotropic Silicate-Surfactant Liquid Crystals*, J. Am. Chem. Soc. 119, 1997, 3596.
48. C.J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy*, Adv. Mater. 11, 1999, 579.
49. Y. Lu, R. Ganguli, C.A. Drewien, M.T. Anderson, C.J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M.H. Huang, J.I. Zink, *Continuous Formation of Supported Cubic and Hexagonal Mesoporous Films by Sol-Gel Dip-Coating*, Nature, 389, 1997, 364.
50. P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, F.B. Chmelka, D.G. Stucky, *Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework*, Chem. Mater. 11, 1999, 2813.
51. E.L. Crepaldi, G.J. de A.A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, C. Sanchez, *Controlled Formation of Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films: From Mesostructured Hybrids to Mesoporous Nanoanatase TiO₂*, J. Am. Chem. Soc. 125, 2003, 9770.
52. K. Cassiers, T. Linssen, M. Mathieu, Y.Q. Bai, H.Y. Zhu, P. Cool, E.F. Vansant, *Surfactant-Directed Synthesis of Mesoporous Titania with Nanocrystalline Anatase Walls and Remarkable Thermal Stability*, J. Phys. Chem. B. 108, 2004, 3713.
53. D. Grosso, G.J. de A.A. Soler-Illia, F. Babonneau, C. Sanchez, P-A. Albouy, A. Brunet-Bruneau, A.R. Balkenende, *Highly Organized Mesoporous Titania Thin*

- Films Showing Mono-Oriented 2D Hexagonal Channels*, Adv. Mater. 13, 2001, 1085.
54. P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks*, Nature, 396, 1998, 152.
 55. I.W. Hamley, *Nanostructure fabrication using block copolymers*, Nanotechnology 14, 2003, R39.
 56. J.C. Yu, X. Wang, X. Fu, *Pore-Wall Chemistry and Photocatalytic Activity of Mesoporous Titania Molecular Sieve Films*, Chem. Mater. 16, 2004, 1523.
 57. S.A. Bagshaw, F. DiRenzo, F. Fajula, *Preparation of metal-incorporated MSU mesoporous silica molecular sieves. Ti incorporation via a totally non-ionic route*, Chem. Commun. 1996, 2209.
 58. D.M. Antonelli, J.Y. Ying, *Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO₂ by a Modified Sol-Gel Method*, Angew. Chem. 107, 1995, 2202.
 59. M. Thieme, F. Schüth, *Preparation of a mesoporous high surface area titanium oxo-phosphate via a non-ionic surfactant route*, Micropor. Mesopor. Mater. 27, 1999, 193.
 60. D.M. Antonelli, *Synthesis of phosphorus-free mesoporous titania via templating with amine surfactants*, Micropor. Mesopor. Mater. 30, 1999, 315.
 61. V. Rives, *Characterisation by thermal techniques*, Catal. Today. 56, 2000, 357.
 62. H.H. Willard, L.L. Merritt, *Métodos Instrumentales de Análisis*. Editorial Iberoamérica, 1991, 106.
 63. P.A. Webb, C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Micromeritics Instruments. USA 1997.
 64. M.L. Occelli, S. Biz, A. Auroux, G.J. Ray, *Effects of the nature of the aluminum source on the acidic properties of some mesostructured materials*, Micropor. Mesopor. Mater. 26, 1998, 193.
 65. J.M. Thomas, W.J. Thomas *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH.
 66. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tazzola, B. Venturelli, *Surface area and pore texture of catalysts*, Catal. Today. 41, 1998, 207.
 67. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7^o Edición, John Wiley & Sons, Inc. New York, EUA, Ch. 1996.
 68. H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, John Wiley & Sons, 1954, pag. 491.
 69. B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Weley, 1956, pag. 96.
 70. F.M. Mirabella, J.P. Blitz, *Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy*, Wiley-Interscience, 1998, capítulo 5.
 71. J.W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in catalysis, an introduction*, VCH, 1993.
 72. R. Molenaar, J.J. Bosch, J.R. Zijp, *Determination of Kubelka–Munk scattering and absorption coefficients by diffuse illumination*, App. Op. 38, 1999, 2068.
 73. J.A. Lercher, Ch. Grundling, G. Eder-Mirth, *Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules*, Catal. Today, 27, 1996, 353.
 74. J. Ryczkowski, *IR spectroscopy in catalysis*, Catal. Today 68, 2001, 263.
 75. J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, Cover Publications Inc., Nueva York, 1971, pag. 34-42, 94-95.

76. P.V. Pávlov, A.F. Jojlov, *Física del estado sólido*, Editorial Mir Moscú, 1985, traducción al español 1987.
77. F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schüth, *Calcination behavior of different surfactant-templated mesostructured silica materials*, *Micropor. Mesopor. Mater.* 65, 2003, 1.
78. G. Gallet, S. Carroccio, P. Rizzarelli, S. Karlsson, *Thermal degradation of poly(ethylene oxide – propylene oxide – ethylene oxide) triblock copolymer: comparative study by SEC/NMR, SEC/MALDI-TOF-MS and SPME/GC-MS*, *Polymer*, 43, 2002, 1081.
79. M.T.J. Keene, R.D.M. Gougeon, R. Denoyel, R.H. Harris, J. Rouquerol, P.L. Llewellyn, *Calcination of the MCM-41 mesophase: mechanism of surfactant thermal degradation and evolution of the porosity*, *J. Mater. Chem.* 9, 1999, 2843.
80. C. Wang, Q. Li, R-D. Wang, *Synthesis and characterization of mesoporous TiO₂ with anatase wall*, *Mater. Lett.* 58, 2004, 1424.
81. E. Traversa, M.L.Vona, S. Licocchia, *Sol-Gel Processed TiO₂-Based Nano-Sized Powders for Use in Thick-Film Gas Sensors for Atmospheric Pollutant Monitoring*, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 22, 2001, 167.
82. J. Yu, J.C. Yu, W. Ho, M.K.-P. Leung, B. Cheng, G. Zhang, X. Zhao, *Effects of alcohol content and calcination temperature on the textural properties of bimodally mesoporous titania*, *App. Catal. A: Gen.* 255, 2003, 309.
83. J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao, *Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method*, *Thin Solid Films*, 379, 2000, 7.
84. S. Ito, S. Inoue, H. Kawada, M. Hara, M. Iwasaki, H. Tada, *Low-Temperature Synthesis of Nanometer-Sized Crystalline TiO₂ Particles and Their Photoinduced Decomposition of Formic Acid*, *J. Colloid Interface Sci.* 216, 1999, 59.
85. A. Sayari, P. Liu, *Non-silica periodic mesostructured materials: recent progress*, *Micropor. Mater.* 12, 1997, 149.
86. P.C. Angelomé, J.A.A. S-I. Galo, *Ordered mesoporous hybrid thin films with double organic functionality and mixed oxide framework*, *J. Mater. Chem.* 15, 2005, 3903.
87. Y. Li, N.H. Lee, E.G. Lee, J.S. Song, S.-J. Kim, *The characterization and photocatalytic properties of mesoporous rutile TiO₂ powder synthesized through self-assembly of nano crystals*, *Chem. Phys. Lett.* 389, 2004, 124.
88. H. Yoshitake, T. Sugihara, T. Tatsumi, *Preparation of Wormhole-like Mesoporous TiO₂ with an Extremely Large Surface Area and Stabilization of Its Surface by Chemical Vapor Deposition*, *Chem. Mater.* 14, 2002, 1023.
89. T. Peng, A. Hasegawa, J. Qiu, K. Hirao, *Fabrication of Titania Tubules with High Surface Area and Well-Developed Mesostructural Walls by Surfactant-Mediated Templating Method*, *Chem. Mater.* 15, 2003, 2011.
90. D.R. Rolison, *Catalytic Nanoarchitectures—the Importance of Nothing and the Unimportance of Periodicity*, *Science*, 299, 2003, 1698.
91. X. Wang, J.C. Yu, C. Ho, Y. Hou, X. Fu, *Photocatalytic Activity of a Hierarchically Macro/Mesoporous Titania*, *Langmuir*, 21, 2005, 2552.
92. D.S. Bhaskhande, V.G. Pangarkar, A.A.C.M. Beenackers, *Photocatalytic degradation for environmental applications – a review*, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 2001, 102.
93. C.S. Turchi, D.F. Ollis, *Photocatalytic degradation of organic contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack*, *J. Catal.* 122, 1990, 178.

94. G. Martra, *Lewis acid and base sites at the surface of microcrystalline TiO₂ anatase: relationships between surface morphology and chemical behaviour*, App. Catal. A: General 200, 2000, 275.
95. A. Fujishima, T.N. Rao, *Recent advances in heterogeneous TiO₂ photocatalysis*, Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci. 109, 1987, 471.
96. J.M.M. Martínez, *Adsorción física de gases y vapores por carbones*, Universidad de Alicante, Espagrafic, 1990.