



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO**

**“ESTUDIO COMPARATIVO DE LA FOTOCATÁLISIS DE TRES DIFERENTES  
FASES ALOTRÓPICAS DE  $\text{TiO}_2$  (RUTILO, ANATASA Y BROOKITA)”**

**T E S I S:**

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**

**ING. LUIS ANTONIO GARCÍA CONTRERAS**

**TUTOR PRINCIPAL:**

**DR. JOSÉ OCOTLÁN FLORES FLORES  
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO**

**COMITÉ TUTOR:**

**DR. JUAN CARLOS DURÁN ÁLVAREZ  
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO**

**DRA. ELIZABETH CHAVIRA MARTÍNEZ  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**CIUDAD DE MÉXICO, FEBRERO DE 2017.**



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.

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), donde se desarrolló este trabajo.

Al Instituto Física – UNAM (IFUNAM), particularmente al Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas, a cargo del Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez y equipo de trabajo, por las facilidades otorgadas para realizar los experimentos de Difracción de Rayos X y refinamientos de las estructuras cristalinas necesarios en el desarrollo de esta investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por otorgarme el apoyo económico para la obtención del grado.

Al Dr. José Ocotlán Flores Flores, por su amistad, apoyo incondicional y la confianza brindada a lo largo de mi formación académica y profesional, sobre todo por aceptar dirigir este proyecto de investigación.

Al Dr. Juan Carlos Durán Álvarez, por su apoyo consejos y paciencia para la realización de este trabajo, así como el brindarme las facilidades para realizar las pruebas realizadas en fotocátalisis.

A la Dra. Elizabeth Chavira Martínez, por su experiencia y conocimientos para realizar mi proyecto.

Finalmente me gustaría agradecer a mis amigos y compañeros del Posgrado de Ciencia e Ingeniería de Materiales, por ser el apoyo humano y científico, para seguir y terminar este trabajo.

## DEDICATORIAS

*Le dedico este trabajo a mi amada familia, que es el pilar de mi vida y motor para mejorar día a día.*

JURADO ASIGNADO:

Dr. José Manuel Saniger Blesa

Dr. José Ocotlán Flores Flores

Dr. José Álvaro Chávez Carvayar

Dr. José Gonzalo González Reyes

Dr. José Reyes Gasga

LUGAR DE REALIZACIÓN DEL PROYECTO:

Departamento Tecnociencias – Grupo de Materiales y Nanotecnología,  
Laboratorios LUCE y LUNA, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico  
(CCADET), Ciudad Universitaria, UNAM.

Tutor Principal:

Dr. José Ocotlán Flores Flores

Sustentante:

Ing. Luis Antonio García Contreras

## Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización del dióxido de titanio en sus tres fases alotrópicas y su aplicación en fotocatalisis. Para la síntesis de cada una de las fases se utilizó como precursor butóxido de titanio, empleando la síntesis vía sol-gel y método hidrotermal. Los materiales sintetizados presentaron porcentajes de las fases mayoritarias brookita, anatasa y rutilo, el primer material presentó un ~74% de brookita, ~24% de rutilo y ~2% de anatasa, el segundo material ~94% de anatasa y 6% de rutilo, mientras que el tercero presentó un porcentaje predominando de la fase rutilo. Los tres materiales obtenidos fueron caracterizados mediante las técnicas de análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial simultáneo (TGA/DTA), difracción de rayos X (DRX), análisis Rietveld, espectroscopia Raman, espectroscopia infrarroja, microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia UV-Vis. Los materiales sintetizados, así como el material de referencia comercial Degussa P25 fueron empleados en estudios de fotocatalisis heterogénea degradando ibuprofeno como muestra blanco. Para estas pruebas de fotocatalisis se utilizó una lámpara UV Pen-Ray como fuente de radiación, se tomaron muestras en tiempos predeterminados hasta una completar 5 horas experimentación. El seguimiento de la degradación de este compuesto fue monitoreado por la variación de la banda principal de absorción usando la técnica de UV-Vis, así como la determinación de la mineralización en cada una de las pruebas. De los resultados obtenidos en las pruebas de fotodegradación del ibuprofeno con los materiales sintetizados comparados con el material comercial Degussa P25, el material constituido por ~74% de brookita, ~24% de rutilo y ~2% de anatasa, presentó mejores resultados en las pruebas realizadas de fotodegradación.

<b>ÍNDICE</b>	<b>Pág.</b>
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	
1.1 Antecedentes.....	3
1.2 Justificación .....	4
1.3 Planteamiento del problema .....	4
1.4 Hipótesis .....	4
1.5 Objetivos .....	5
<b>Capítulo 2. Marco Teórico</b>	
2.1. Fotocatálisis heterogénea.....	7
2.1.1 Fotocatalizadores .....	9
2.2 Dióxido de titanio.....	10
2.2.1 TiO <sub>2</sub> en fotocatálisis heterogénea.....	11
2.2.2 Procesos avanzados de oxidación.....	12
2.3 Contaminantes emergentes.....	14
2.3.1 Ibuprofeno.....	15
<b>Capítulo 3. Metodología Experimental</b>	
3.1. Reactivos.....	19
3.2 Síntesis de las fases, anatasa, rutilo y brookita.....	19
3.2.1 Síntesis de anatasa y rutilo.....	19
3.2.2 Síntesis de brookita.....	20
3.3 Técnicas de caracterización.....	21
3.3.1 Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (TGA/DTA simultáneo) .....	21
3.3.2. Difracción de rayos X (DRX).....	21
3.3.3 Análisis por método Rietveld.....	22
3.3.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	22
3.3.5 Espectroscopia Raman.....	22
3.3.6 Espectroscopia infrarroja (IR).....	22
3.3.7 Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa.....	22
3.4 Pruebas de fotodegradación.....	23
3.4.1 Arreglo experimental para las pruebas de fotodegradación.....	25
3.4.2 Determinación de la mineralización.....	26
3.4.3 Determinación de la cinética de degradación.....	27
<b>Capítulo 4. Análisis de Resultados</b>	
4.1 Análisis Difracción de rayos X (DRX). .....	30
4.2 Análisis por método Rietveld .....	35
4.3 Análisis Microscopía electrónica de barrido (MEB) .....	45
4.4 Análisis Espectroscopia Raman.....	48
4.5 Análisis Espectroscopia Infrarroja (IR) .....	49
4.6 Análisis Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa .....	52
4.7 Análisis de la fotodegradación.....	53
4.8 Discusión de resultados.....	60
<b>Conclusiones</b> .....	62
<b>Anexos</b> .....	65
<b>Bibliografía</b> .....	114

---

# Capítulo 1

## Introducción

---

En la actualidad los problemas medioambientales son un tema de interés tanto social como científico debido a la emisión de sustancias contaminantes derivadas de procesos industriales, así como del mismo consumo de productos. En el presente trabajo se pretende evaluar la efectividad de la fotocatalisis, usando dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en tres de sus distintas fases alotrópicas (rutilo, anatasa y brookita) sobre disoluciones de ibuprofeno. El dióxido de titanio es un producto limpio, fotoestable y sin repercusión negativa sobre el medio ambiente. La efectividad de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores entre los que podemos mencionar: a) relación luz y catalizador basada en la absorción de energía radiante, b) UVA (luz ultravioleta de longitud de onda de 368 nm) necesarios para iniciar una reacción química por el sólido semiconductor  $\text{TiO}_2$ , c) el tiempo de irradiación y contacto entre el líquido y el catalizador, d) efecto del oxígeno, y d) pH y temperatura, entre otros. Para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico se han intentado diversas estrategias, entre ellas la modificación del semiconductor ya sea para extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda o bien para incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco y minimizar su recombinación. Otros factores favorables para la elección del  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador, es que se realicen estudios comparativos de sus tres fases alotrópicas, porque hasta el momento no se han encontrado investigaciones sobre estudios comparativos que presenten a las tres diferentes fases alotrópicas enriquecidas en porcentaje del  $\text{TiO}_2$ . La fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva, por lo que puede emplearse para mezclas complejas de contaminantes. El  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador presenta una estabilidad química diferente en función de la fase alotrópica alcanzada y es económicamente accesible.

## 1.1 Antecedentes

Durante la última década la remoción de compuestos orgánicos contaminantes en el medio ambiente ha cobrado mayor importancia debido a su toxicidad y a sus efectos cancerígenos en el ser humano. Las tecnologías tradicionales que se utilizan para la separación de este tipo de compuestos del agua, aire y otros sistemas ambientales están basadas en procesos como adsorción en carbón activado y filtros de coagulación química. Como es de esperar éstas tecnologías sólo transfieren los contaminantes de una fase a otra por lo que la fase de separación resulta también contaminada y el problema persiste. Respecto a los procesos de oxidación tradicionales éstos pueden crear productos intermediarios que presentan una toxicidad igual o mayor que la del compuesto inicial.

Para enfrentar el problema anterior se está recurriendo al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos de Oxidación Avanzada (TOA y/o POA por sus siglas en inglés) los cuales se definen como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas principalmente el radical hidroxilo ( $\text{HO}\bullet$ ), este radical puede ser generado por medios fotoquímicos y posee alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica. Esta tecnología, se basa en la absorción de energía radiante (UV) por un sólido que normalmente es un semiconductor en este caso el  $\text{TiO}_2$ .

Actualmente la línea principal de investigación en fotocatalisis heterogénea se enfoca a la investigación ambiental aplicada desarrollando las tecnologías y/o procesos para la descontaminación del agua y el aire. El proceso de purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea utilizando al  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador es una de las aplicaciones más investigadas por la comunidad científica, donde la mayor parte del trabajo se ha orientado a utilizar el producto comercial de  $\text{TiO}_2$  conocido como Degussa P25® (compuesto de 25% de fase rutilo y 75% de anatasa) y no de las diferentes fases enriquecidas que presenta el  $\text{TiO}_2$ .

## 1.2 Justificación

La degradación por fotocatalisis utilizando  $\text{TiO}_2$  es actualmente una de las aplicaciones más interesantes en la comunidad científica por tratarse de un método que puede utilizar la radiación solar como fuente primaria de energía y puede emplearse para descomponer mezclas complejas de contaminantes. El  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor de elevada estabilidad química y reacciona con bajo consumo energético. Es por esta razón que se ha utilizado como catalizador para la degradación por fotocatalisis. Al realizar los estudios de fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  utilizando sus diferentes fases alotrópicas, se pueden realizar análisis comparativos para conocer la eficiencia entre las diferentes fases alotrópicas y proponer la mejor eficiencia en su aplicación como fotocatalizador. A la fecha se reportan algunos estudios comparativos de fotocatalisis de las diferentes fases del  $\text{TiO}_2$ , siendo el material Degussa P25® el material más empleado en los estudios de degradación, y no así el uso de las diferentes fases alotrópicas. Por ésta razón los resultados de fotodegradación serán comparados con este material de referencia.

## 1.3 Planteamiento del problema

La eficiencia fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  que se ha reportado hasta el momento corresponde a estudios de la fase anatasa y/o a la combinación de las fases anatasa y rutilo (Degussa P25®), pero no así de las otras dos diferentes fases enriquecidas en rutilo y/o brookita. De esta manera es deseable que se realicen trabajos e investigaciones en las se involucren las otras fases alotrópicas del  $\text{TiO}_2$  (anatasa y brookita) o bien, mezclas de estas (brookita-rutilo) con la finalidad de comparar sus propiedades fotocatalíticas al degradar un compuesto contaminante.

## 1.4 Hipótesis

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un semiconductor usado como fotocatalizador que presenta propiedades adecuadas en el proceso de la fotocatalisis heterogénea de compuestos cuando se activa por luz UV. Esta propiedad puede ser variada de acuerdo al porcentaje de las fases alotrópicas presentes y, entonces, es posible degradar compuestos en función de una composición física variable de fases alotrópicas del  $\text{TiO}_2$ .

## 1.5 Objetivos

### Objetivo general

Realizar un estudio comparativo de las fases alotrópicas que presenta el  $\text{TiO}_2$  para comparar su eficiencia en la fotocatalisis al degradar un compuesto orgánico con exposición de luz ultravioleta.

### Objetivos específicos

- Síntesis de las fases alotrópicas del  $\text{TiO}_2$  (rutilo, anatasa y brookita).
- Caracterización de las fases del  $\text{TiO}_2$  por (TGA/DTA, DRX, SEM, Raman, IR y UV-Vis).
- Pruebas del  $\text{TiO}_2$  (en sus diferentes fases alotrópicas) para la degradación de un contaminante orgánico por fotocatalisis heterogénea.
- Realizar el cálculo de la cinética de degradación en las pruebas de fotocatalisis.

---

# **Capítulo 2**

# **Marco Teórico**

---

## 2.1. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)<sup>1</sup> define como “la aceleración de una reacción química por actuación de un catalizador sólido, activado mediante excitación electrónica al incidir sobre él radiación luminosa de un contenido energético determinado”. Una de las primeras referencias que menciona el término fotocatalisis data del año 1910 [1]. El desarrollo de la fotocatalisis heterogénea se produjo tras la publicación del trabajo de Honda y Fujishima en 1972 [2] que despertó en la comunidad científica un enorme interés.

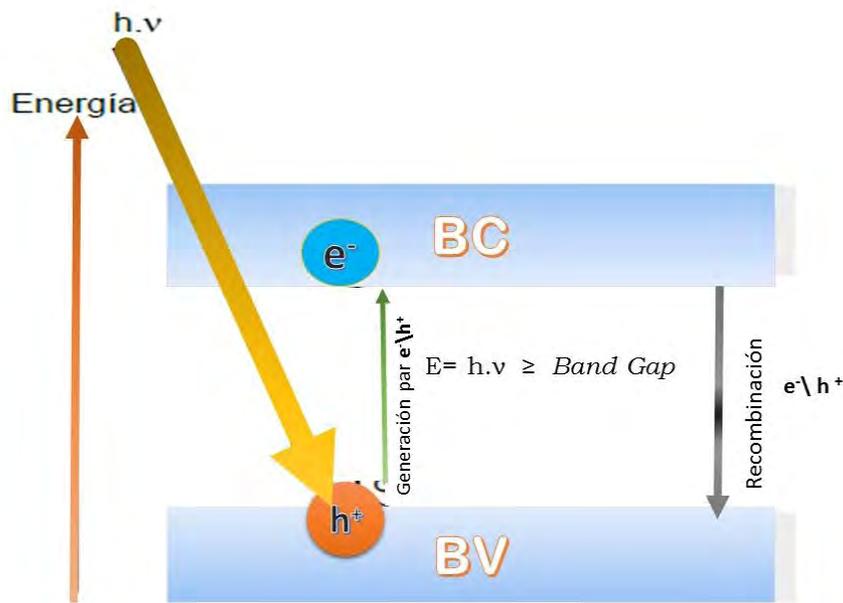
El proceso es investigado actualmente para la eliminación de contaminantes y es promovido por una energía de longitud de onda determinada capaz de excitar a un semiconductor (catalizador) al grado de hacer que se comporte como un material conductor. De esta manera en la superficie se desarrollan reacciones de óxido-reducción y se generan radicales libres (especies muy reactivas) que reaccionan con todo a su alrededor rompiendo enlaces moleculares y reduciendo u oxidando a las especies hasta convertirlas en menos complejas. Este proceso generalmente se traduce en una reducción del grado de contaminación o peligrosidad de la especie que se esté tratando.

El proceso de fotocatalisis, cuyo esquema se presenta en la Figura 1 muestra los cambios químicos que ocurren en una partícula del semiconductor cuando esta es excitada con luz suficientemente energética. El diagrama de energía muestra la banda de valencia (**BV**) y la banda de conducción (**BC**) durante el proceso de excitación del semiconductor, mostrando el mecanismo global del proceso fotocatalítico. En estas condiciones se crean pares electrón-hueco (**e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>**) cuya vida media está ubicada en el intervalo de los nanosegundos; en ese lapso de tiempo los electrones y huecos (**e<sup>-</sup>** y **h<sup>+</sup>**) deben migrar a la superficie y reaccionar con las especies adsorbidas. Los pares electrón hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa.

---

<sup>1</sup> La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), más conocida por sus siglas en inglés **IUPAC**, Es la autoridad reconocida en el desarrollo de estándares para denominación de compuestos químicos.

Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula. El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante y el reductor. En este trabajo, se utiliza un semiconductor de banda ancha como el  $\text{TiO}_2$  que es un sólido-catalítico que se activa mediante la absorción de luz ultravioleta.



**Figura 1. Descripción del comportamiento de los electrones al contacto con la luz en un fotocatalizador para una reacción típica.**

Para la fotocatalisis y para la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos las bandas que limitan el Band Gap de interés son la banda de valencia de menor energía, y la banda de conducción de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos.

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores.

- En primer lugar, uno de los aspectos más críticos es la alta probabilidad de recombinación ( $e^-/h^+$ ) que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas.
- Por otra parte, como no hay una separación física entre los sitios de las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódicas (reducción por electrones) pueden tener importancia las reacciones inversas.
- Finalmente, la baja eficiencia especialmente con luz visible.

La fotocatalisis a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Por otro lado, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía le otorga un importante y significativo valor medioambiental, este proceso constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible.

### **2.1.1 Fotocatalizadores**

Los fotocatalizadores (semiconductores sólidos generalmente óxidos) constituyen una red tridimensional infinita que poseen una estructura electrónica de bandas características que les confieren interesantes propiedades para la absorción de luz, un característico balance de cargas y unos determinados tiempos de excitación. Como es sabido el  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa es el compuesto más usado en fotocatalisis, aunque existen otros óxidos simples tales como  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{SnO}_2$ . Sin embargo, el  $\text{TiO}_2$  por su costo, versatilidad, ser amigable con el medio ambiente y por sus propiedades como fotocatalizador, es el material fotocatalítico más estudiado por su alta actividad y estabilidad química frente a la degradación de diferentes compuestos contaminantes. El  $\text{TiO}_2$  al ser activado con luz UV es capaz de generar especies radicales altamente activas como el  $\text{OH}\cdot$  capaces de iniciar la degradación de ciertas moléculas orgánicas [3].

El solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”, cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o Band-Gap.

Partiendo de esta base se puede pensar en realizar un estudio comparativo de las diferentes fases alotrópicas del  $\text{TiO}_2$  para conocer su efecto fotocatalítico debido a la mezcla o presencia de otras fases que se presenten en el material de prueba al usarlo como un fotocatalizador.

## 2.2 Dióxido de titanio

El  $\text{TiO}_2$  se encuentra en la naturaleza en tres formas alotrópicas como son: rutilo, anatasa y brookita estas fases poseen estructuras cristalinas diferentes que se presentan a distintas temperaturas (**Anexo A**). Es un anfótero mostrando un carácter ácido y básico débiles, con un punto isoeléctrico en torno a  $\text{pH} = 6.5$  (variable según el método de preparación). El rutilo y la anatasa se producen industrialmente en grandes cantidades y son utilizados como pigmentos, elaboración de materiales cerámicos semiconductores y catalizadores entre otras importantes aplicaciones. El  $\text{TiO}_2$  es una de las sustancias químicas más blancas que existen en la naturaleza ya que refleja prácticamente toda la radiación visible que llega a él. También es una de las sustancias con índice de refracción alto, sin embargo, la luz ultravioleta no se refleja, sino que se absorbe. Debido a que es sensible a la luz UV presenta elevada actividad fotocatalítica por lo que es uno de los semiconductores más empleados como fotocatalizador. Adicionalmente es muy estable químicamente ya que no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos y presenta excelentes propiedades ópticas, electrónicas, no es tóxico y tiene un bajo costo.

El  $\text{TiO}_2$  es en un semiconductor tipo *n* con un valor de Band Gap ( $E_g$ ) de 3.03 eV para el rutilo, 3.2 eV para la fase anatasa y de 3.0~3.3 eV para la fase brookita [4,5]. Ambos valores corresponden a energías en la región del ultravioleta del espectro electromagnético. Además, ambas fases se ven influenciadas por otros factores como son: el tamaño del cristal, la presencia de defectos e impurezas en el material, así como de los métodos de síntesis.

La superficie del  $\text{TiO}_2$  es polar. En contacto con el agua ésta es fisisorbida y disociada por el efecto fotocatalítico generado por la luz solar lo que provoca la formación de grupos hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ) [3]. Por esta razón el  $\text{TiO}_2$  se utiliza en la construcción de superficies autolimpiables para esterilizar espacios cerrados o con fines estéticos como son: recubrimiento de salas de hospitales, fachadas de edificios, etc. Además, se puede utilizar como fotocatalizador para la purificación de corrientes gaseosas o efluentes líquidos de carga contaminante moderada-baja y con caudales de operación relativamente bajos.

Finalmente, el  $\text{TiO}_2$  se utiliza como soporte catalítico de otras fases activas entre los cuales destacan: a) metales nobles como Pt, en reacciones de hidrogenación, b) óxidos de metales

como Mo, W y V. Que se utilizan en procesos de oxidación selectiva de hidrocarburos y reducción catalítica selectiva SCR (*Selective Catalytic Reduction*) de NO [6].

### **2.2.1 TiO<sub>2</sub> en fotocátalisis heterogénea**

El catalizador más empleado en fotocátalisis heterogénea es el TiO<sub>2</sub> en polvo de nombre comercial Degussa P25®. Este material es una mezcla nanométrica de cristalitas de dos fases alotrópicas del TiO<sub>2</sub>, 75% de anatasa y 25% de rutilo. Es utilizado tanto en suspensión como soportado sobre otros materiales. A pesar de que las mayores conversiones en la degradación de contaminantes se obtienen con este material, su pequeño tamaño de cristal (30-90 nm) y baja superficie específica (35-65 m<sup>2</sup>/g) deben mejorarse para minimizar las dificultades en su recuperación y aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico.

En los últimos años han surgido numerosas investigaciones sobre la actividad fotocatalítica que presenta el TiO<sub>2</sub>, cuyo objetivo final es desarrollar métodos de síntesis que conduzcan a la obtención de nuevos tipos de materiales a base de TiO<sub>2</sub>. De manera general este trabajo se enfoca en la síntesis de las fases alotrópicas del TiO<sub>2</sub> en porcentajes mayoritarios para poder estudiar su actividad como fotocatalizador. Ya que como se ha reportado, en investigaciones sobre la fase anatasa presenta una actividad mayor en fotocátalisis a diferencia de la fase rutilo [7, 8], pero no así con la fase brookita y una combinación entre ellas.

Para activar el TiO<sub>2</sub> se aprovecha la luz ultravioleta proveniente del espectro solar, de esta se puede aprovechar alrededor de un 5 % ya que es la parte correspondiente a la radiación región ultravioleta (UV). La radiación UV posee una longitud de onda ( $\lambda$ ) en el intervalo de 400-100 nm y se divide en tres diferentes intervalos conocidos como UVA, UVB y UVC. Generalmente se utiliza la radiación UVA y es por esta razón que en este trabajo se utiliza esta radiación ultravioleta de manera artificial a través de una lámpara de luz UV.

## 2.2.2 Procesos avanzados de oxidación

Durante la fotoexcitación (Figura 2) cuando un fotón de energía suficiente es absorbido la banda de valencia (**BV**) y la de conducción (**BC**) adquieren las condiciones necesarias para la separación de cargas formando un par electrón-hueco ( $e^-$  y  $h^+$ ). Cuando un semiconductor, tal como el óxido de titanio ( $TiO_2$ ), se encuentra en esta situación y entra en contacto con un electrolito el par electrón-hueco ( $e^-$  y  $h^+$ ) se comporta como un par redox y la transferencia de cargas ocurre a través de la interface sólido/líquido dando lugar a un proceso de reacción heterogénea.

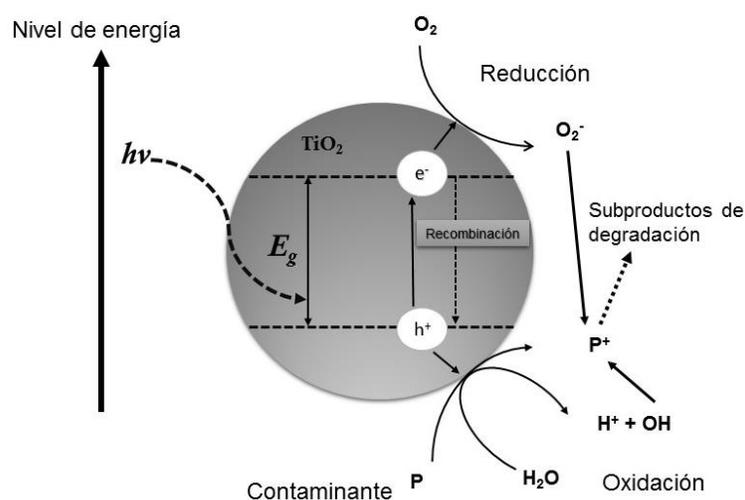


Figura.2. Mecanismo de reacción de fotocatalisis heterogénea del  $TiO_2$  [9,10].

En este proceso el radical hidroxilo ( $HO\bullet$ ) es la principal especie oxidante y es el responsable de la degradación de la mayoría de los compuestos orgánicos. En el caso del empleo del  $TiO_2$  el proceso de degradación mediante excitación fotónica o excitación por irradiación con luz ultravioleta tal como la radiación UVA 380 nm, ha sido de mucho interés debido a que los huecos ( $h^+$ ) producidos en la banda de valencia del semiconductor generan un exceso de electrones en la banda de conducción [9,10].

En la superficie del  $TiO_2$  los huecos reaccionan tanto con el  $H_2O$  absorbida como con los grupos  $-OH$  para formar radicales hidroxilo ( $HO\bullet$ ). Por su parte los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido y peróxido de hidrógeno. Dependiendo del equilibrio de adsorción/desorción de una muestra dada la oxidación fotocatalítica de un sustrato adsorbido podría incidir en la eficiencia de su degradación oxidativa.

En la superficie del  $\text{TiO}_2$  donde están presentes los grupos  $-\text{OH}$ , los planos cristalinos expuestos pueden determinar la capacidad reactiva del óxido (actividad catalítica). Algunos autores han observado una relación entre la forma de los nanocristales y sus fases presentes del  $\text{TiO}_2$  y la actividad fotocatalítica obtenidos por los métodos hidrotérmicos [38, 39, 40]. Por esta razón la morfología cristalina afecta a las propiedades superficiales, a la adsorción y a la dinámica de las cargas foto-generadas [41].

Los parámetros que afectan el proceso de fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  son variados e influyen cualitativa y cuantitativamente en el proceso de óxido-reducción fotocatalítico. A continuación, se presentan los más importantes [10]:

- Longitud de onda e intensidad de la luz: El dióxido de titanio absorbe longitudes de onda inferiores a 400 nm por lo que generalmente se irradia con luz ultravioleta. Cualquier radiación en éste intervalo de energía tiene la capacidad de generar en el semiconductor el par electrón-hueco.
- Tamaño del cristal: Dado que las reacciones fotocatalíticas tienen lugar en la interface semiconductor-fluido, la eficiencia del proceso está condicionada por el tamaño del cristal. De acuerdo con este aspecto los catalizadores de tamaño pequeño de cristal maximizan la relación superficie/volumen siendo el orden de nanómetros el más apropiado. Sin embargo, deben tenerse en cuenta dos hechos fundamentales al seleccionar el tamaño óptimo: a) cuando el diámetro de los cristales del semiconductor es inferior a un valor crítico ( $\sim 10$  nm) la eficiencia del proceso puede disminuir al aparecer efectos cuánticos que aumentan la separación energética de las bandas y b) pequeñas variaciones en los diámetros de partículas cristalinas que ejercen un efecto importante sobre la recombinación ( $e^-$  y  $h^+$ ) en la superficie o volumen.
- Superficie específica: Aspectos como la regeneración del fotocatalizador, la superficie de contacto sólido-fluido, el grado de hidroxilación superficial y disponibilidad de los pares de carga podrían mejorarse simultáneamente con la preparación de  $\text{TiO}_2$  de elevada superficie específica y tamaño de cristal mayor. Por eso son numerosas las investigaciones que intentan el desarrollo de catalizadores de  $\text{TiO}_2$  mesoporosos con

elevada área superficial, distribución uniforme de tamaño de poro y adecuada estabilidad térmica.

- El catalizador: En general cuanto mayor sea la cantidad del catalizador mayor será en principio la eficiencia obtenida; si bien el efecto de la turbidez ocasionada por sus partículas aumenta dificultando la difusión de la luz ultravioleta, la disposición del dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) puede estar tanto en suspensión como soportado.
- Efecto del oxígeno: Los huecos generados en la fotocatalisis producen el radical hidroxilo en la interface del semiconductor con el agua. Por otro lado, los electrones generados requieren de una especie aceptadora de electrones en éste caso las moléculas de oxígeno, evitando la recombinación de éstos con los huecos.
- Temperatura y pH: La variación de la temperatura no afecta significativamente la velocidad de las reacciones fotocatalíticas, pero se ha comprobado que el pH afecta el tamaño de los cristales, la carga superficial y las posiciones de los máximos y mínimos de las bandas del  $\text{TiO}_2$ .

### 2.3 Contaminantes emergentes

Se conoce como contaminantes emergentes a los productos que no se encuentran cubiertos por regulaciones ambientales en cuanto a la calidad del agua cuyos efectos al medio ambiente no han sido suficientemente estudiados y, de los que se piensa son potencialmente peligrosos para los ecosistemas y la salud humana [11]. Estos se desarrollaron para la agricultura, la industria, productos de consumo, para medicinas y como subproductos intencionales de procesos industriales. Pero su continua introducción en el medio ambiente acuático podría conducir a una exposición crónica y acumulación que afectarían no solo al ecosistema sino la vida de los organismos que lo habitan [12]. Dentro de este grupo de contaminantes se encuentran: productos farmacéuticos, de cuidado personal, fragancias, hormonas sexuales esteroideas, drogas, etc. Estos compuestos persisten en el ecosistema debido a que sus tasas de transformación y remoción son compensadas por su continua introducción al medio ambiente.

Desde la antigüedad la humanidad ha buscado sistemáticamente alternativas para atenuar el sufrimiento y mantener la salud, dichas sustancias se conocen como compuestos farmacéuticos

y son empleados para tratar enfermedades tanto en seres humanos como en animales en todo el mundo [13]. Estos compuestos farmacéuticos contaminan principalmente ecosistemas acuáticos y terminan en la cadena alimenticia por vía de la acumulación.

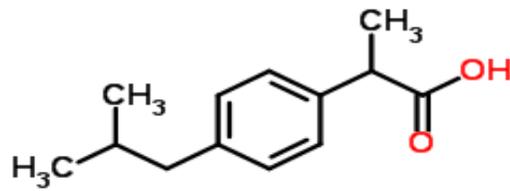
Los principios activos de estos compuestos están diseñados para ser altamente estables y, su continua introducción en los medios acuáticos les permite permanecer en los ecosistemas por largo tiempo. Estos compuestos en ecosistemas acuáticos y en aguas superficiales son detectados en concentraciones que van desde las partes por trillón (ng/L) a partes por billón (µg/L) [14]. La presencia de estas concentraciones en los ecosistemas acuáticos puede causar toxicidad en prácticamente todo nivel de jerarquía biológica desde organismos unicelulares hasta animales como peces, aves y mamíferos.

Hoy en día nuevas tecnologías deben emplearse para evitar la presencia de los compuestos farmacéuticos en los ecosistemas. Los procesos de oxidación avanzada han sido propuestos como tecnologías adecuadas para el tratamiento de compuestos farmacéuticos. Entre todos ellos la fotocatalisis heterogénea ha sido extensamente estudiada para la fotodescomposición de una gran variedad de medicamentos [15] como lo son los grupos de anti-infecciosos, antiinflamatorios y antirreumáticos no esteroideos.

### **2.3.1 Ibuprofeno**

El ácido 2-(3-(2-metilpropil) fenil) propanoico comercialmente conocido como ibuprofeno es un medicamento usado ampliamente como antiinflamatorio y antipirético recetado generalmente para tratar migrañas, fiebre, artritis y dolores musculares. Debido a su uso generalizado varios miles de toneladas de ibuprofeno se han sintetizado en todo el mundo. El Ibuprofeno ha ingresado al medio ambiente a través de vías domésticas e industriales y ha sido detectado en los intervalos de concentraciones de 0.01 a 990 µg/L [16].

El ibuprofeno pertenece al grupo de los antiinflamatorios no esteroidales. Tiene un peso molecular de 206.3 g/mol, una constante de disociación ácida (pKa) de 4.9, una solubilidad a 25 °C de 0.021 mg/mL y cuenta con un pico máximo de absorbancia a una longitud de onda de 222 nm [17]. Su estructura molecular se presenta en la Figura 3.



**Figura 3. Estructura molecular del ibuprofeno.**

Se ha comprobado que los procesos de tratamiento convencionales aplicados a este compuesto para su eliminación en el medio ambiente no han logrado su completa degradación, por lo que los procesos de oxidación avanzada podrían proporcionar mejores resultados. Una degradación de apenas un 4 % de ibuprofeno se obtuvo en presencia de radiación solar y en ausencia de algún catalizador, por lo cual la generación de radical hidroxilo y otras especies oxidantes para la degradación de este medicamento por parte de la fotocatalisis heterogénea, podría mejorar la eliminación de este medicamento [17,18].

---

# **Capítulo 3**

# **Metodología**

# **Experimental**

---

En este capítulo se describen: a) las metodologías de síntesis de las diferentes fases alotrópicas del TiO<sub>2</sub> con los reactivos empleados, b) las técnicas de caracterización empleadas para la identificación de las fases y c) las pruebas de fotocatalisis hechas para cada uno de los materiales sintetizados para el seguimiento de la actividad fotocatalítica en fase acuosa de la degradación de ibuprofeno como contaminante objetivo. En el siguiente diagrama de bloques se presenta el trabajo experimental realizado en esta tesis. Cada uno de los bloques se describen a continuación.

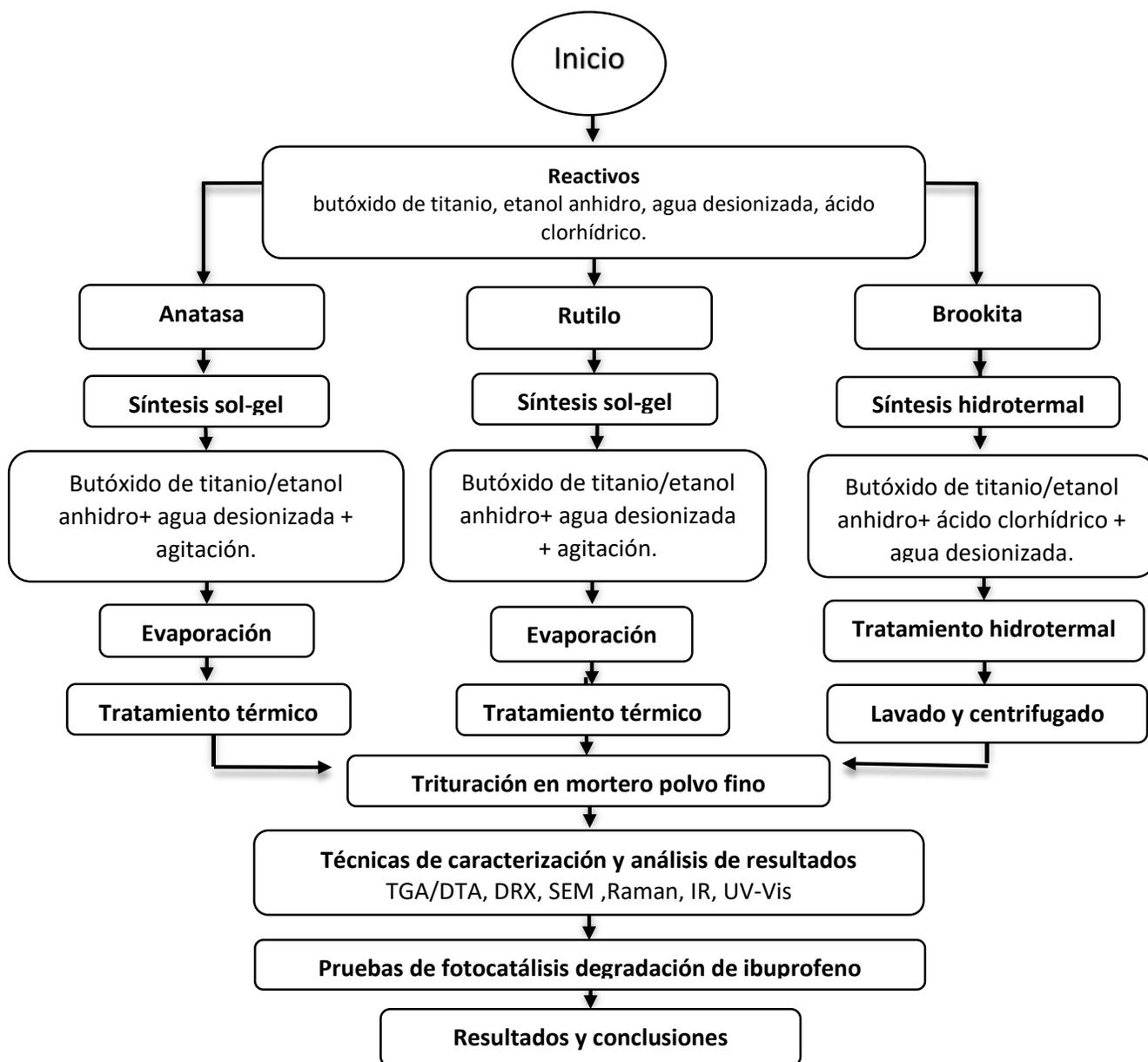


Figura 4. Proceso de síntesis, caracterización de las fases y pruebas de fotocatalisis.

### 3.1. Reactivos

Los reactivos utilizados para llevar a cabo el procedimiento experimental son:

- n-butóxido de titanio  $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)]_4$ , Aldrich (97% pureza).
- Etanol anhidro ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), Aldrich (99.90% pureza).
- Ácido clorhídrico (HCl), Aldrich (40%).
- Agua desionizada.

Los reactivos fueron utilizados para la síntesis de las tres diferentes fases alotrópicas del  $\text{TiO}_2$ . La síntesis de cada una de las fases se describe a continuación.

### 3.2 Síntesis de las fases, anatasa, rutilo y brookita

Los métodos utilizados para la síntesis de las fases alotrópicas del  $\text{TiO}_2$  son: a) el método sol-gel y b) método hidrotermal. Fueron elegidos por ser sencillos, versátiles, fácil proceso de hidrólisis y condensación. Ambos métodos están basados en la mezcla homogénea de alcóxidos de titanio. Ver **Anexo B**.

El método sol-gel o el método hidrotermal en combinación con diferentes tratamientos térmicos, dan lugar a las diferentes fases alotrópicas y, con ellas se podrá comparar la fotodegradación del ibuprofeno en fase líquida.

#### 3.2.1 Síntesis de anatasa y rutilo

Las síntesis de las fases anatasa y rutilo se realizaron utilizando el método sol-gel en combinación con un tratamiento térmico, tal como se describe a continuación.

Se realizó un cálculo estequiométrico para obtener 30 g de  $\text{TiO}_2$  ver **Anexo C**, con el siguiente procedimiento de síntesis: en una cámara de guantes con una humedad relativa del 10%, se coloca un vaso de precipitado de 250 mL en una parrilla calefactora con agitador magnético. Se añaden 22 mL de etanol anhidro y 127 mL de n-butóxido de titanio como precursor debido a que presenta una velocidad de hidrólisis lenta en comparación a otros precursores de titanio (por ser una fase metaestable) y se mezclan homogéneamente, manteniendo el vaso de reacción con

agitación constante. Posteriormente, se añadieron gotas de 100  $\mu\text{L}$  hasta completar 27 mL de agua desionizada, manteniendo la disolución con agitación vigorosa y a temperatura ambiente durante una hora.

Al cabo de este tiempo se retira el producto obtenido de la cámara de guantes. El vaso de reacción presenta un sólido formado tipo gel el cual se calentó lentamente cuidando que la temperatura no exceda los 70 °C hasta evaporar toda la fase líquida formada. A la posterior evaporación del disolvente a 70 °C en una parrilla calefactora conlleva a la formación de un sólido que finalmente se calienta a 100 °C durante 24 horas más.

Una vez obtenido el sólido, se tomaron 2 muestras de 5g del producto y se trituran finamente en un mortero de ágata. Los polvos obtenidos se someten a dos tratamientos térmicos en un crisol de platino utilizando una mufla con una rampa de calentamiento de 1,8 °C/min hasta 600 y 900°C para sintetizar las fases anatasa y rutilo respectivamente. Cada tratamiento duró 78 horas. Las temperaturas de este tratamiento provienen de un análisis térmogravimétrico y análisis térmico diferencial simultáneo (TGA/DTA simultáneo) previo ver **Anexo D**.

La caracterización de los óxidos obtenidos al final de los tratamientos térmicos se realiza por las técnicas de DRX, Raman, MEB, IR y UV-Vis, con el fin de conocer las fases cristalinas presentes en cada material.

### **3.2.2 Síntesis de brookita**

Para sintetizar la fase brookita se empleó la síntesis hidrotermal. Para este procedimiento se empleó el n-butóxido de titanio y el vapor de agua como agente hidrolizante. Adicionalmente, se utiliza ácido clorhídrico ya que la fase brookita se favorece en un medio ácido como lo reportan algunos trabajos de síntesis de fase brookita [19, 20].

La síntesis se llevó a cabo a temperatura ambiente en una cámara de guantes con una humedad relativa del 10%, en ella se coloca un contenedor de teflón de 85 mL en el cual se agregan 63 mL de butóxido de titanio y sobre una parrilla con agitador magnético, posteriormente se agregan 0.44 mL de ácido clorhídrico con agitación constante durante 15 minutos para homogenizar la mezcla. La relación molar entre el alcóxido y el ácido clorhídrico es de 18. A continuación, se

añadieron gotas de 100  $\mu\text{L}$  de agua desionizada hasta completar 15 mL, los cálculos del vapor de agua así como las cantidades de cada reactivo se presentan en el **Anexo E**.

Transcurrido este tiempo se forma un gel blanquecino, momento a partir del cual se deja una hora para que se produzca la hidrólisis completa. Una vez que se completa este tiempo se coloca dentro de una autoclave de acero inoxidable y sellada herméticamente. El sistema fue llevado a 80 °C y se mantuvo dicha temperatura durante 78 horas. Por último, se lleva a cabo un lavado y centrifugado del material obtenido para eliminar los restos orgánicos de la síntesis obteniendo un sólido. Este sólido se deja secar en una cámara de calentamiento durante 2 días a 50 °C. Una vez seco se tritura en un mortero de ágata hasta lograr un polvo fino para su posterior caracterización y uso en los estudios de fotodegradación.

### **3.3 Técnicas de caracterización**

A continuación, se describen brevemente las distintas técnicas y equipos empleados para la caracterización de las muestras sintetizadas. En el **Anexo F** se describen los fundamentos teóricos de cada una de ellas.

#### **3.3.1 Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (TGA/DTA simultáneo)**

Para el análisis térmico gravimétrico/ térmico diferencial simultáneo (TGA/DTA simultáneo), se utilizó el equipo SDT Q600. Las muestras sintetizadas fueron colocadas en un crisol de platino y calentadas desde temperatura ambiente hasta 1000 °C en una atmósfera de aire, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Con los datos obtenidos se puede conocer a qué temperaturas se presentan las formaciones de las fases alotrópicas del  $\text{TiO}_2$ .

#### **3.3.2. Difracción de rayos X (DRX)**

Para el análisis estructural de las muestras sintetizadas se utilizó la técnica de difracción de rayos X (DRX). Para dicho estudio se utilizó un equipo BRUKER D8-Advance con radiación Cu-K $\alpha$ , cuya longitud de onda es de 1.54 Å, y acondicionado con un detector de alta velocidad (Lynxeye) haciendo un barrido de 0° a 120° en 2 $\theta$  bajo las siguientes condiciones: 35 kV, 25 mA, 0.020° de incremento y 6 s por paso. Estos datos se muestran con más detalle en el **Anexo J**.

### **3.3.3 Análisis por método Rietveld**

Las diferentes fases cristalinas presentes, cuantificación de fases y tamaño de cristal, fueron evaluados mediante un refinamiento de las estructuras por el método Rietveld en cada una de las muestras sintetizadas, haciendo uso del programa TOPAS V 4.0 de Bruker.

### **3.3.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

Para la toma de imágenes y caracterización morfológica, se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FE SEM JEOL JSM-7600F. Con una distancia de trabajo de 4 y 8 mm, un voltaje entre 2-10 kV, con electrones secundarios con la finalidad de estudiar la morfología del material.

### **3.3.5 Espectroscopia Raman**

Se utilizó la técnica de micro-Raman utilizando el espectrómetro Raman NICOLET Almega XR adaptado a un microscopio. Esta técnica permitió obtener el espectro micro-Raman al analizar la presencia de diferentes fases en el sólido a través de un microscopio óptico. La espectroscopia Raman permitió distinguir las diferencias entre las fases alotrópicas del TiO<sub>2</sub>.

### **3.3.6 Espectroscopia infrarroja (IR)**

Para los análisis por espectroscopia infrarroja se utilizó el espectrómetro infrarrojo marca NICOLET Nexus 670 FT-IR. Los espectros infrarrojos se tomaron mediante la técnica de transmitancia en pastillas de bromuro de potasio (KBr) consistentes de 0.09975 g de KBr y 0.00025 g de muestra, es decir al 0.25% en peso. Para la preparación de las muestras se utilizó una pastilladora de acero inoxidable de ½ pulgada de diámetro.

### **3.3.7 Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa**

Los espectros de los materiales sintetizados se obtuvieron en un espectrofotómetro UV-VIS-NIR Cary 5000 en el intervalo espectral de 200-800 nm lo que permitió obtener espectros de reflectancia difusa para calcular el valor del ancho de banda prohibida (Band-Gap) de cada uno de los materiales sintetizados. Para este cálculo se utilizó el modelo de Kubelka Munk. Las

muestras se analizaron en polvo a temperatura ambiente. La espectroscopia UV-Vis también se utilizó para hacer el análisis de la cinética de degradación en las pruebas de fotocátalisis.

### **3.4 Pruebas de fotodegradación**

Los materiales sintetizados fueron utilizados para realizar las pruebas de fotocátalisis heterogénea, es decir se analizó usándolos en suspensión y utilizando una lámpara UV Pen-Ray. La eficiencia de la fotodegradación se evaluó usando ibuprofeno como objetivo de degradación en la disolución acuosa. El ibuprofeno fue preparado a una concentración de 30 ppm y se burbujea con aire durante todo el tiempo del proceso de fotodegradación de ésta molécula. Todas las pruebas se realizaron a temperatura ambiente.

El proceso de fotodegradación se presenta en la Figura 5 mientras que los análisis de los resultados de las pruebas se presentan más adelante en la sección de análisis de resultados.

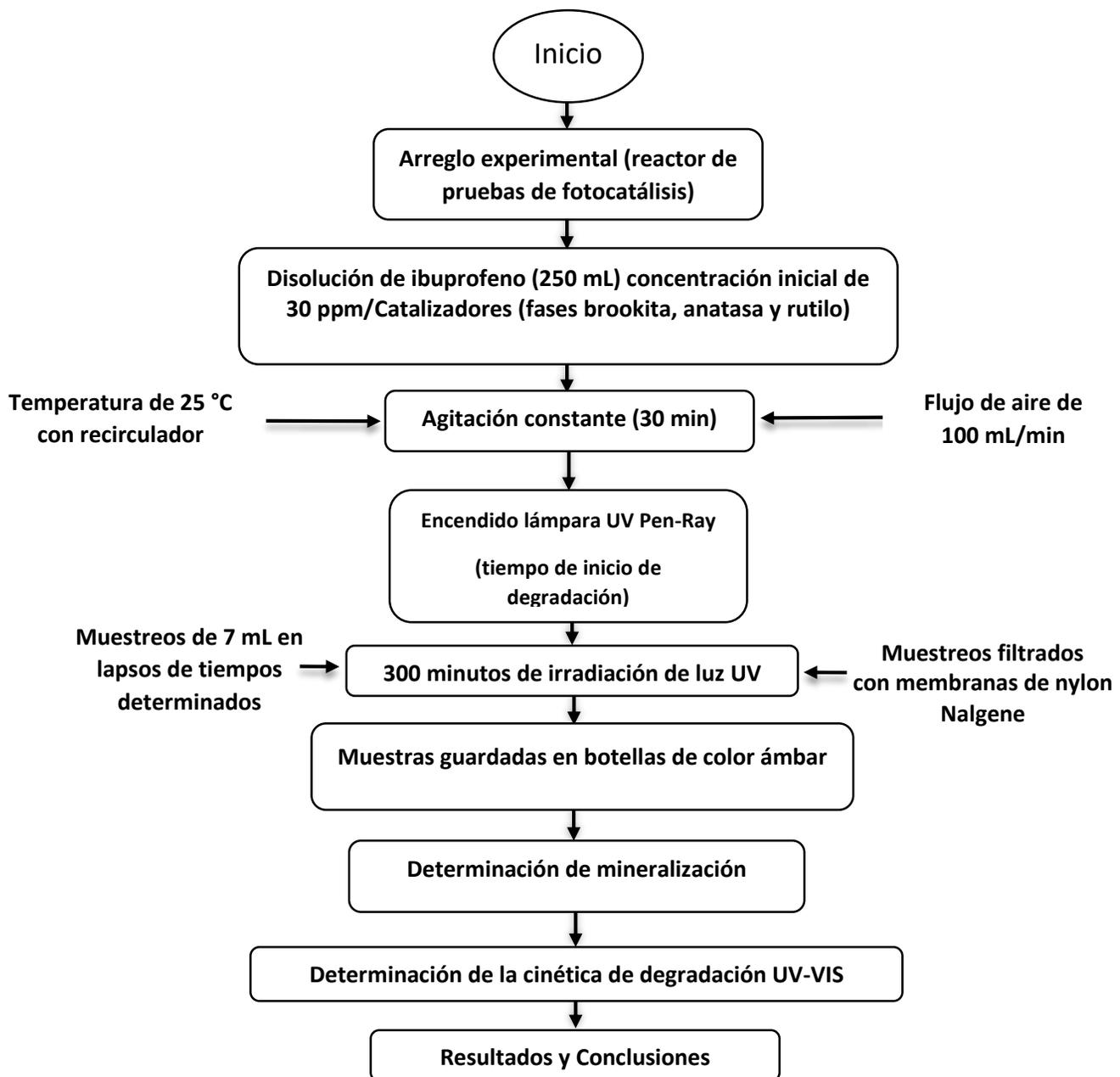
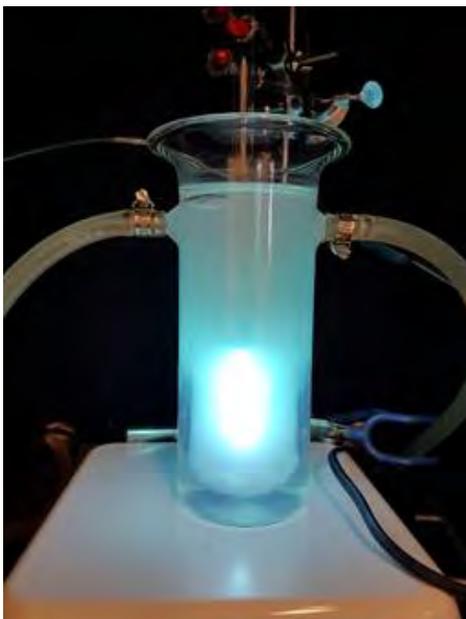


Figura 5. Esquema general de los estudios de fotodegradación utilizando los materiales sintetizados degradando ibuprofeno como objetivo.

### 3.4.1 Arreglo experimental para las pruebas de fotodegradación

A continuación, se describe el arreglo experimental empleado en la fotodegradación del ibuprofeno. La fotodegradación se realizó en un reactor de vidrio de doble pared de 250 mL con recirculación de agua para mantener constante la temperatura de la reacción en  $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ .

La luz UV es suministrada con una lámpara UV Pen-Ray de 15 W con una longitud de onda de emisión primaria de 254 nm (2.16 w, 18 mA) **Anexo G**, que está protegida con un tubo de cuarzo para poder sumergirse dentro de la disolución. El reactor se mantiene dentro de un contenedor con el fin de que sólo sea irradiado con la lámpara y que la luz del medio ambiente no tenga una influencia en él, así como evitar la exposición ocular a la radiación UV. El arreglo experimental es el que se presenta a continuación, Figura 6.



**Figura 6. Arreglo experimental del reactor de pruebas de fotocatalisis.**

Al inicio de las pruebas se colocaron 250 mL de la disolución de ibuprofeno con una concentración de 30 ppm en el reactor de vidrio y, posteriormente, una cantidad de 0.125 g de catalizador (materiales sintetizados) dando lugar a una suspensión. Esta cantidad de catalizador ya se ha determinado para un funcionamiento óptimo en pruebas de eficiencia [21].

La suspensión se mantuvo agitándose durante 30 minutos en la oscuridad y se le agregó durante todo el proceso un flujo de aire de 100 mL/min con el fin de mantener la saturación de oxígeno en la disolución, y para garantizar que se alcance el equilibrio de adsorción y desorción de la molécula en la suspensión.

Una vez transcurrido ese tiempo la lámpara se encendió dando inicio a la reacción de fotocatalisis y manteniendo el flujo de aire hasta el final del proceso. En cada una de las pruebas se tomaron muestras de la disolución de 7 mL. Las tomas de muestras fueron al inicio del experimento (disolución de ibuprofeno antes de suministrar el catalizador) y después de haber alcanzado el equilibrio de absorción de 30 minutos, valor que es denominado como minuto 0 y a partir de este valor se toman muestras a 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240 y 300 minutos de irradiación de luz UV. Todas las muestras tomadas se filtraron empleando membranas de nylon Nalgene con un tamaño de poro de 0.1  $\mu\text{m}$  y guardadas en botellas de color ámbar de 10 mL para su posterior análisis.

También se realizaron ensayos de fotólisis con el fin de determinar el grado en que la luz, por sí misma puede degradar al compuesto (ibuprofeno) y encontrar por diferencia el incremento en la degradación que supone el uso de los materiales sintetizados.

Posteriormente, se determinó la mineralización y la cinética de degradación del ibuprofeno como reactivo objetivo o blanco de prueba durante los experimentos de actividad fotocatalítica.

### **3.4.2 Determinación de la mineralización**

La tasa de mineralización se determinó vía el análisis de carbono orgánico, el cual consiste en medir la concentración de Carbono Orgánico Total (COT) o (*TOC* por sus siglas en inglés, *total organic carbon*) en disolución utilizando un Analizador de Carbono TOC-LCSH/CPH de la marca Shimadzu que mide el carbono orgánico.

Para realizar estas mediciones se colocaron en un auto-muestreador dentro del equipo viales con las distintas muestras tomadas en la fotocatalisis de 5mL. Una jeringa de alta precisión integrada al equipo se utilizó para limpiar las líneas del equipo y suministrar el volumen de muestra en el equipo.

El carbono orgánico total se determinó mediante la diferencia entre carbono total y el carbono inorgánico mediante la siguiente ecuación:

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI},$$

donde **COT** es carbono orgánico total (mg/L), **CT** se refiere al carbono total (mg/L) y **CI** equivalente a carbono inorgánico (mg/L).

La tasa de mineralización se determinó mediante la ecuación:

$$\% \text{mineralización} = \frac{\text{COT inicial} - \text{COT final}}{\text{COT inicial}} * 100 .$$

### 3.4.3 Determinación de la cinética de degradación

La evaluación de la degradación de ibuprofeno fue monitoreada por la variación de la banda principal de absorción del ibuprofeno [17] a partir de los datos obtenidos de la curva de calibración de la disolución del ibuprofeno a las diferentes concentraciones preparadas (Anexo H), las cuales fueron evaluadas en un Espectrofotómetro UV-vis, Nir Varian Cary 5000.

Esta curva de calibración se refiere a la situación de la ausencia de subproductos, esta prueba con el blanco se realizó en ausencia del catalizador, estos datos se representaron gráficamente como Concentración (mg/L) vs Absorbancia (nm) del pico máximo de absorción del ibuprofeno para obtener la ecuación de la curva de calibración que obedece al modelo de línea recta  $y = mx + b$ , donde  $y$  es la absorbancia y  $x$  la concentración, que es definida por una ordenada al origen ( $b$ ) y una pendiente ( $m$ ). Este modelo es calculado por el método de mínimos cuadrados a fin de obtener una buena exactitud y confiabilidad estadística con el cálculo del coeficiente de determinación ( $R^2$ ), que determinará la exactitud del modelo obtenido [22].

A partir de la ecuación de la recta obtenida con la curva de calibración es posible calcular la concentración de las muestras de prueba degradadas con los diferentes materiales sintetizados de  $\text{TiO}_2$ . Para ello se requiere efectuar la medida de las señales correspondientes a la absorbancia del pico máximo de absorción del ibuprofeno, de cada una de las muestras degradadas y despejar el valor de la concentración en la ecuación de la recta.

Para cada una de las medidas se tomaron alícuotas de 5 mL de la disolución, se filtraron empleando membranas de nylon Nalgene con un tamaño de poro de 0.1  $\mu\text{m}$ , y colocadas en una celda de cuarzo. Y con base a la ecuación obtenida para la concentración a cualquier tiempo se calculó la constante de la cinética de degradación para cada una de las pruebas realizadas, con lo cual se pudo interpretar la degradación en cada una de las pruebas para degradar ibuprofeno.

---

# **Capítulo 4**

# **Análisis de**

# **Resultados**

---

#### 4.1 Análisis de difracción de rayos X (DRX)

Para el análisis de difracción de rayos X (DRX), se utilizó un equipo BRUKER D8-Advance con geometría de bragg-Bretano, radiación Cu-K $\alpha$  con longitud de onda de 1,54 Å, y acondicionado con un detector de alta velocidad (Lynxeye) haciendo un barrido de 0° a 120° en 2 $\theta$ , las condiciones de trabajo del equipo se describen a continuación y se presentan de manera más detallada en el **Anexo F**:

<b>Radio del goniómetro (mm):</b>	217.5
<b>Fuente de rayos X:</b>	
Voltaje (kV):	40
Amperaje (mA):	35
Haz del tubo de rayos X:	Línea 0.04 x 12 mm
<b>Sistema de detección</b>	
Detector:	D8 ( Lynxeye)
Apertura del detector:	0.075 mm
Monocromador en el haz secundario:	no hay
Área activa máxima de detector:	14mm x 16 mm
Ventana activa del detector:	3.43 grados
<b>Muestra:</b>	
Distancia del cortador de la difracción del aire a la muestra:	1 mm arriba de la muestra
Diámetro de la muestra:	3 cm
Espesor efectivo de la muestra:	1mm
Velocidad de giro de la muestra:	15 rpm
<b>Condiciones de medición:</b>	
Intervalos (en grados) de medición en 2 theta	0-120 grados
Modo de barrido del goniómetro	Barrido continuo
Incremento en 2 theta	0.01946 grados
Tiempo de medición por puntos	
Tiempo total de la medición por muestra	6 horas muestra A, muestra B y C, 45
min.	
Intensidad	Cuentas
Rotación de la muestra	No
Porta muestras	Vidrio

Con estas condiciones se obtuvieron los difractogramas con la estadística suficiente para realizar, en primer lugar, la identificación de las fases a través de la base de datos del equipo con ayuda del programa Match y EVA y que se presentan a continuación.

### Síntesis de la fase brookita (muestra A)

La DRX permitió identificar las fases alotrópicas de dióxido de titanio presentes en el material sintetizado.

Para realizar la síntesis de la fase de brookita ( $\text{TiO}_2$ ) se utilizó el método hidrotermal. La síntesis fue realizada a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , y el material obtenido exhibe mayoritariamente la presencia de la fase brookita. Estos picos se indican en el difractograma con una (B). En la Figura 7 se muestra el patrón de DRX obtenido y se comparan los máximos de difracción con los valores de la ficha patrón *PDF (power diffraction file)* 29-1360. Los resultados indican que la muestra realizada por esta vía de síntesis presenta estas reflexiones que corresponden a la fase brookita como se aprecia en la Tabla 1.

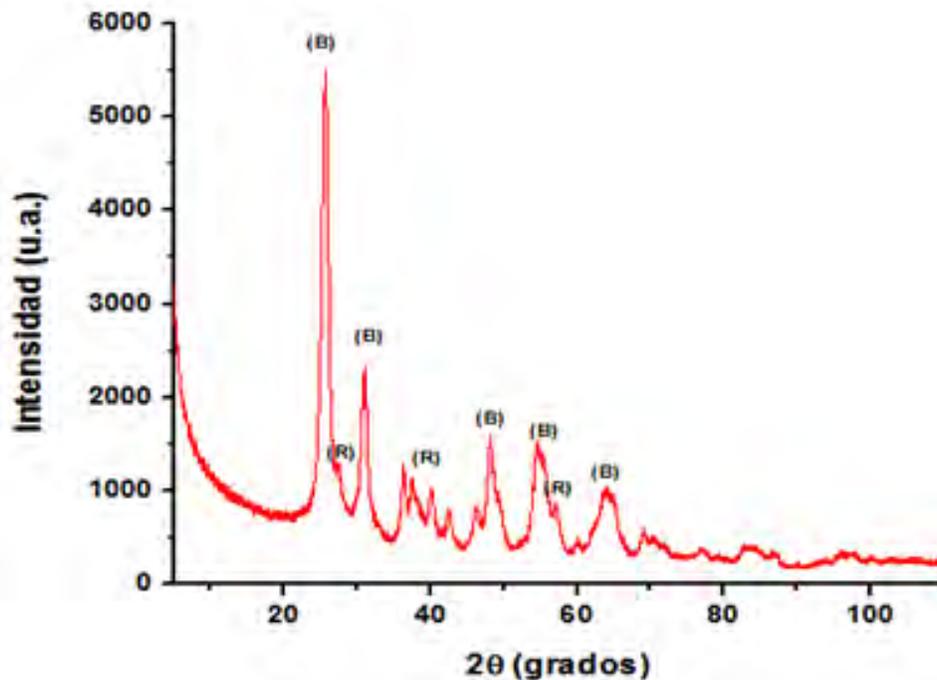


Figura 7. Difracción de rayos X de la muestra sintetizada a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  por el método hidrotermal, que presenta la fase brookita.

Ficha 00-029-1360		Ficha 00-029-1360	
2theta	Int.	2theta	Int.
25.36	100.0	63.47	9.0
25.71	80.0	63.70	12.0
30.83	90.0	64.05	10.0
32.82	4.0	64.16	12.0
36.28	25.0	64.66	6.0
37.33	18.0	65.06	10.0
37.97	6.0	65.94	9.0
38.40	4.0	68.83	5.0
38.61	4.0	70.50	8.0
39.24	5.0	71.56	3.0
40.00	8.0	72.00	2.0
40.19	18.0	73.72	2.0
42.38	16.0	77.02	10.0
46.11	16.0	79.10	2.0
48.05	30.0	79.36	1.0
49.22	18.0	83.73	4.0
49.74	3.0	84.37	2.0
52.06	3.0	84.81	2.0
54.25	20.0	86.83	4.0
55.28	30.0	95.69	3.0
55.76	5.0	95.69	3.0
57.23	13.0	96.10	2.0
57.74	2.0	97.72	4.0
60.05	7.0	102.68	2.0
62.12	10.0	103.32	4.0
63.12	4.0	103.32	4.0

**Tabla 1. Reflexiones correspondientes a la fase brookita sintetizada y caracterizadas con difracción de rayos-X.**

La forma de los picos de la fase de acuerdo a lo que reportaron González y col., [23] se asocia al tamaño de cristal nanométrico. También, se presentan picos de baja intensidad en la Tabla 2 de la ficha patron *PDF* 21-1276, que corresponden a la fase de rutilo (R), estas reflexiones de difracción de poca intensidad sugieren que inicia la formación de la fase rutilo. Esta ficha, así como la de las demás fases que se presentaran posteriormente se pueden consultar con mayor detalle en el **Anexo F**.

### **Síntesis de la fase anatasa (muestra B)**

En la Figura 8 se muestra el patrón de DRX del material de TiO<sub>2</sub> sintetizado por el método sol-gel y tratado térmicamente a 600 °C durante 78 horas. Como se observa por la forma de los picos de difracción, se trata de un material altamente cristalino. Los distintos picos a valores de 2θ que se observan en el difractograma han sido comparados con la ficha patrón *PDF* 21-1272 de la base de datos del equipo, que en este caso corresponde a la fase anatasa del TiO<sub>2</sub>.

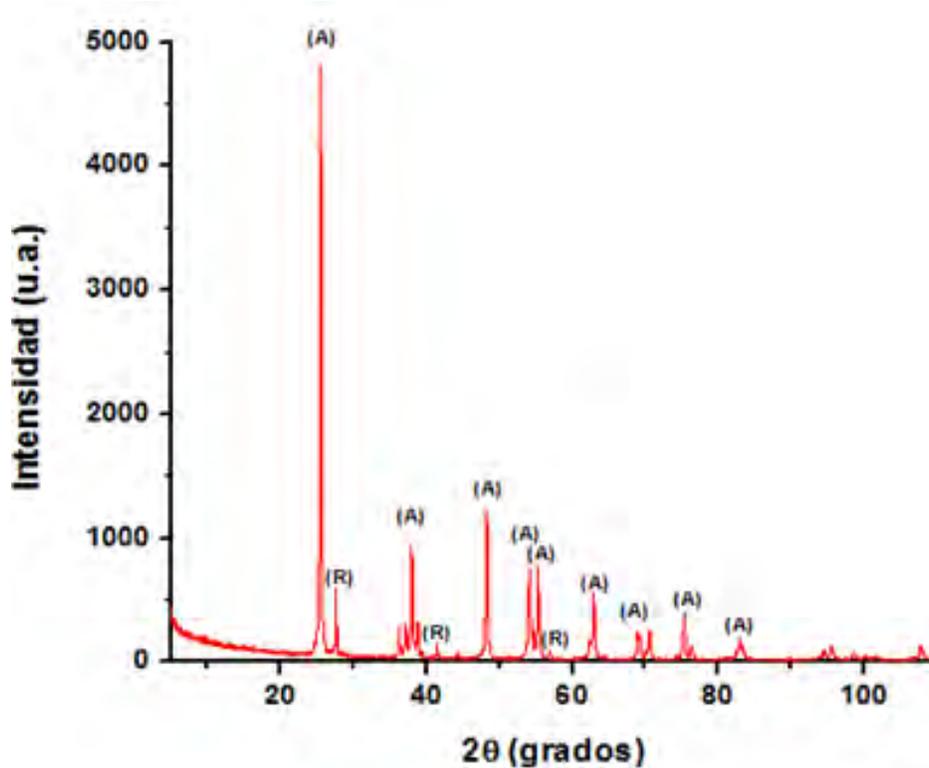


Figura 8. Difracción de rayos X de la muestra sintetizada por el método sol-gel a 600° C, que presenta las fases anatasa y rutilo.

La comparación de los picos de DRX, de la Tabla 2 que corresponde a la ficha patrón 21-1272, indican que la muestra tratada a 600 °C presenta reflexiones que corresponden a la fase anatasa (A). De acuerdo a lo que reportaron González y col. [23], el ensanchamiento de las reflexiones se asocia al tamaño de cristal y también está de acuerdo con lo reportado en Baiju y col. [24], quienes mencionan que la fase anatasa es termodinámicamente estable para tamaños de cristal pequeños. En el mismo patrón de DRX se observa la presencia de picos de muy baja intensidad asociados a la fase rutilo (R) ficha patrón *PDF* 21-1276. Estas reflexiones de difracción de poca intensidad sugieren que inicia la formación de esa fase rutilo a ésta temperatura.

2theta	Fichas		2theta	Fichas	
	00-021-1272	00-021-1276		00-021-1272	00-021-1276
25.30	100.00		98.43	2.00	
27.47		100.00	98.62		1.00
36.12		50.00	99.92	2.00	
36.98	10.00		101.34	2.00	
37.83	20.00		105.22		2.00
38.61	10.00		106.14		2.00
39.22		8.00	107.58	4.00	
41.26		25.00	109.10	4.00	
44.09		10.00	109.54	0.00	2.00
48.09	35.00		112.98	2.00	
53.94	20.00		114.01	2.00	
54.37		60.00	115.06	2.00	
55.11	20.00		116.38		4.00
56.69		20.00	117.68		4.00
62.18	4.00		118.60	4.00	
62.75	14.00		120.22		8.00
62.80		10.00	120.27	2.00	
64.10		10.00	121.90	2.00	
65.54		2.00	122.51	2.00	
68.83	6.00		122.96		8.00
69.08		20.00	123.84		8.00
69.86		12.00	131.24	2.00	
70.38	6.00		132.06		6.00
72.48		2.00	136.23	2.00	
74.10	2.00		136.79		8.00
74.48		1.00	137.64	4.00	
75.11	10.00	0.00	140.31		12.00
76.09	4.00	0.00	143.40		2.00
76.58		4.00	144.18	2.00	
79.90		2.00	150.40	4.00	
80.81	2.00		153.03	2.00	
82.22	2.00		156.32		2.00
82.42		6.00			
82.75	6.00				
83.23	4.00				
84.35		4.00			
87.55		2.00			
89.65		8.00			
90.80		4.00			
93.32	2.00				
94.28	4.00				
95.25	4.00				
95.38		6.00			
96.12		6.00			
97.29	4.00				

**Tabla 2. Reflexiones correspondientes a la fase anatasa y rutilo de las muestras sintetizadas y caracterizadas con difracción de rayos-X.**

### Síntesis de la fase rutilo (muestra C)

Cuando el material anteriormente presentado se trató térmicamente a 950 °C, se observó una disminución de la fase anatasa y un incremento de la fase rutilo como se aprecia en la Figura 9. De acuerdo a los valores reportados en la ficha patrón *PDF 21-1276* el material obtenido exhibe una completa estructura de fase rutilo del TiO<sub>2</sub>, visto por los picos intensos y característicos de esta fase, lo cual indica la transformación de anatasa a rutilo, obteniendo una pequeña mezcla de estas dos fases donde la fase rutilo es predominante a esta temperatura. Además, los picos intensos y de base angosta sugieren tamaños de cristal de rutilo grandes [23].

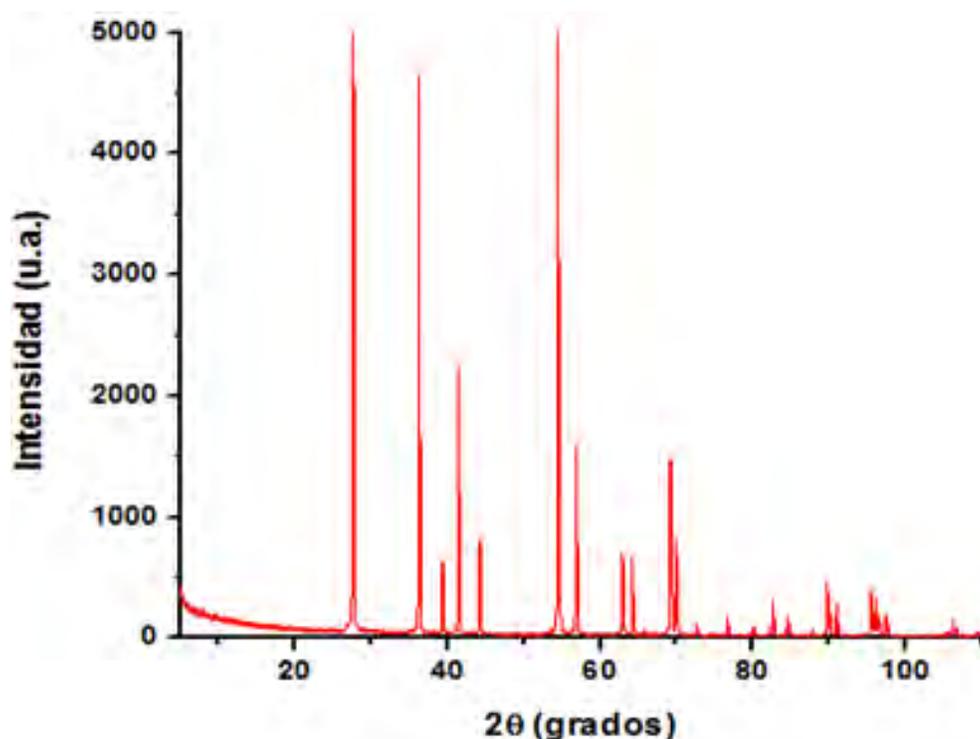


Figura 9. Difracción de rayos X de la muestra sintetizada por el método sol-gel a 950° C, que presenta fase rutilo (predominante).

### 4.2 Análisis por método Rietveld

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento que ayuda a determinar con mayor precisión parámetros estructurales de la muestra a partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental mediante el método de mínimos cuadrados. En el modelo teórico se incluyen aspectos estructurales tales como: estructura cristalina, grupo espacial, posición de los átomos en la celda unitaria, etc.

Asimismo, en el modelo teórico se incluyen factores microestructurales que contemplan la concentración de las fases presentes, tamaño de cristal y microdeformaciones. Por último, también influye el factor instrumental, el cual contempla el efecto de la óptica del equipo de difracción de rayos-X sobre la medición y cuyo efecto es el ensanchamiento de los picos de difracción.

Este método se realizó para las muestras sintetizadas. Antes de realizar el refinamiento del perfil completo por el método Rietveld se efectuó la determinación del sistema cristalino y el grupo espacial al que pertenecen de cada una de las muestras sintetizadas. Una vez realizados estos análisis se procedió a usar los datos punto a punto (Intensidad vs  $2\theta$ ) para efectuar el refinamiento de los perfiles completos usando el método Rietveld para la cuantificación de las fases y tamaño de cristal. Para ello se fijaron los parámetros que describen la geometría óptica del equipo y que son introducidos en el programa, esta geometría se presenta en el **Anexo J**.

El orden en el cual se realizó el análisis de Rietveld para las muestras sintetizadas es:

- Preparación de modelo a usar.
- Refinamiento del Background y factor de escala.
- Refinamiento de los parámetros de la celda.
- Refinamiento de los parámetros microestructurales.
- Refinamiento de las posiciones atómicas.
- Refinamiento de los factores de temperatura.
- Refinamiento de parámetros de orientación preferencial.

Los criterios de ajuste tomados en cuenta durante el refinamiento fueron  $R_{wp}$  (residuo del patrón pesado),  $R_{exp}$  (valor esperado),  $\chi^2$  (ajuste de bondad) y  $R_B$  (residuo del factor de Bragg), estos indican el avance del modelo y ayudan a decidir si el modelo propuesto es correcto y también si se ha caído en un falso mínimo, por lo que es importante tener varios indicadores para cada ciclo. Así mismo, se puede juzgar si el proceso de refinamiento es satisfactorio y además cuándo se debe detener el refinamiento. La teoría que respalda estos criterios de ajuste se presenta en el **Anexo F**.

Para realizar el método de Rietveld se utilizó el software TOPAS V 4.0 de Bruker, este es un lenguaje que emplea palabras claves para ejecutar una instrucción, y que además puede crear macros compuestas de un conjunto de palabras claves que se ejecutan en el momento de llamarla.

**Determinación de la función instrumental.** La función instrumental caracteriza el ancho a la altura media (FWHM) de los picos de difracción, originado por el difractómetro a lo largo de un amplio intervalo angular de  $2\theta$ . Para su determinación existen dos posibilidades:

1. Método Analítico: Este método se basa en el conocimiento de los parámetros fundamentales de la técnica y donde es necesario conocer las funciones que representan las contribuciones de todos los componentes de la óptica incluidas en el equipo.

2. Método experimental: Este método consiste en realizar la medición de una muestra estándar, la cual, tiene un tamaño de cristal mayor de 2000 Å y no presenta microdeformaciones. Posteriormente, con los datos obtenidos se determina la función instrumental del equipo.

El modelo del arreglo experimental (fuente de rayos X), Radiación  $K\alpha$  emitida por un ánodo de cobre. Su emisión de rayos X está reportada en la literatura (Hoelzer et al. Phys. Rev. A 6, 4554 (1997)). Cada perfil de emisión está dado por una función de Voigt, la cual es la convolución de un perfil de Gauss y uno de Lorentz. En TOPAS esto se genera empleando las siguientes palabras clave:

```
lam  
ymin_on_ymax 0.001  
la 0.579 lo 1.5405902 lh 0.4374157  
la 0.080 lo 1.5410632 lh 0.6432140  
la 0.236 lo 1.5443983 lh 0.5128764  
la 0.105 lo 1.5446848 lh 0.6872322
```

Que determina la extensión en el eje x para el cálculo del perfil de emisión. La extensión en x de cálculo de la función de emisión corresponde a aquella donde la intensidad de la curva sobre la intensidad de máxima de la curva más intensa es igual a 0.001.

La contribución de la línea K beta se da por:

$$I_{\lambda} = I_0 \frac{1}{x^2 + 1}$$

Donde  $I_{\lambda}$ ,  $I_0$  y  $I_h$ , representan la amplitud (área bajo la curva), la posición (Å) y el ancho medio (en  $10^{-3}$  Å) de la respectiva función de Voigt.

El ejemplo del cálculo de FWHM ( $\lambda$ ) del perfil de emisión de cobre se muestra en la Figura 10.

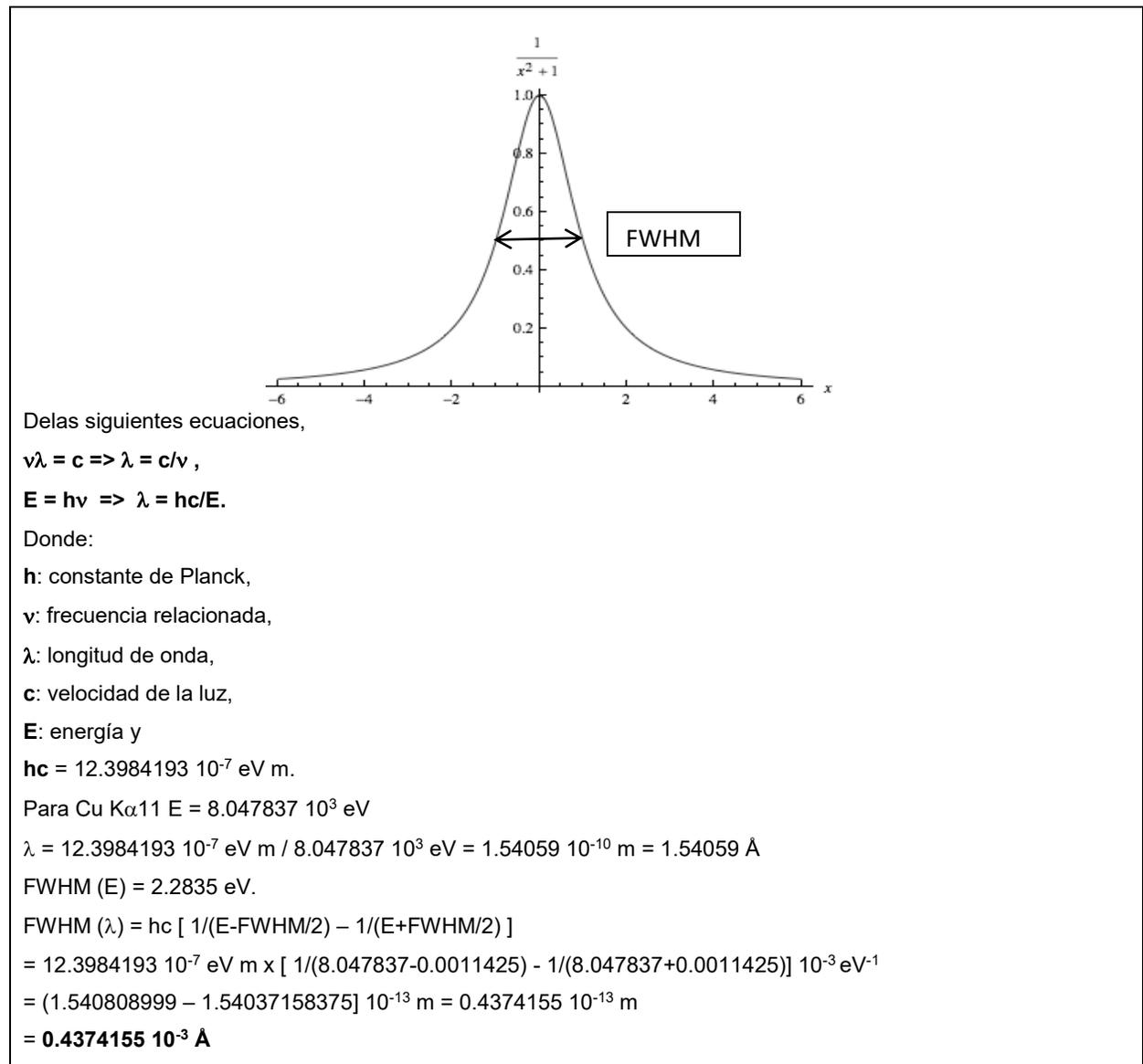


Figura 10. Perfil de emisión de cobre, ancho total en el punto medio (Full Width at Half Maximum) Cu  $K\alpha_{11}$  posición 8047.837 eV; FWHM 2.285 eV  $I = 0.957$  ;  $I_{int} = 0.579$  (área bajo la curva).

**Modelo de parámetros fundamentales.** En el código TOPAS se implementan estos parámetros para modelar la óptica del difractómetro de rayos X en geometría de Bragg-Brentano, esta geometría se presenta en el **Anexo J** con más detalle:

<b>Full_Axial_Model</b>		
<b>Óptica del haz primario</b>		
Rp	217.5	'in mm
filament_length	12	(Longitud axial de la fuente de rayos X en mm)
Divergence(,	0.5)	(Curva de divergencia fija en grados)
primary_soller_angle	2.553	(en grados)
sample_length	16	(Longitud axial de la muestra en mm)
<b>Óptica del haz secundario</b>		
Rs	217.5	'in mm
secondary_soller_angle	3.113	(en grados)
Slit_Width(,	0.075)	(Detector ranura en el plano ecuatorial en mm)
		(Para el Lynxeye, es el ancho de cada franja de Si)
receiving_slit_length	16	(Longitud axial de la ranura del detector en mm)
		(Para el Lynxeye es la longitud de la franja de Si)
LP_Factor(!th2_monochromator,	0)	(D8 Lynxeye. La polarización sólo ocurre En la muestra)

**El modelo para el fondo.** Es una contribución al difractograma cuya física se desconoce (o no se quiere atender) y por lo tanto no se modela explícitamente. Por ejemplo, la dispersión incoherente producida en el haz primario, la fluorescencia, la dispersión en el porta muestras, y la dispersión coherente o incoherente producida por fases desconocidas, de manera genérica se modela el fondo con un polinomio (Chevichev, Lagrange), en el código TOPAS el polinomio de Chevichev se modela con la palabra clave **bkg** lleva implícito el hecho de que se ajuste el difractograma experimental con la función generada por este polinomio.

Para calcular el factor de estructura se requiere conocer la estructura cristalina; es decir, se requiere conocer el grupo espacial que representa la distribución de sus átomos en la celda unitaria, los parámetros de celda, y las posiciones de los átomos de la base en la celda unitaria, así como el número de ocupación de estos átomos en los sitios que les corresponden.

Esta información se emplea como la aproximación cero para el refinamiento. Muchos de estos éstos parámetros serán variados durante la minimización de la función  $S_y$  (factor de escala), y sus valores finales corresponderán a los de la fase en estudio. A continuación, se proporciona la cristalografía de las fases que se desean refinar en las muestras sintetizadas.

**Fase: Brookita**

**Grupo espacial:** Pbc<sub>a</sub> (61)

**Parámetros de red [angstroms]**

**a** = 9.166

**b** = 5.436

**c** = 5.135

**a/b**=1.686; **b/c**= 1.059; **c/a**=0.560

**Ángulos**

$\alpha = \beta = \gamma = 90$

**Posiciones de los átomos de la base (en fracciones de los parámetros de red)**

Sitio	Elemento	Símbolo Wyckoff	X	Y	Z	Ocupación	No. Coord.
Ti1-8	Ti	8c	0.127	0.113	0.873	1	3
O1-8	O	8c	0.010	0.155	0.180	1	3
O9-16	O	8c	0.230	0.105	0.465	1	6

**Fase: Rutilo**

**Grupo espacial:** P4<sub>2</sub>/mnm(136)

**Parámetros de red [angstroms]**

**a** = 4.58

**b** = 4.58

**c** = 2.97

**a/b**=1; **b/c**= 1.542; **c/a**=0.648

**Ángulos**

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

**Posiciones de los átomos de la base (en fracciones de los parámetros de red)**

Sitio	Elemento	Símbolo Wyckoff	X	Y	Z	Ocupación	No. Coord.
Ti	Ti	4a	0	0	0	1	6
O1	O	8e	0.304	0.304	0	1	3

## Fase: Anatasa

Grupo espacial:  $I4_1/amd$  (141)

Parámetros de red [angstroms]

$a = 3.7845$

$b = 3.7845$

$c = 9.514$

$a/b=1$   $b/c= 0.398$ ;  $c/a=2.514$

Ángulos  $\alpha = \beta = \gamma = 90$

Posiciones de los átomos de la base (en fracciones de los parámetros de red)

Sitio	Elemento	Símbolo Wyckoff	X	Y	Z	Ocupación	No. Coord.
Ti	Ti	4a	0	0.75	0.125	1	6
O1	O	8e	0	0.25	0.0816	1	3

**El tamaño promedio de cristal (ecuación de Debye-Scherrer).** El tamaño finito del cristal genera un ensanchamiento de los picos de difracción que depende de las dimensiones de los cristales y del ángulo de difracción.

El análisis de los patrones de difracción experimentales muestra que este ensanchamiento, se modela correctamente con una curva Lorentziana cuyo ancho total a la mitad del máximo (FWHM, por sus siglas en inglés de "Full Width at Half Maximum")  $H_L$  está dado por:

$$H_L = (\lambda / \cos \theta) (1/D) = \lambda / (D \cos \theta) = (\lambda / \cos \theta) (1/D),$$

donde:

$D$  es el tamaño promedio del cristal y  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X. A continuación, se muestra el modelado de esta ecuación empleando el código TOPAS.

```
prm aver_size 100      (100 es el tamaño promedio de cristal inicial propuesto en nm )
lor_fwhm = 5.72957795130823 * Lam / (Cos(Th) * aver_size) ;
```

**Lam** contiene el espectro de emisión del tubo de rayos .

A partir del modelado teórico de los patrones de difracción obtenidos se puede saber las fases presentes y el tamaño de cristal de las fases en cada una de las muestras sintetizadas. A continuación, se presentan los resultados del refinamiento Rietveld con el programa TOPAS de cada una de las muestras sintetizadas.

### Muestra A (Análisis Rietveld de la fase brookita, método hidrotermal)

Este material fue caracterizado por el método de los parámetros fundamentales empleando el software TOPAS, con el cual se determinó un tamaño promedio de cristal de las fases presentes de **13 nm** fase brookita y **14 nm** para la fase rutilo. La fase brookita presenta la estructura cristalina ortorrómbica y el rutilo tetragonal con parámetros de red (Å) **a** = 9.19943, **b** = 5.46385 y **c** = 5.16808 para la fase brookita, y **a** = 4.61616, **b** = 4.61616 y **c** = 2.95530 de la fase rutilo. Sus grupos espaciales son Pbc<sub>a</sub> (brookita) y P4<sub>2</sub>/mnm (rutilo).

En la Figura 11 se muestra el difractograma obtenido al medir esta muestra en el equipo y haber realizado el refinamiento por el método Rietveld en el intervalo angular de 2θ de 0 a 120 grados, el patrón de difracción corresponde tal como lo indica las tarjetas de cada fase presentes. Es importante resaltar que con el análisis Rietveld no se puede descartar una posible presencia de la fase anatasa, con un porcentaje menor que 3% en el material sintetizado.

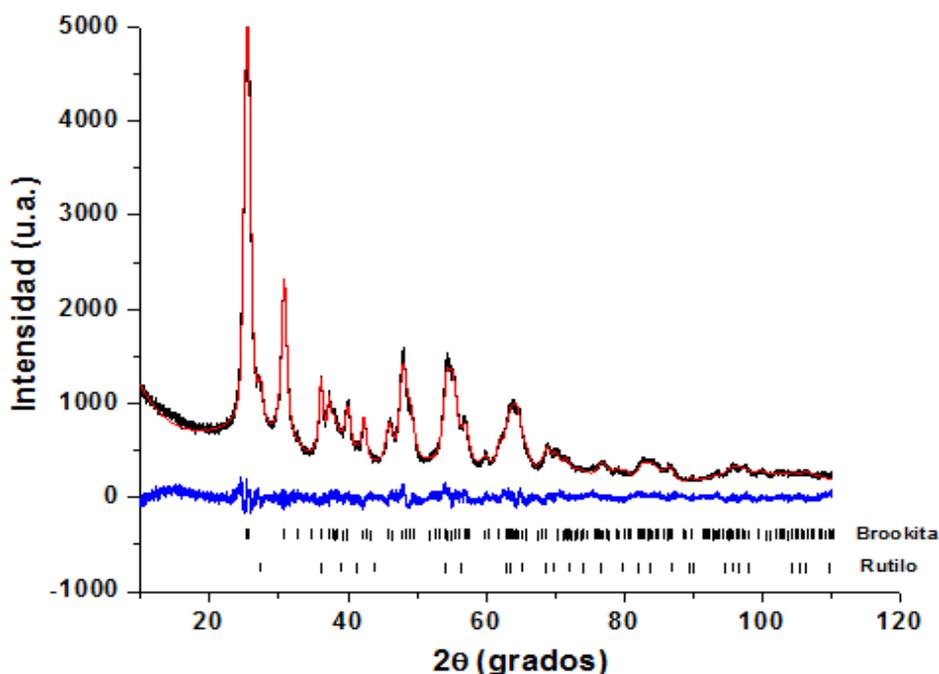


Figura 11. Difractograma experimental de la muestra sintetizada a 80 °C por método hidrotermal, la línea roja, representa el modelo generado por el software empleado, mientras que la línea azul, es la diferencia entre el patrón de difracción experimental y el patrón teórico generado por el modelo matemático.

Así mismo, en la figura se muestra el perfil observado en negro y el perfil calculado en rojo solapados como resultado del ajuste, mientras que el color azul es la diferencia, donde como resultado cuantitativo del refinamiento se obtuvieron los valores de los criterios de ajuste  $R_{wp}=8.4$  ,  $R_{exp}=4.7$   $\chi^2 = 1.7$  y  $R_b=1.4$ .

### Muestra B (Análisis Rietveld de la fase anatasa, método sol-gel)

Se determinó un tamaño promedio de cristal de las fases presentes de **58 nm** fase anatasa y **107 nm** para la fase rutilo. Ambas fases presentan una estructura tetragonal, con parámetros de red (Å) **a = 3.78415**, **b = 3.78415** y **c = 12.41511** para la fase anatasa, y **a = 4.59330**, **b = 4.59330** y **c = 2.95935** de la fase rutilo. Sus grupos espaciales son  $I4_1/amd$  (anatasa) y  $P4_2/mnm$  (rutilo).

En la Figura 12 se muestra el difractograma obtenido al medir esta muestra en el equipo y haber realizado el refinamiento por el método Rietveld en el intervalo angular de  $2\theta$  de 0 a 120 grados, el patrón de difracción corresponde tal como lo indica las tarjetas de cada fase presentes.

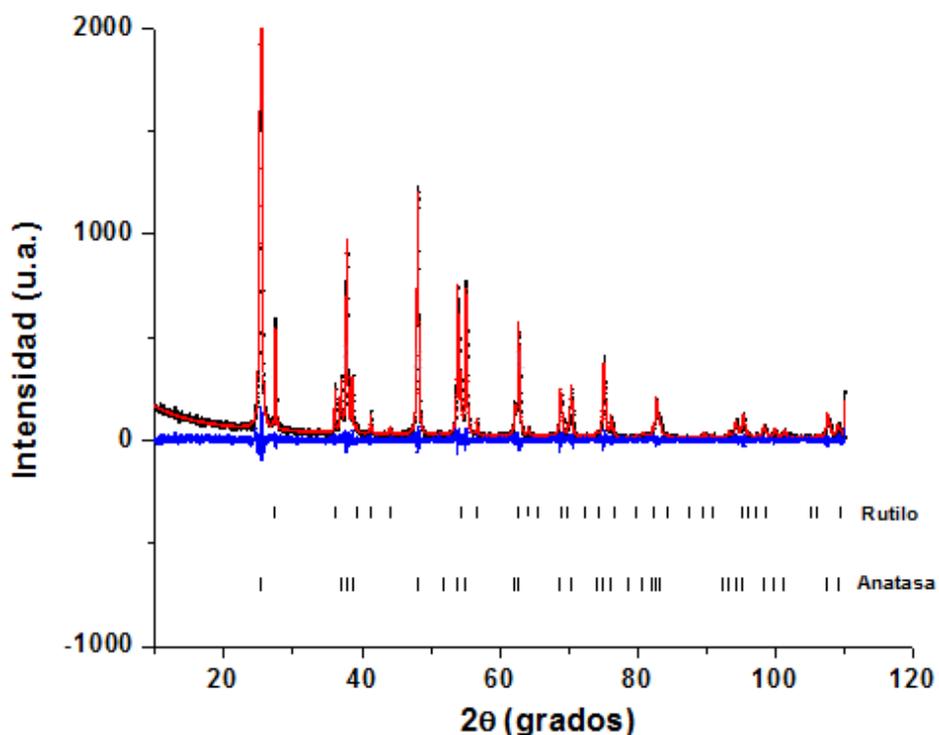


Figura 12. Difractograma experimental de la anatasa sintetizada a 600 °C por método sol-gel, la línea roja representa el modelo generado por el software empleado y la línea azul, es la diferencia entre el los difractogramas experimental y el modelo matemático.

En la Figura se muestra el perfil observado en negro y el perfil calculado en rojo solapados como resultado del ajuste, mientras que el color azul es la diferencia, el resultado cuantitativo del refinamiento se obtuvieron los valores de los criterios de ajuste  $R_{wp}=13.3$ ,  $R_{exp}=10.3$ ,  $\chi^2=1.2$  y  $R_b=1.4$ .

### Muestra C (Análisis Rietveld de la fase rutilo, método sol-gel)

Se determinó un tamaño promedio de cristal de la fase presente de **263 nm** fase rutilo. La fase rutilo presenta estructura cristalina tetragonal con parámetros de red (Å) **a = 4.59330**, **b = 4.59330** y **c = 2.95935**. Su grupo espacial  $P4_2/mnm$ .

En la figura 13 se muestra el difractograma obtenido al medir esta muestra en el equipo y haber realizado el refinamiento por el método Rietveld en el intervalo angular de  $2\theta$  de 0 a 120 grados, el patrón de difracción corresponde tal como lo indica las tarjetas de cada fase presentes.

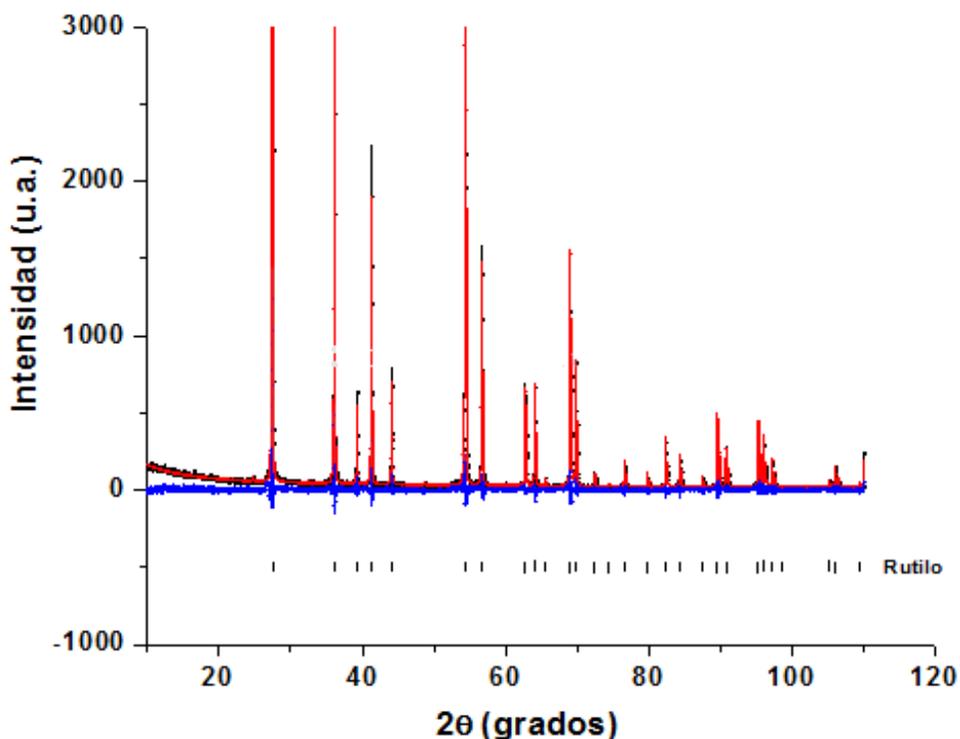


Figura 13. Difractograma experimental de la fase rutilo sintetizada a 950 °C por método sol-gel, la línea roja representa el modelo generado por el software empleado y la línea azul, es la diferencia entre los difractogramas experimental y el modelo matemático.

En la Figura se muestra el perfil observado en negro y el perfil calculado rojo solapados como resultado del ajuste, mientras que el color azul es la diferencia, el resultado

cuantitativo del refinamiento se obtuvieron los valores de los criterios de ajuste  $R_{wp}=14.5$  ,  $R_{exp}=10.0$   $\chi^2 =1.4$  y  $R_b=1$ .

Estos resultados de los refinamientos realizados en cada una de las muestras sintetizadas, así como, los errores de cada uno de los modelos pueden apreciarse con más detalle en los reportes de los refinamientos que están en el **Anexo J** de este trabajo. En la Tabla 3 se presenta el resumen de los refinamientos realizados en las muestras.

Análisis Rietveld de los polvos de TiO <sub>2</sub> puro.							
Metodo de síntesis	Muestra	Fases cristalinas (%)			Tamaño de cristal (nm)		
		B	A	R	B	A	R
Hidrotermal	A	74	2	24	13	3	14
	B	_____	94	6	_____	58	107
Sol-Gel	C	_____	_____	100	_____	_____	263

(B) Brookita, (A) Anatasa, (R) Rutilo

**Tabla 3. Porcentajes de las fases presentes y tamaños de cristal calculados con el refinamiento Rietveld de las muestras sintetizadas.**

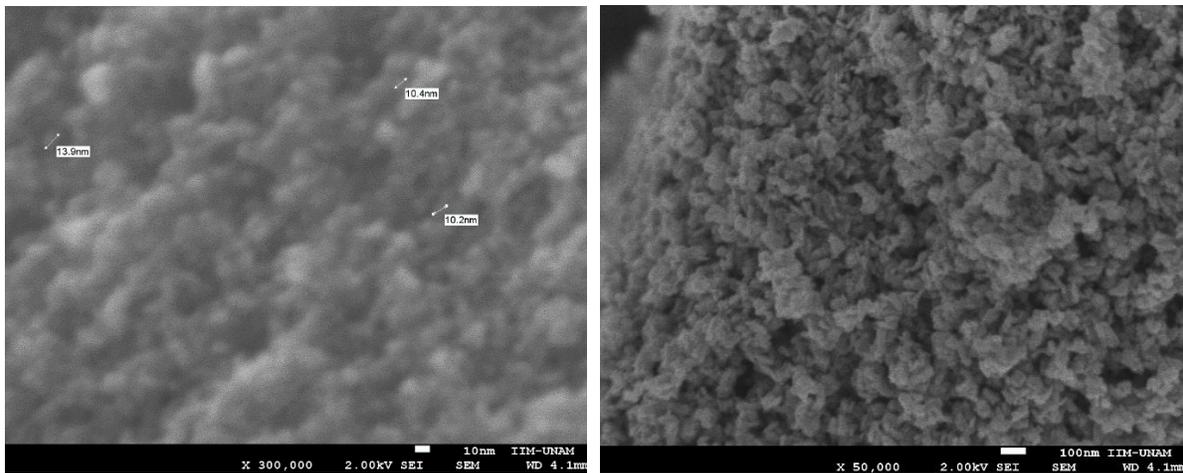
Cabe mencionar que estos resultados son un análisis teórico realizado con los datos obtenidos de los patrones de difracción y son complementarios a las distintas técnicas de caracterización que posteriormente se analizan para corroborar estos resultados obtenidos.

### 4.3 Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) se empleó como una herramienta que nos permite obtener una imagen topográfica muy ampliada de las muestras sintetizadas, para analizar la morfología de los materiales sintetizados.

#### MEB de la muestra A

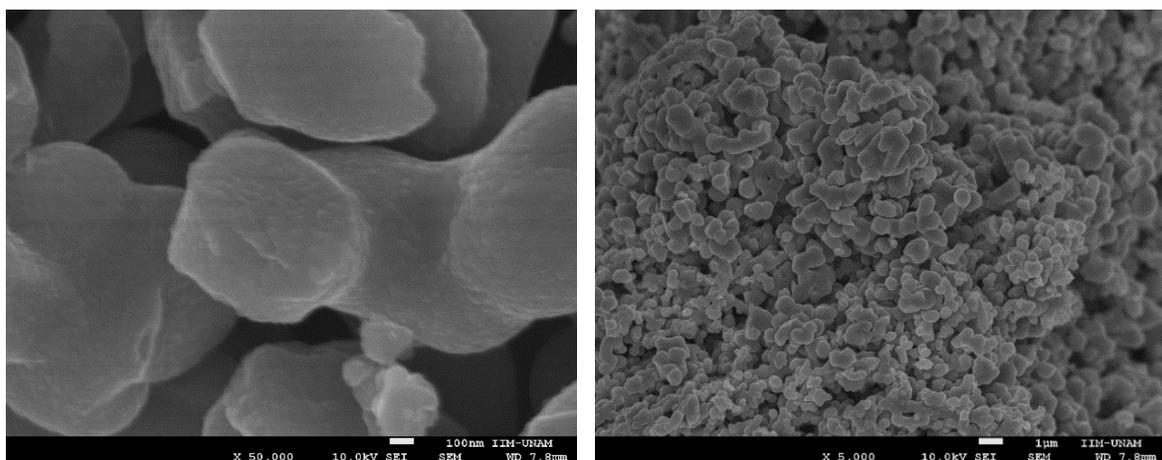
En las micrografías de la Figura 14 se observa los aglomerados que presenta la muestra A que corresponde a un porcentaje mayoritario de la fase brookita del TiO<sub>2</sub>. Estos aglomerados están constituidos por cristales de las fases presentes, comprendidos entre 13 nm y 14 nm mayoritariamente de las fases brookita de la muestra, asociados al patrón de difracción de rayos X y el análisis Rietveld descrito previamente.



**Figura 14. Micrografías de la muestra A, donde se observa tamaños de los aglomerados presentes en este material, sintetizado por el método hidrotermal.**

### **MEB de la muestra B**

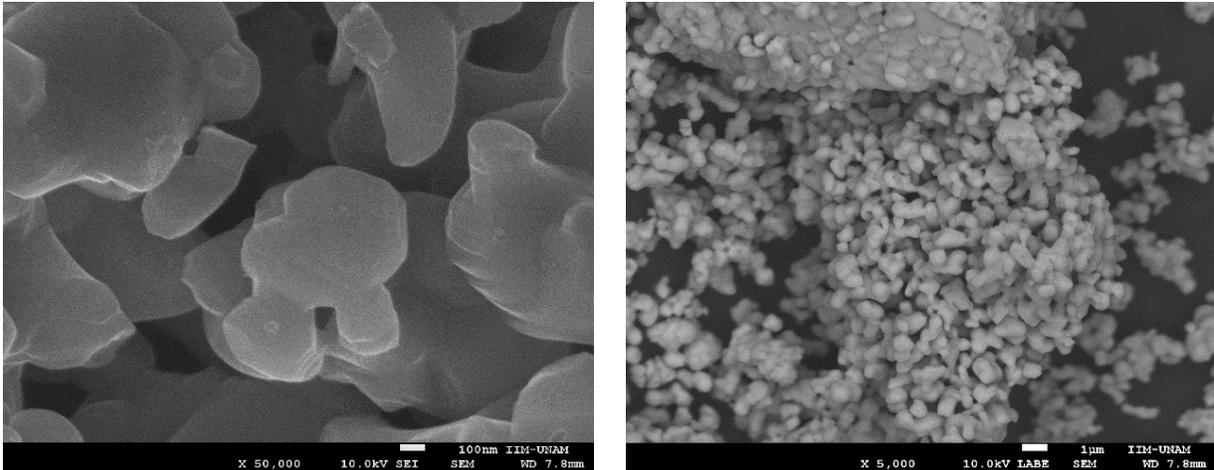
Con el tratamiento térmico a 600 °C para obtener la muestra B se favoreció la formación de la fase anatasa. En este material se presentan un tamaño de cristal de 58 nm de la fase anatasa y 107 nm de la fase rutilo. En las micrografías de la Figura 15 se observan los aglomerados que se forman a partir de estas fases. Las imágenes obtenidas en combinación con el patrón de difracción de rayos X y el análisis Rietveld descrito previamente, muestran la presencia de una mezcla de ellas, 94 % de anatasa y 6 % de rutilo.



**Figura 15. Micrografía de la muestra B, donde se observa el tamaño de los aglomerados presentes en este material, sintetizado por el método sol-gel y con el tratamiento térmico a 600 °C.**

### **MEB de la muestra C**

Como puede apreciarse en las micrografías de la Figura 16 de los polvos de  $\text{TiO}_2$  tratados térmicamente a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  para obtener la muestra **C**, los materiales exhibieron aglomerados mucho más grandes a comparación de las muestras anteriores. Estos aglomerados están constituidos únicamente de cristales de la fase rutilo, con un tamaño de cristal aproximado de  $263\text{ nm}$ , obtenido por refinamiento Rietveld descrito previamente.



**Figura 16. Micrografía de la muestra C, donde se observa el tamaño de los aglomerados presentes en este material, sintetizado por el método sol-gel y con un tratamiento térmico a  $950\text{ }^\circ\text{C}$ .**

Los resultados obtenidos por MEB, en combinación con los patrones de difracción de rayos X y el análisis Rietveld de las difracciones medidas describen aglomerados manométricos, constituidos por las fases presentes en cada material obtenido. Cabe mencionar que estos resultados concuerdan con los presentados por González y col. [23], quienes han reportado que la fase anatasa generalmente exhibe un tamaño de cristal inferior al de los cristales de rutilo y a su vez la fase brookita exhibe un tamaño menor al de la fase anatasa y rutilo por síntesis hidrotermal, así como la formación de aglomerados de forma rocosa que crecen conforme al aumento de la temperatura del tratamiento térmico. Mientras que la muestra A se tienen tamaños de aglomerados manométricos que pueden asociarse a una mayor área superficial activa.

#### 4.4 Análisis por Espectroscopia Raman

Los resultados de la caracterización por espectroscopia Raman de las muestras sintetizadas por método sol-gel hidrotérmal se ven en las Figuras 17 y 18. A partir de estos picos ó corrimientos Raman (modos) que aparecen en cada una de los materiales sintetizados, se puede conocer las fases alotrópicas cristalinas del TiO<sub>2</sub> que están presentes en cada una de las muestras sintetizadas. Los modos característicos de las fases son las que se muestran en la Tabla 4.

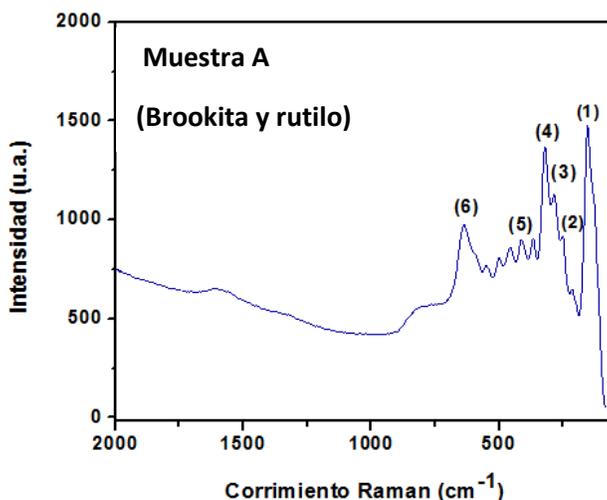


Figura 17. Espectro Raman del material sintetizado por el método hidrotérmal.

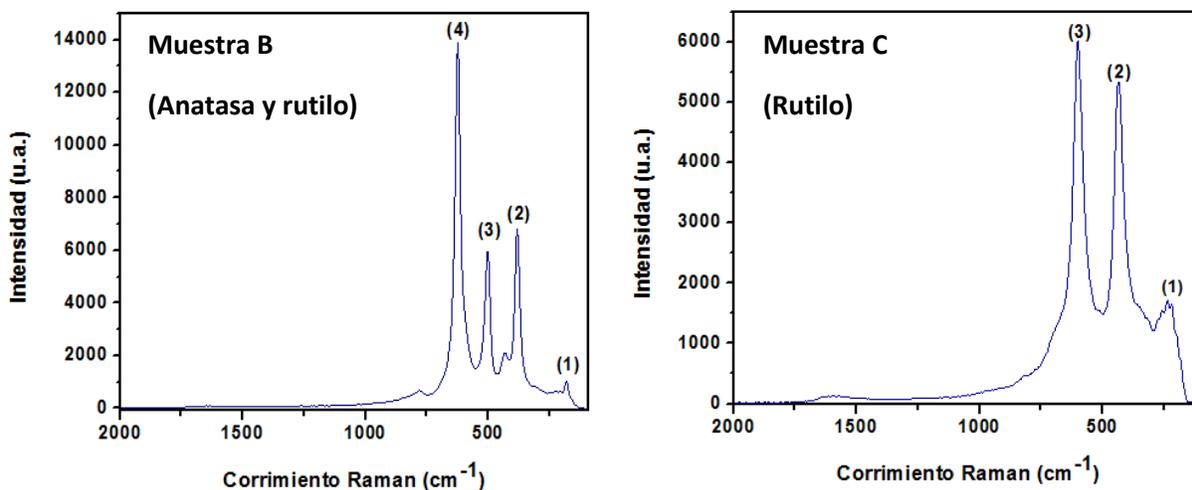


Figura 18. Espectro Raman de los materiales sintetizados por el método sol-gel.

Muestra A (Fase predominante brookita)		Muestra B (Fase predominante anatasa)		Muestra C (Fase predominante rutilo)	
Obtenido [cm <sup>-1</sup> ]	Referencia [cm <sup>-1</sup> ]	Obtenido [cm <sup>-1</sup> ]	Referencia [cm <sup>-1</sup> ]	Obtenido [cm <sup>-1</sup> ]	Referencia [cm <sup>-1</sup> ]
(1) 156	147	(1) 185	153	(1) 235	195
(2) 245	243	(2) 381	395	(2) 438	447
(3) 287	277	(3) 502	517	(3) 610	612
(4) 320	319	(4) 622	638		
(5) 365	358				
(6) 637	582				

**Tabla 4. Modos Raman (cm<sup>-1</sup>) de los materiales sintetizados por método hidrotérmico y sol-gel, comparados con las fases alotrópicas del TiO<sub>2</sub> (puras) de la bibliografía consultada.**

Como puede verse, cada una de las fases alotrópicas del TiO<sub>2</sub> en las muestras sintetizadas, presentan un espectro característico de la fase predominante que la constituye, los modos Raman obtenidos se compararon y en términos generales corresponden con los reportados en la bibliografía [25, 26]. No obstante, se observan diferencias significativas en las bandas débiles a bajos números de onda (<200 cm<sup>-1</sup>) (banda 1 en la Tabla 4) entre lo reportado en la bibliografía y el resultado de este trabajo para las muestras B y C. Lo anterior podría deberse a que en las muestras B y C hay mezcla de fases mientras que los datos de la literatura se refieren a fases puras.

#### **4.5 Análisis por Espectroscopia Infrarroja (IR)**

Los espectros de infrarrojo obtenidos de los materiales tratados a una temperatura de 600 °C (muestra B) y 950 °C (muestra C) se presentan en la Figura 20. Con este estudio se buscaba determinar las bandas características de cada una de las fases predominantes presentes en los materiales sintetizados.

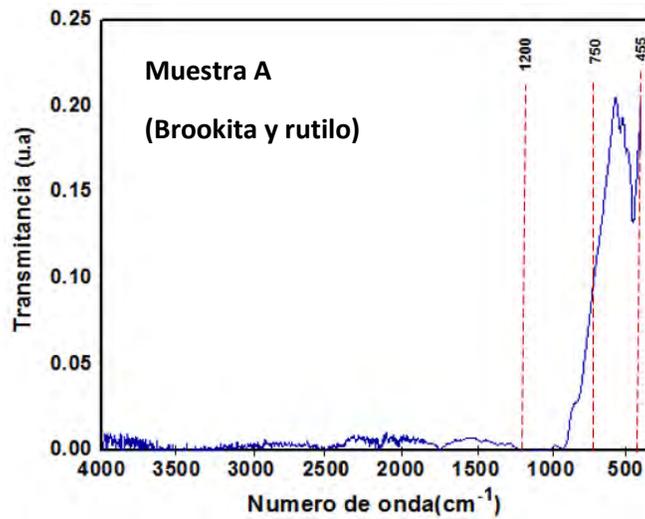


Figura 19. Espectro infrarrojo del material sintetizado (fase brookita) por el método hidrotermal.

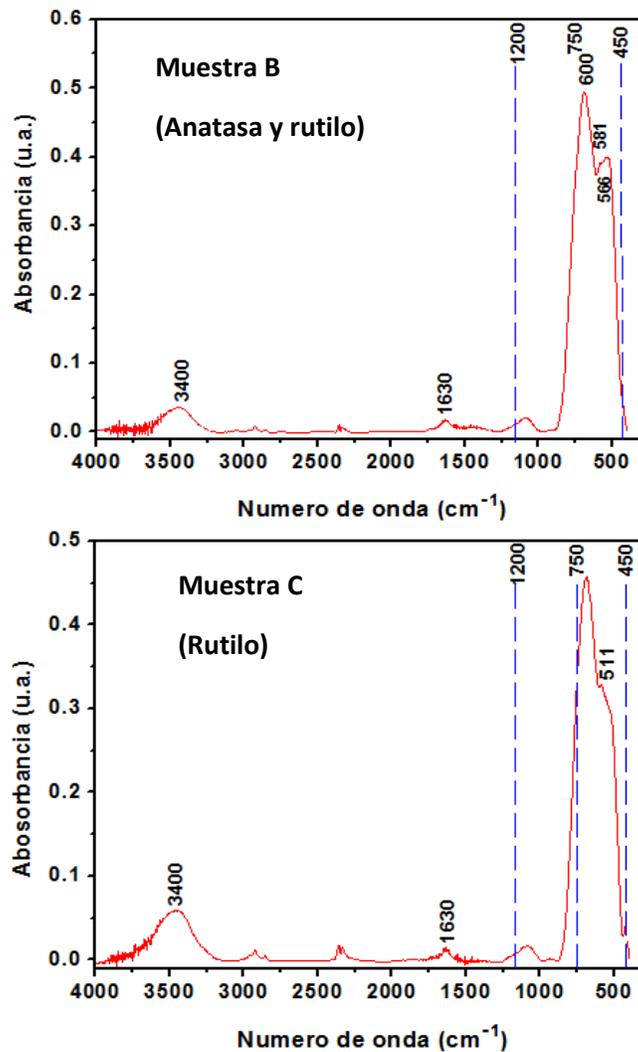


Figura 20. Espectro infrarrojo de las muestras B (fase anatasa predominante) y C (fase rutilo predominante), sintetizadas por el método sol-gel.

Estas dos muestras sintetizadas por el método sol-gel presentan una banda localizada alrededor de los  $3400\text{ cm}^{-1}$  que son atribuidas a estiramientos vibracionales de los grupos -**OH**, mientras que la señal localizada a  $1630\text{ cm}^{-1}$  es asignada a vibraciones correspondientes al modo de flexión del agua.

La región de  $1200$  a  $450\text{ cm}^{-1}$  ambos espectros presentan una banda de área grande que se define aún más a medida que se aumenta la temperatura, Las bandas ubicadas a  $566$  y  $581\text{ cm}^{-1}$ , se pueden asociar a los enlaces que se forman entre el oxígeno y el titanio **O-Ti-O** [28], mientras que la banda a  $600\text{ cm}^{-1}$  también se puede asociar al modo vibracional del grupo **Ti-O**.

En el espectro de IR de la muestra tratada a  $950\text{ °C}$  se aprecian las dos bandas alrededor de  $450$  y  $750\text{ cm}^{-1}$  que son características de las fases alotrópicas del  $\text{TiO}_2$ , que en la fase anatasa son más definidas a diferencia del rutilo en el cual se ve una disminución en la banda ubicada a  $511\text{ cm}^{-1}$  a medida que se incrementó la temperatura y que es característica de los enlaces **Ti-O** principalmente [27].

En la figura 19 se muestra el espectro de infrarrojo obtenido del material sintetizado por el método hidrotermal a  $80\text{ °C}$ . De la misma manera que en las dos muestras B y C, las bandas ubicadas a  $566$  y  $581\text{ cm}^{-1}$  se pueden asociar a los enlaces que se forman entre el oxígeno y el titanio **O-Ti-O**. Las dos bandas alrededor de  $450$  y  $750\text{ cm}^{-1}$  más definidas también se presentan en esta muestra A. Una tercera banda que se presenta a  $455\text{ cm}^{-1}$  es asociada a la fase brookita [29], y que en los otros materiales no se presenta por la usencia de esta fase.

Como se pudo observar en los espectros IR de las tres muestras sintetizadas se presenta las bandas características de los enlaces **Ti-O**; Así como en las tres muestras podemos ver los modos vibracionales de los octaedros que forma el  $\text{TiO}_2$ , las diferencias que se presentan en de los espectros es debido a los acomodados de cada una de fase mayoritarias presentes del  $\text{TiO}_2$ .

#### 4.6 Análisis por Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa

Uno de los parámetros para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados de  $\text{TiO}_2$  es la energía de banda prohibida o “Band-Gap” ( $E_g$ ), ya que determina a qué longitud de onda es efectiva la fotoexcitación del material y la capacidad de oxidación-reducción del mismo. La energía de banda prohibida de un semiconductor puede estimarse mediante espectroscopia UV-Vis, a partir de la rama lineal de absorción inicial de radiación considerando una proporcionalidad directa entre la función de **Kubelka-Munk**,  $F(R)$  [30].

Debe tenerse en cuenta que son numerosas las variables influyentes en su valor tales como el tamaño de cristal, estado de agregación de las partículas, impurezas presentes en el sólido, método de síntesis, etc. Teniendo presentes las variables antes mencionadas la energía de la banda prohibida de los materiales sintetizados se calculó a partir de los espectros de UV-Vis por reflectancia difusa (Figura 21). En esta figura se pueden observar las bandas de absorción características de las muestras constituidas por las fases alotrópicas del  $\text{TiO}_2$ , y comparadas contra el material Degussa P25® (material catalítico más utilizado) en el intervalo de 250-450 nm. La energía de banda prohibida de los materiales de  $\text{TiO}_2$  calculadas se pueden ver en el **Anexo K**.

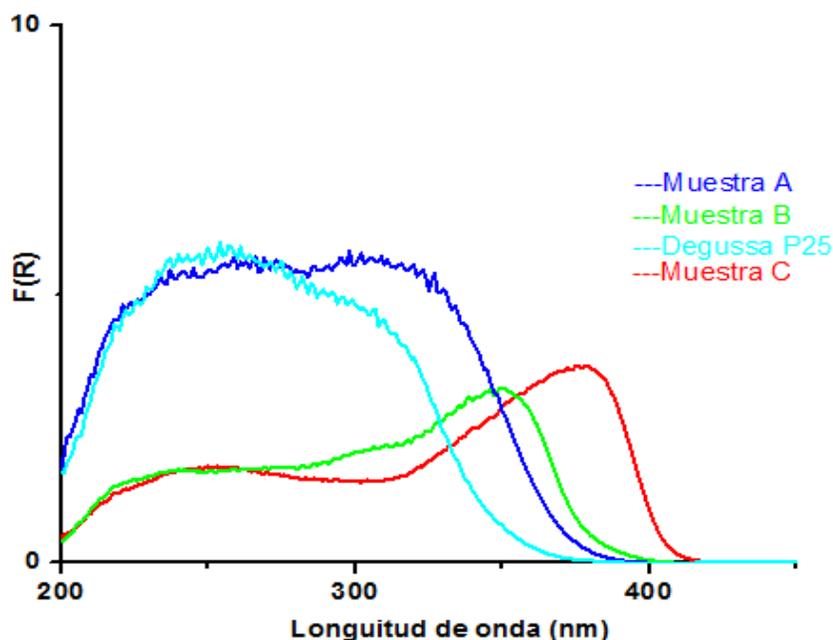


Figura 21. Espectros UV-Vis de las muestras sintetizadas comparadas con el material Degussa P25® comercial.

Muestra	% de fases TiO <sub>2</sub>	Tamaños de cristal (nm)	Eg (eV)
Muestra A	74 brookita, 24 rutilo y 2 de anatasa	13 brookita, 14 rutilo	3.30
Muestra B	94 anatasa, 6 rutilo	58 anatasa, 107 rutilo	3.30
Muestra C	Mayoritario rutilo	263	3.09
Degussa P25	74% anatasa, 24% rutilo	~25	3.33

**Tabla 5. Valores calculados de la energía de banda prohibida de los materiales sintetizados y del Degussa P25®.**

Se observa que hay un desplazamiento hacia el azul de los materiales B y C. El desplazamiento hacia el azul del borde de adsorción indica una disminución en la energía de la banda prohibida [33]. Además, el patrón de dispersión de UV-Vis indica la condición de coordinación del Ti<sup>4+</sup> en el TiO<sub>2</sub>.

También, como se puede observar en los valores obtenidos de Band-Gap para cada material sintetizado se pueden ver en la Tabla 5, calculados por medio de los espectros de UV-Vis. En la literatura se ha reportado que el TiO<sub>2</sub> con una estructura cristalina de anatasa tiene un Eg=3.2 eV, rutilo Eg=3.0 eV, y brookita Eg=3.0~3.3 eV considerando su nivel de Fermi [31,32]. Estos valores de cada fase corresponden aproximadamente a los valores obtenidos en cada material, que presenta mayoritariamente el porcentaje de cada una de ellas.

La banda prohibida del sitio de borde de adsorción se decide principalmente mediante la coordinación del Ti y del tamaño de grano del TiO<sub>2</sub>. Cuando la coordinación de los iones de Ti<sup>4+</sup> en los agregados de TiO<sub>2</sub> se incrementa, el borde de adsorción se desplazaría a mayores longitudes de onda. Es decir, cuando la longitud de onda de adsorción se encuentra entre 350 y 400 nm esto indica la presencia de partículas de TiO<sub>2</sub> con mayor tamaño. Por otro lado, la fuerte banda de adsorción alrededor de 280-300 nm se atribuye a los átomos de titanio en coordinación octaédrica, los cuales, están bien distribuidos y con un tamaño de partícula menor a 50 nm [34].

#### 4.7 Análisis de la fotodegradación

Como se describió en el apartado 3.4 se realizó la degradación de 250 mL de disolución de 30 mg/L (ppm) de ibuprofeno en el arreglo experimental ya descrito también. Estas condiciones son típicas para llevar a cabo los procesos de fotodegradación con las distintas

muestras sintetizadas de  $\text{TiO}_2$  y del material comercial Degussa P25®. Se procedió primero a realizar el análisis y determinación de la mineralización de cada una de las pruebas realizadas, obteniendo un porcentaje de mineralización de ibuprofeno para cada una de las muestras.

Posteriormente, con la ayuda de la técnica de UV-Vis se realizó el seguimiento de la degradación de ibuprofeno construyendo la curva de calibración y, con ella se calculó la ecuación de la recta para saber las concentraciones, a cualquier tiempo y determinar la constante de cinética de degradación de cada una de las pruebas, como se explicó en el apartado 3.4.3.

### Determinación de la mineralización.

Para el porcentaje de mineralización se realizó el seguimiento del COT presente en las disoluciones de las pruebas de fotodegradación de las muestras tomadas a diferentes intervalos de tiempo, durante la degradación por cada proceso de los materiales sintetizados. En la Figura 22 se muestran los resultados de mineralización para cada proceso de los materiales sintetizados.

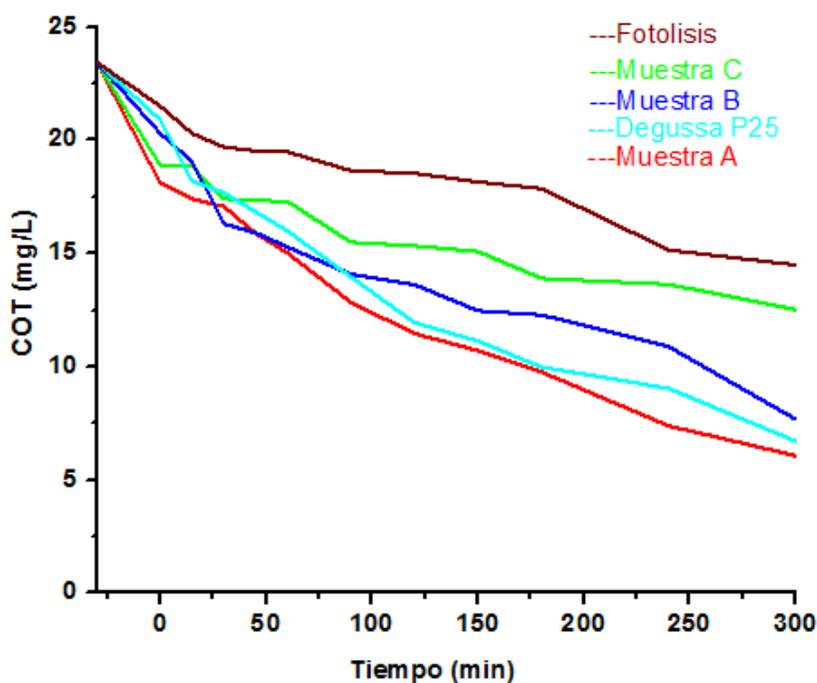


Figura 22. Gráfico de la variación del carbono orgánico total (COT), de las distintas pruebas de fotodegradación usando una disolución de ibuprofeno de 30 ppm.

En la Tabla 6 se muestran los resultados del porcentaje de mineralización de cada una de las muestras, con las cuales se realizaron los estudios de fotodegradación de ibuprofeno y que fueron calculadas como se explicó anteriormente, en la sección 3.4.2.

Muestras	% de fases TiO <sub>2</sub>	Tamaños de cristal (nm)	% Mineralización
<b>Muestra A</b>	74 brookita, 24 rutilo y 2 de anatasa	13 brookita, 14 rutilo	74.09
<b>Muestra B</b>	94 anatasa, 6 rutilo	58 anatasa, 107 rutilo	67.22
<b>Muestra C</b>	Mayoritario rutilo	262.60	46.56
<b>Degussa P25®</b>	75% anatasa, 25% rutilo	~25	71.36
<b>Fotolisis</b>			38.20

**Tabla 6. Porcentajes de mineralización de cada una de las muestras con las cuales se realizaron los estudios de fotodegradación de ibuprofeno.**

El porcentaje de mineralización del ibuprofeno por fotolisis fue pequeño, menor al 40% lo que indica que cerca del 40% de ibuprofeno puede ser mineralizado después de 300 minutos de irradiación de luz UV. El menor porcentaje de mineralización se presentó en la muestra C, mientras que con la prueba que se realizó con la muestra A fue la que obtuvo la mejor respuesta con una mineralización del 74%, seguida del material Degussa P25® con 71 %.

#### **Determinación de la cinética de degradación.**

En primer lugar, se realizó la construcción de la curva de calibración [22] de ibuprofeno con los datos del **Anexo G** y graficados en función de la longitud de onda en nm para conocer el pico máximo de absorción. En la Figura 23 se observa que este pico posee un valor de 222 nm. Este valor se utiliza para preparar la curva de calibración correspondiente.

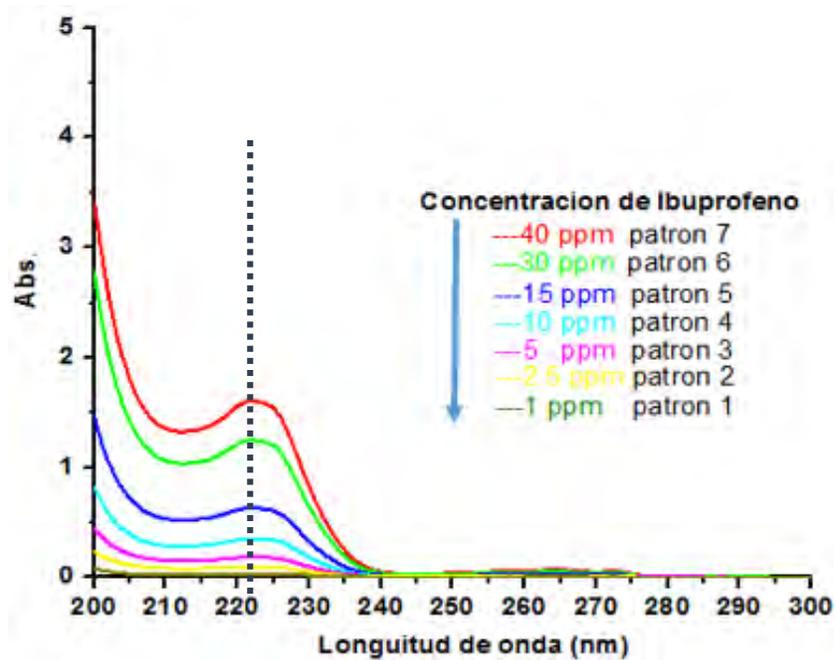


Figura 23. Bandas de absorción de las distintas concentraciones de ibuprofeno (ppm).

Patrón	Concentración (mg/L)	Absorbancia A (nm)
1	1	0.035
2	2.5	0.099
3	5	0.185
4	10	0.354
5	15	0.632
6	30	1.250
7	40	1.606

Tabla 7. Absorbancia de los patrones de ibuprofeno a 222 nm.

En la Tabla 7. se tabulan los valores de cada una de los valores de absorbancia (**A**) en función de cada una de las concentraciones de ibuprofeno, correspondientes al pico máximo de absorción (222nm).

Para poder calcular la curva de calibración del ibuprofeno, los datos de la Tabla 7 se graficaron en la Figura 24; a la cual se le realizó una regresión lineal para calcular la ecuación a la cual obedece.

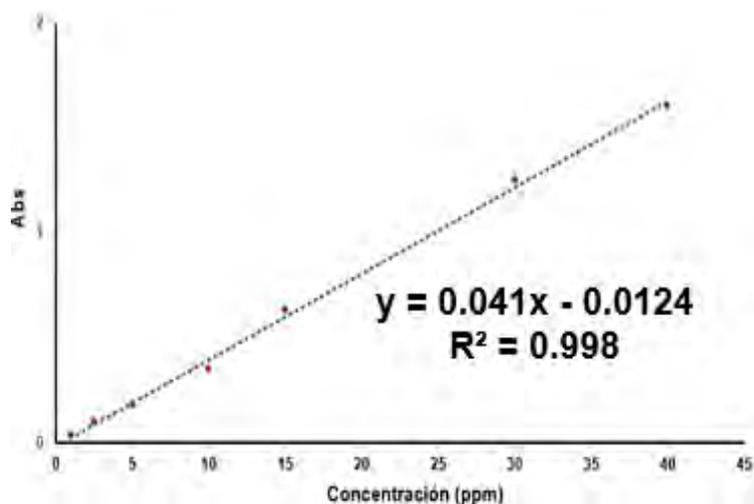


Figura 24. Curva de calibración del ibuprofeno a 222 nm.

Esta gráfica de la absorbancia (Abs) denotada como **A** presenta un comportamiento lineal con un coeficiente de correlación  $R^2$  de 0,998 y obedece a la ecuación:

$$A = 0.041C - 0.0124 \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde **A** corresponde a la absorbancia y **C** a la concentración de ibuprofeno en mg/L. La Ec. (1) es utilizada para determinar la concentración de ibuprofeno en cualquier tiempo:

$$C = \frac{A+0.0124}{0.041} \quad \text{Ec. (2)}$$

El valor de **A** es tomado de la lectura del espectrofotómetro a 222 nm para cada una de las disoluciones, y con estos valores se pueden calcular las concentraciones de cada una de las disoluciones que fueron degradadas con los materiales sintetizados de  $\text{TiO}_2$ . Los valores obtenidos de cada una de las fases se muestran en la Tabla 8.

Tiempo [min]	Brookita		Anatasa		Rutilo		Degussa P25	
	Abs.	Concintracion	Abs.	Concintracion	Abs.	Concintracion	Abs.	Concintracion
-30	1.14	27.99	1.12	27.66	1.10	27.25	1.11	27.25
0	0.72	24.86	1.11	27.46	1.07	26.50	1.11	27.49
15	0.57	17.28	0.64	16.01	0.82	20.29	0.65	16.12
30	0.43	10.72	0.48	12.10	0.61	15.18	0.49	12.28
45	0.33	8.32	0.33	8.35	0.50	12.56	0.34	8.49
60	0.26	6.57	0.28	7.12	0.40	10.04	0.28	7.24
90	0.16	4.21	0.18	4.66	0.32	8.22	0.18	4.74
120	0.08	2.26	0.14	3.83	0.27	6.89	0.15	3.90
150	0.03	0.95	0.11	3.07	0.24	6.08	0.12	3.17
180	0.01	0.54	0.11	2.88	0.20	5.09	0.11	2.94
240	0.00	0.30	0.04	1.27	0.14	3.68	0.04	1.30
300	0.00	0.30	0.03	1.04	0.09	2.42	0.03	1.07

Tabla 8. Concentraciones calculadas para cada una de las fases usadas para la fotodegradación.

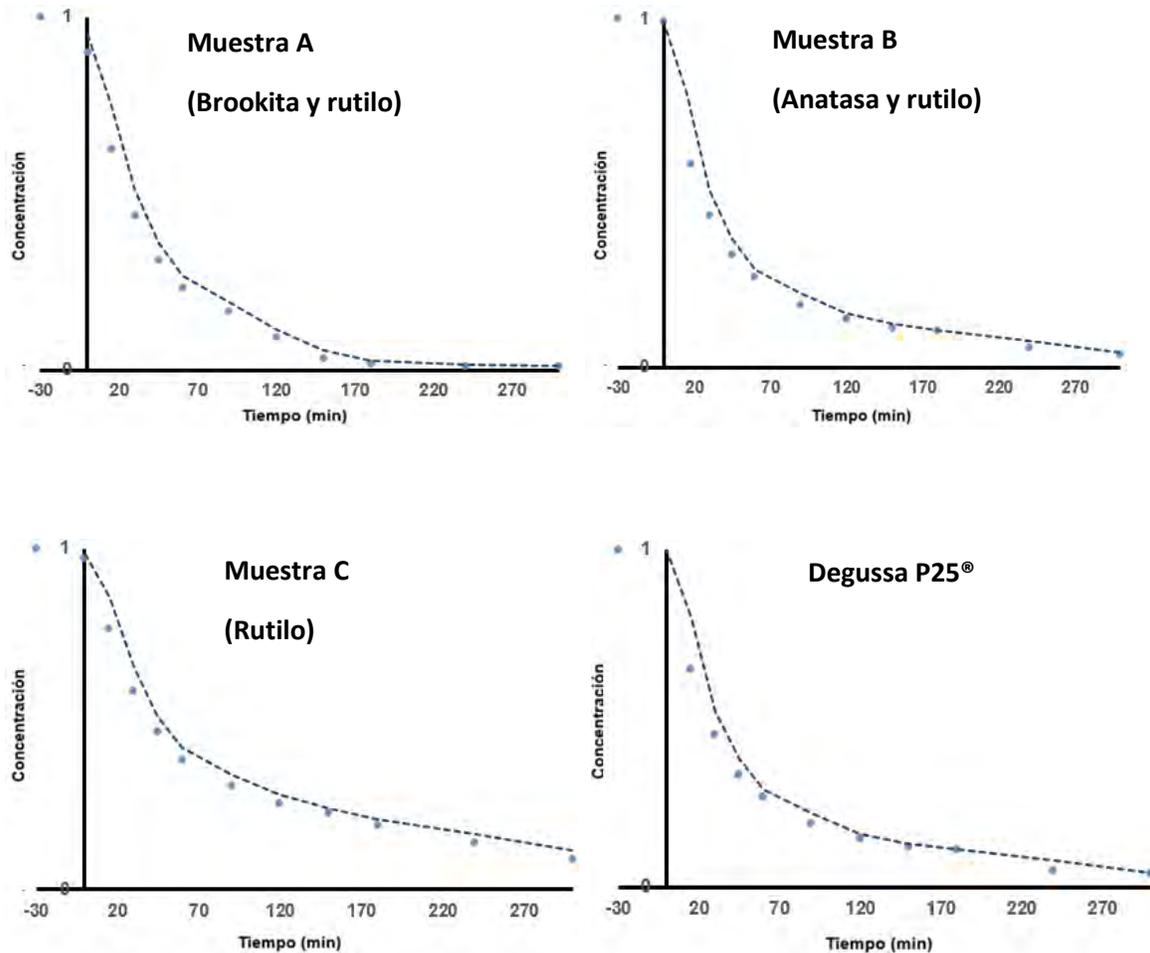


Figura 25. Gráficas de las distintas pruebas de fotodegradación de los materiales sintetizados de  $\text{TiO}_2$ .

En las Figura 25 se muestran las gráficas de concentración calculadas vs tiempo de fotodegradación, donde se aprecia una tendencia de degradación. Una vez que tenemos los valores de la concentración para cada prueba de fotodegradación, se calcula la velocidad aparente de degradación por el modelo cinético de pseudo-primer orden que es:

$$C = C_0 e^{-kt}, \quad \text{Ec. (3)}$$

donde  $C$  es la concentración a cualquier tiempo,  $C_0$  concentración al tiempo cero,  $k$  constante cinética y  $t$  es el tiempo.

De esta ecuación encontrar la ecuación siguiente:

$$\ln C = -kt + \ln C_0. \quad \text{Ec. (4)}$$

Con la Ec. (4) podemos calcular la función de tendencia para cada disolución de la fotodegradación, procediendo primeramente a calcular los valores del ***ln C***, Tabla 8.

Tiempo [min]	Valores <b><i>ln C</i></b>			
	Brookita	Anatasa	Rutilo	Deggusa P25
-30	3.332	3.320	3.305	3.305
0	3.226	3.313	3.277	3.314
15	2.817	2.773	3.010	2.780
30	2.466	2.493	2.720	2.508
45	2.119	2.122	2.531	2.139
60	1.883	1.963	2.306	1.979
90	1.436	1.540	2.107	1.557
120	0.815	1.343	1.930	1.360
150	-0.047	1.121	1.804	1.155
180	-0.611	1.057	1.626	1.078
240	-1.196	0.238	1.303	0.263
300	-1.196	0.037	0.884	0.070

Tabla 8. Valores calculados para ***ln C*** para las distintas fases alotrópicas de TiO<sub>2</sub> y el Deggusa P25 comercial.

Con los valores obtenidos en la Tabla 8 se calculan las ecuaciones del modelo cinético de pseudo-primer orden tomando los valores de ***ln C*** y tiempo de reacción (***t***) para cada uno de los sistemas sintetizados. Con esta ecuación lineal asociada a cada una de las pruebas de fotodegradación de los diferentes materiales sintetizados, se calculan los coeficientes lineales de cada uno de los experimentos realizados y se presentan resumidas en la Tabla 9.

Fase	% de fases TiO <sub>2</sub>	Tamaños de cristal (nm)	Pendiente ( <b><i>k</i></b> )	<b>b</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Muestra A</b>	74 brookita, 24 rutilo y 2 de anatasa	13 brookita, 14 rutilo	0.0049	0.8388	0.9627
<b>Muestra B</b>	94 anatasa, 6 rutilo	58 anatasa, 107 rutilo	0.0031	0.9446	0.9546
<b>Muestra C</b>	Mayoritario rutilo	263	0.0023	0.9563	0.9563
<b>Degussa P25®</b>	75% anatasa, 25% rutilo	~25	0.0031	0.9451	0.9651

Tabla 9. Parámetros calculados para cada una de las muestras sintetizadas del TiO<sub>2</sub>.

#### 4.8. Discusión de resultados

A través del análisis por TGA/DTA simultáneo de los polvos obtenidos se determinó la temperatura a la cual se forman las fases alotrópicas del  $\text{TiO}_2$ . Las fases anatasa y rutilo fueron sintetizadas por método sol-gel, mientras que la fase brookita fue sintetizada por método hidrotermal.

Los materiales obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X identificando claramente las fases alotrópicas presentes en los materiales sintetizados. A partir de esta identificación se realizó el análisis Rietveld de cada una de las muestras sintetizadas, determinando así el porcentaje y tamaño de cristal de las fases alotrópicas presentes en cada una de ellas.

Los análisis de espectroscopia Raman e infrarroja mostraron los espectros característicos de las fases alotrópicas predominantes en cada una de las muestras sintetizadas por medio de la identificación de los corrimientos Raman y de las bandas características de vibración. Al consultar la bibliografía correspondiente, se puede interpretar que en la superficie del dióxido de titanio, los últimos átomos de titanio poseen grupos -OH como parte de la estructura y donde el titanio terminal puede tener hasta tres grupos -OH dependiendo de dónde se localice además del estado de oxidación del titanio ( $\text{Ti}^{4+}$ ) [36, 37].

La Microscopía electrónica de barrido (MEB) permitió conocer la morfología de los materiales sintetizados por medio de las micrografías donde se apreció los crecimientos de aglomerados en cada material. Este crecimiento se puede deber a las temperaturas de síntesis, así como al tiempo de exposición a esta temperatura para alcanzar la fase en cada material.

La espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa permitió realizar los cálculos del valor de las bandas prohibidas (Band-Gap) correspondientes de cada una de las muestras sintetizadas. Estos valores de Band-Gap son cercanos al valor de cada fase predominante en cada material y coherentes con los valores reportados en la bibliografía consultada.

Se obtuvieron las ecuaciones de las gráficas de las pruebas de fotodegradación. En cada una de las ecuaciones calculadas la pendiente  $k$  representa la constante cinética de degradación y los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) nos ayudaron a determinar la

confiabilidad de las regresiones lineales, y que son presentadas en la Tabla 9. A partir de los valores de las pendientes calculadas, se puede concluir que la muestra **A** (~74% brookita/~24% rutilo) fotodegrada más rápidamente al ibuprofeno que los otros materiales sintetizados, ya que el valor de la pendiente es mayor y esto indica que la degradación del ibuprofeno será más rápida.

Estos resultados propuestos del análisis de las pruebas de fotodegradación de ibuprofeno pueden deberse a que los materiales ortorrómbicos, como lo es el caso de la fase brookita y otros materiales anisótropos (nano-tubos, nano-rombos, nano-hojas), han permitido obtener mejoras en la relación superficie/volumen, aunque recientemente se ha prestado una mayor atención al transporte vectorial de los pares  $e^-/h^+$  en este tipo de estructuras cristalinas y morfologías, esto es debido a que podrían mejorar la separación de las cargas foto-generadas [44].

Otras investigaciones tratan de explicar de esta misma manera este fenómeno [42, 43] al señalar la relación entre la actividad y la forma cristalográfica del material, que pueden estar ligadas a la exposición de caras cristalinas específicas de las fases anatasa y la brookita en combinación con la fase rutilo que permite a los  $e^-$  y a los  $h^+$  migrar a las caras, evitando así su recombinación, en comparación con la fase rutilo pura que favorece la recombinación de los pares electrón/hueco ( $e^-/h^+$ ) [34, 42, 43, 44].

La actividad fotocatalítica, es debida a que los huecos generados en la superficie del material por la radiación, oxidan a los grupos terminales  $\equiv\text{Ti-OH}$  (asumiendo que sólo existe un grupo  $-\text{OH}$  terminal) formando radicales hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ) y a los átomos de titanio correspondientes que permanecen con una carga (+), los cuales, degradan directamente por oxidación al compuesto orgánico de una manera más eficiente. Esta degradación, es mayor que la de los átomos de titanio internos, ya que los átomos externos además puestos en contacto con el agua, forman moléculas hidroxilos ( $-\text{OH}$ ) en un proceso conocido como hidroxilación. Estas especies adsorbidas en la superficie juegan un papel determinante en el mecanismo de degradación de contaminantes orgánicos.

---

# Conclusiones

---

En este trabajo, se logró la síntesis y caracterización de las tres fases alotrópicas del óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) brookita, anatasa y rutilo, mediante los métodos sol-gel, hidrotermal y tratamiento térmico.

El porcentaje y las fases presentes de cada material sintetizado influyó en las pruebas de fotocatalisis, en este caso la muestra **A** que presenta el porcentaje mayoritario de brookita presentó la mayor actividad de fotodegradación.

De los materiales sintetizados el material constituido de una fase mayoritaria en brookita (muestra **A**), presentó tamaños manométricos de cristalito menores respecto a los materiales sintetizados **B** y **C**, por lo que la fotoactividad puede atribuirse en parte a esta característica, debido a que un área de contacto mayor permite realizar la fotocatalisis más eficientemente.

La energía de banda prohibida o “Band-Gap” calculada mediante la técnica de Análisis espectroscópico UV-Vis por reflectancia difusa, muestra que el valor de la muestra **A** es mayor que el de las muestras **B Y C**, sin embargo, la muestra **A** presento la mayor fotoactividad en la degradación de ibuprofeno.

## **Trabajo a futuro**

El papel específico que tiene la forma y el tamaño del material en el proceso fotocatalítico es difícilmente identificable, debido entre otras razones a la dificultad que entraña el control del tamaño y la morfología cristalina durante la síntesis del óxido. Las variantes que se puedan presentar durante el tratamiento térmico son el crecimiento de los aglomerados, como se pudo apreciar en las micrográficas obtenidas por la microscopía electrónica de barrido.

Para lograr un mejor control del tamaño de cristal y morfología de los materiales sintetizados por los métodos usados, es necesario controlar el tiempo, temperatura, la presión y pH entre otras variables experimentales de la síntesis.

Es necesario realizar estudios complementarios sobre las características morfológicas como lo son área superficial específica, tamaño de poro, distribución de tamaño de poro, etc.

Adicionalmente. Se necesitan realizar estudios de fotodegradación usando distintos blancos de prueba, así como utilizar la técnica de cromatografía para identificar a los productos que se presentan durante la fotodegradación.

# Anexos

## Anexo A

Estructuras cristalinas del dióxido de titanio

## Anexo B

Métodos utilizados para la síntesis: sol-gel e hidrotermal

## Anexo C

Cálculo estequiométrico método sol-gel

## Anexo D

Análisis térmogravimétrico y análisis diferencial simultáneo (TGA/DTA simultáneo)

## Anexo E

Cálculos de la síntesis hidrotermal y cálculo de la presión en el reactor de acero ASI-316

## Anexo F

Teoría de las técnicas de caracterización:

- Análisis térmogravimétrico (TGA)
- Calorimetría diferencial de barrido (CDB)
- Difracción de rayos X (DRX)
- Análisis Rietveld
- Espectroscopía Raman
- Espectroscopía IR
- Espectroscopía UV-Vis
- Microscopía electrónica de barrido

## Anexo G

Lámpara y emisión de luz UV

## Anexo H

Datos de curva de calibración de la disolución del ibuprofeno

## Anexo I

Fichas de identificación de las fases

## Anexo J

Reporte de refinamiento de muestras sintetizadas

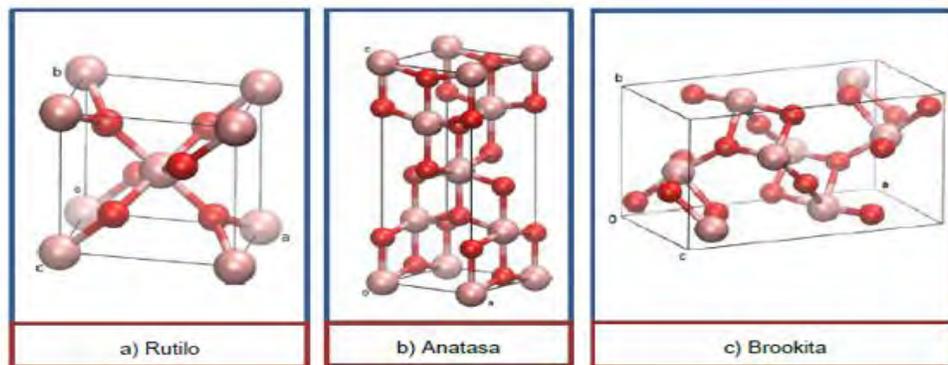
## Anexo K

Calculo de la energía de banda prohibida (Band-Gap)

## Anexo A

### Estructuras cristalinas del dióxido de titanio

A continuación, se presentan y describen las principales características de las fases alotrópicas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). El dióxido de titanio es un material que posee diferentes fases cristalinas cuyas estructuras son: brookita (ortorrómbica, grupo espacial Pbc<sub>a</sub>), anatasa (tetragonal, grupo espacial I41/amd) y rutilo (tetragonal, grupo espacial P42/mnm) ver Figura [A1]. En la Tabla A1 se mencionan algunos aspectos sobre la estructura cristalina de cada una de estas fases.



**Figura A1. Celdas primitivas de (a) rutilo, (b) anatasa y (c) brookita; celdas tetragonales simple, tetragonal centrada en el cuerpo y ortorrómbica, respectivamente.**

		Radio atómico (nm)		Radio iónico (nm)			
		O	0.066 (covalente)	O (-2)	0.14		
		Ti	0.146 (metálico)	Ti (+4)	0.06		
			Parámetros de red				
Fase	Estructura cristalina	Grupo espacial	a	b	c	c/a	
<b>Anatasa</b>	Tetragonal	Pbc <sub>a</sub>	0.37	0.37	0.94	2.51	
<b>Rutilo</b>	Tetragonal	I41/amd)	0.46	0.46	0.30	0.64	
<b>Brookita</b>	Ortorrómbica	P42/mnm	0.54	0.92	0.51	0.94	

**Tabla A1. Parámetros estructurales de las distintas fases del dióxido de titanio.**

La anatasa se presenta a temperaturas entre 600 a 900 °C y, cuando se calienta por encima de 915 °C, se transforma en rutilo. En el caso de la brookita la diferencia fundamental en su obtención es la temperatura a la que cristaliza, si se calienta un cristal de brookita hasta temperaturas cercanas a los 750 °C, ésta se transforma directamente en rutilo. La brookita pertenece al grupo de los materiales denominados hidrotermales, esto es, que se forman por procesos de disolución y precipitación [A2].

## **Anexo B**

### **Métodos utilizados para la síntesis: sol-gel e hidrotérmal**

Para el tipo de aplicaciones del  $\text{TiO}_2$  más prometedoras (como lo es la fotocatalisis) resulta de gran interés tener en cuenta los parámetros de un buen fotocatalizador. Este objetivo puede lograrse reduciendo el tamaño de partícula con el consecuente aumento de la relación superficie/volumen, o bien creando materiales con estructura porosa. Si bien es conveniente obtener tamaños de partícula homogéneos, el desarrollo de un ordenamiento poroso regular no representa una variable de gran importancia, puesto que frecuentemente estos procesos transcurren en total ausencia de selectividad. En los últimos años se ha dado especial atención a este hecho, surgiendo numerosas investigaciones que proponen diferentes métodos de síntesis de dióxido de titanio con elevada superficie específica como son el método sol-gel y el hidrotérmal que nos permiten obtener esta superficie deseada, así como también nos permiten obtener las fases que deseamos, la brookita, anatasa y rutilo en porcentajes mayoritarios y con beneficios como son la pureza de la fase así como el módico costo que implica. A continuación, se describen los dos métodos utilizados para obtener nuestros fotocatalizadores de estudio.

#### **Método sol-gel**

Es reconocido como un método eficiente para preparar  $\text{TiO}_2$  ya que favorece con facilidad la síntesis de materiales cerámicos. Una buena homogeneidad de la solución a escala molecular y un control adecuado de los parámetros experimentales. También es comprendido dentro de los métodos de química suave para la obtención de materiales inorgánicos avanzados de alta tecnología. Gracias a que el método permite la mezcla a nivel molecular de los diversos reactivos, es posible sintetizar nuevos materiales de alta pureza y homogeneidad, lo cual depende de los precursores utilizados. Además, es posible controlar las características de la microestructura mediante el conocimiento de las variables experimentales.

El método permite, también, el control de las superficies y las interfaces del material durante las últimas etapas del proceso de producción. En particular, es uno de los métodos que ofrecen mayores ventajas cuando se trata de producir estructuras homogéneas a escalas extremadamente finas. De manera general, para el método sol-gel los precursores más

utilizados son los alcóxidos metálicos y cloruros metálicos que, al usarlos en este método, se distinguen dos etapas principales que son: la dispersión de partículas sólidas de tamaño coloidal (1-100 nm) en una fase líquida (formación de un sol) y la gelificación del sol; aunque se utilizan también otras variantes como son: 1) hidrólisis y condensación de un alcóxido, o bien, de los nitratos precursores seguidos por un secado, 2) hidrólisis y poli-condensación de los alcóxidos precursores seguidos por un envejecimiento del gel y un secado en condiciones ambientales, estas etapas del proceso se describen con mayor detalle a continuación [A3].

### **Hidrólisis**

Esta etapa da comienzo cuando se añade agua al alcóxido metálico previamente disuelto en un solvente apropiado. Ocurre entonces una reacción entre el agua y el alcóxido, en la cual un ion hidroxilo se une a un átomo metálico formándose grupos hidroxilo terminales. Dependiendo de la cantidad de agua disponible, la hidrólisis puede ser completa o parcial. Existen dos alternativas para la hidrólisis, la primera es una hidrólisis controlada en medio alcohólico con cantidades estequiométricas de agua que da lugar a la formación de polímeros orgánicos. La segunda opción es una hidrólisis con un exceso de agua seguida de una peptización en medio ácido o básico, lo cual da origen a partículas submicrométricas. Se describen a continuación estas etapas.

### **Polimerización**

En esta etapa se llevan a cabo reacciones de condensación entre las moléculas adyacentes con la eliminación de agua y el solvente. La reacción lleva a la formación de uniones Ti-O-Ti con la subsiguiente pérdida de agua. Adicionalmente, ocurren reacciones de condensación cruzada con la formación de polímeros o partículas submicrométricas. Durante esta etapa se determinan la estructura primaria y las propiedades del gel.

### **Gelificación**

Las cadenas de polímeros se unen para formar estructuras tridimensionales a través del líquido.

### **Secado**

El alcohol y el agua son removidos del sistema a temperaturas moderadas (<100 °C).

### **Deshidratación**

Se lleva a cabo a temperaturas entre 350 °C y 800 °C, esta etapa se necesita para eliminar compuestos orgánicos residuales.

## Densificación

Se requieren temperaturas alrededor de 1000 °C con el fin de eliminar la porosidad del material y formar un óxido metálico denso. Estas reacciones suelen ocurrir en forma simultánea y generalmente no son complejas. Es muy importante señalar que las condiciones bajo las cuales ocurren las reacciones de condensación son muy importantes para determinar la naturaleza del producto final, pues es posible obtener el gel o un precipitado. El tamaño de la partícula y sus características dependen fuertemente de las condiciones de síntesis del gel.

Algunas de las ventajas que ofrece este proceso frente a los métodos convencionales son [A4, A5]:

- Mayor homogeneidad de la solución.
- Mayor pureza.
- Menor temperatura de preparación lo que implica:
  - Ahorro energético,
  - Minimización de las pérdidas por evaporación,
  - Minimización de la contaminación ambiental,
  - Se eliminan reacciones con el horno de reacción,
  - Se elimina la separación de fases,
  - Se elimina la cristalización.
- Nuevas fases cristalinas a partir de nuevos sólidos no cristalinos.
- Mejores productos vítreos a partir de las propiedades especiales del gel.
- Productos especiales como por ejemplo películas o recubrimientos.
- Bajo costo.

## Método hidrotermal

El método hidrotermal toma sus fundamentos de los procesos fisicoquímicos que suceden en la corteza terrestre [A3] y que dan como resultado en la formación de minerales y rocas. Byrrapa y Yoshimura [A6], definen hidrotermal como cualquier reacción química en presencia de un disolvente acuoso o no acuoso arriba de la temperatura ambiente y una presión mayor a 1 atm en sistema cerrado.

Una característica distintiva de la síntesis hidrotermal es que los reactivos que difícilmente se disuelven en el agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes y lograr así disolver o hacer reaccionar especies que son poco solubles en condiciones habituales (gel de sílice, aluminosilicatos, titanatos, sulfuros). Los mineralizadores, puede ser básicos (carbonatos, hidróxidos) o ácidos (nítrico, clorhídrico), que potencian la capacidad de disolución del agua. Además, el agua en tales condiciones de presión y temperatura actúa como un reductor (libera oxígeno), lo que puede provocar un cambio en el número de oxidación de los metales involucrados en la síntesis [A8].

Durante el crecimiento de cristales de manera sintética, se necesitan tener recipientes que sean capaces de resistir condiciones de presión y temperatura alcanzados en el proceso y además se debe tener en cuenta la reactividad del material con el que está hecho el recipiente para contener disolventes, pudiendo llegar ser corrosivos y llegar a provocar un incidente y afectar el tratamiento.

Mediante un método hidrotermal, es posible sintetizar diferentes tipos de óxidos metálicos, por ejemplo, hidróxidos, carbonatos, fosfatos, sulfuros, silicatos y sistemas nanoestructurados [A7]. Igualmente, el tratamiento hidrotermal es un procedimiento utilizado ampliamente en la síntesis de zeolitas y polvos cerámicos con un tamaño de partícula muy fino [A9].

## Anexo C

### Cálculo estequiométrico método sol-gel

Sustancia	Peso Molecular(g/mol)	Densidad (g/ml)
Butóxido de Ti	340.32	1
Etanol Anhidro	46.07	0.789
Agua	18	1

Propiedades de las sustancias utilizadas en la síntesis. Fuente: Sigma Aldrich

La síntesis se llevó a cabo a presión y temperatura ambiente de acuerdo a la siguiente reacción estequiometria:



Partimos, de que se desean obtener 30 g de  $\text{TiO}_2$ . Peso molecular del butóxido de titanio (BuTi ) es igual a 340 g/mol y de  $\text{TiO}_2$  80 g/mol.

$$\begin{aligned} 340\text{g BuTi} &- 80\text{g TiO}_2 \\ X &- 30\text{g TiO}_2 \\ X(\text{m}) &= 30\text{g TiO}_2 \frac{340\text{g BuTi}}{80\text{g TiO}_2} = 127 \text{ g BuTi} \end{aligned}$$

La densidad ( $\rho$ ) de butóxido de titanio es de  $\sim 1(\text{g/ml})$ , entonces el volumen que necesitamos de Butóxido de Titanio es  $v = \frac{m}{\rho} = 127 \text{ mL BuTi}$

Por fracción molar tenemos que  $\frac{127\text{g BuTi}}{340\text{g TiO}_2} = 0.375 \text{ mol BuTi}$ ,

Entonces  $0.375 \text{ mol BuTi} \frac{4\text{mol H}_2\text{O}}{1\text{mol BuTi}} = 1.5 \text{ moles H}_2\text{O}$

$1.5 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{18\text{g/mol H}_2\text{O}}{1\text{mol H}_2\text{O}} = 27 \text{ g H}_2\text{O}$  ,a densidad ( $\rho$ ) del agua es de  $1(\text{g/mL})$ , entonces el volumen que necesitamos de agua es  $v = \frac{m}{\rho} = 27 \text{ mL H}_2\text{O}$

De igual forma para obtener la cantidad de alcohol (Alc), Por fracción molar tenemos que

$$0.375 \text{ mol BuTi} \frac{1\text{mol Alc}}{1\text{mol BuTi}} = 0.375 \text{ mol Alc}$$

$0.375 \text{ mol Alc} \frac{46 \text{ Alc g/mol}}{1\text{mol Alc}} = 17 \text{ g Alc}$  ,a densidad ( $\rho$ ) del Alc es de  $0.789 (\text{g/mL})$ ,

entonces el volumen que necesitamos de Alc es  $v = \frac{m}{\rho} = 22 \text{ mL Alc}$

## Anexo D

### Análisis termogravimétrico y diferencial simultáneo (TGA/DTA simultáneo)

Con la técnica de termogravimetría / análisis térmico diferencial simultáneo (TGA/DTA simultáneo) por sus siglas en inglés, se puede saber a qué temperaturas se presentan las fases alotrópicas del  $\text{TiO}_2$ . Figura D1.

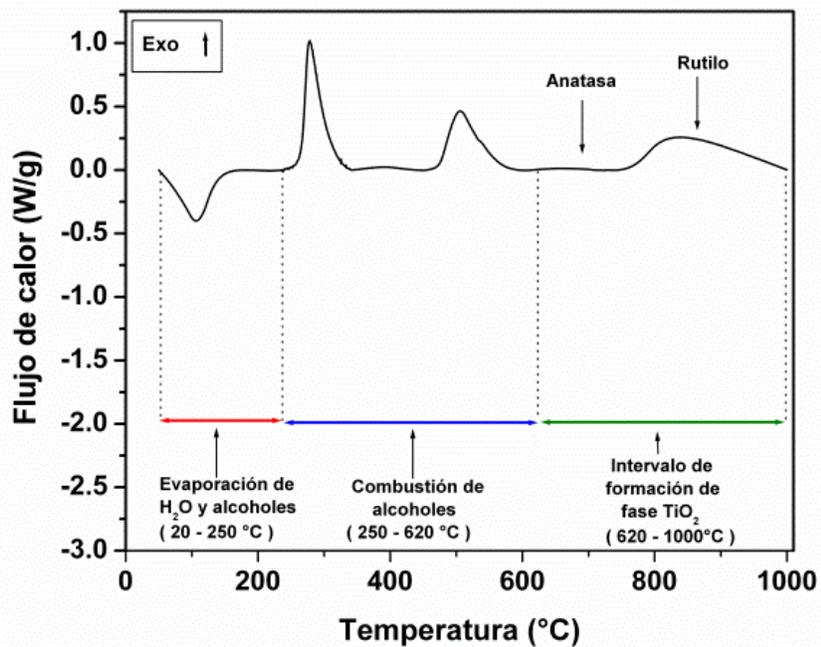
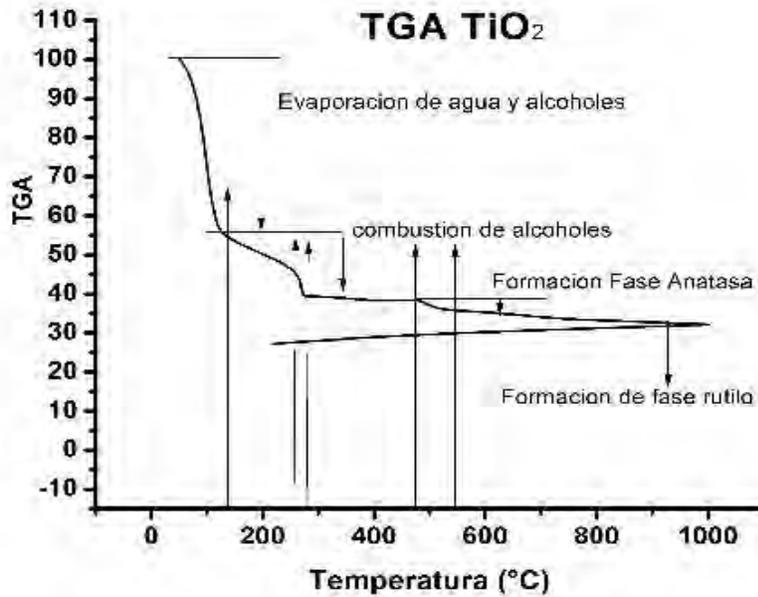


Figura D1. Esquema del análisis de la técnica de termogravimetría de  $\text{TiO}_2$  obtención de las temperaturas en las que se presentan las fases.

Como puede apreciarse, el material obtenido por éste método de síntesis, presenta una gran cantidad de agua y alcohol residual, el cual se evapora entre temperatura ambiente y 200 °C. La deshidratación está asociada a un proceso endotérmico, como lo muestra la figura del DTA correspondiente al intervalo de temperatura mencionado.

Posteriormente entre 200 y 600 °C, aparecen tres picos exotérmicos que se asocian a la combustión de alcohol etílico y grupos etóxido y butóxido de la reacción incompleta de condensación, atrapados en el seno del material.

Finalmente, a 650 y 825 °C, se aprecian los picos exotérmicos que se asocian a la formación de las fases alotrópicas de anatasa y rutilo respectivamente. Para cristalizar los materiales obtenidos durante la síntesis (mayoritariamente amorfos a temperatura ambiente), se aplicó un tratamiento térmico en atmósfera de aire a distintas temperaturas durante varias horas empleando una rampa de calentamiento de 3 °C min<sup>-1</sup> de acuerdo a la información obtenida por el análisis de (TGA/DTA simultáneo), empleamos los tratamientos térmicos para obtener las fases que necesitamos en función de las temperaturas.

**Anexo E**  
**Cálculos de la síntesis hidrotermal.**

Sustancia	Peso Molecular(g/gmol)	Densidad (g/ml)
Butóxido de Ti	340.32	1
Etanol Anhidro	46.07	0.785
Ácido Clorhídrico	36.46	1.12
Agua	18	1

Propiedades de las sustancias utilizadas en la síntesis. Fuente: Sigma Aldrich

Para obtener la masa de cualquier volumen se utiliza la fórmula que expresa la densidad,

$$\rho = \frac{m}{v} ,$$

donde  $\rho$  es la densidad (g/ml),  $m$  la masa (g) y  $v$  el volumen (ml)

Despejando la masa de la fórmula, se obtiene la expresión:  $m = v * \rho$ .

El reactivo que se emplea no es completamente puro, por lo tanto, si se multiplica la masa obtenida de la ecuación por porcentaje de pureza se obtiene la masa libre de impurezas, como se muestra en la ecuación:

$$m(\text{libre de impurezas}) = m * (\% \text{pureza}).$$

Entonces, para obtener el número de moles obtenidos de la ecuación se utiliza la fórmula

$$n = \frac{m}{PM} ,$$

donde  $n$  es número de moles (mol),  $m$  la masa (g) y  $PM$  el peso molecular (g/mol).

Tomando como base el 100 % a el número de moles de butóxido de titanio, que son 0.1764 moles para 60 g de  $TiO_2$  s ahora se calcula el volumen para el ácido clorhídrico que corresponda a una relación molar de 18. De esta manera, el método de cálculo para el volumen del ácido clorhídrico se realiza de modo inverso al cálculo de los moles de butóxido de titanio, como se presenta a continuación.

Por ejemplo y puesto que se trata de una combinación de porcentaje molar, el 100% de butóxido de titanio y 18% de ácido clorhídrico, tenemos:

$$\begin{aligned} 100\% &- 0.188 \text{ moles de BuTi} \\ 18\% &- x \text{ moles de ácido clorhídrico} \end{aligned}$$

Para obtener la masa de ácido clorhídrico utilizamos la fórmula de la densidad y despejando de la fórmula se llega a la siguiente expresión:

$$m = n * PM ,$$

El reactivo que se emplea no es completamente puro, entonces para obtener la masa libre de impurezas se emplea la fórmula de porcentaje de pureza

$$m(\text{libre de impurezas}) = m * (\% \text{pureza}).$$

Nuevamente se emplea la fórmula de la densidad y despejando el volumen se llega a la siguiente expresión

$$v = \frac{m}{\rho} .$$

Entonces, se desean 15 gramos de  $TiO_2$  se utilizan 63 mL de butóxido de titanio , están presentes 0.188 moles de butóxido de titanio, los cuales, representan el 100 % de los moles. Mediante el uso de una regla de tres, porcentaje molar de 0.03375 de ácido clorhídrico, donde se necesita una masa de 0.49 g de ácido clorhídrico libre de impureza, y usando la fórmula de la densidad para obtener el volumen tenemos que si el ácido clorhídrico tiene una densidad de 1.12 (g/mL), se necesita un volumen de 0.44 ml de ácido clorhídrico.

### **Cálculo de la presión en el reactor de acero ASI-316**

Para calcular la presión dentro del recipiente se utilizó la ecuación para gases ideales expresada a continuación

$$PV = nRT \quad \text{Ec. (1).}$$

Donde

**P:** Presión (atm),

**V:** Volumen (L),

**n:** Número de moles (mol),

**R:** Constante universal de los gases 0.082 (L atm/mol K) y

**T:** Temperatura (K)

A partir de la Ec. (1) se despejó la presión, obteniendo la Ec. (2):

$$P = \frac{nRT}{V} \quad \text{Ec. (2)}$$

El volumen total ocupado para el tratamiento hidrotermal dentro del recipiente se calculó de la siguiente manera:

Volumen del recipiente de AS 314

$$V_1 = \pi * r^2 * L$$

$$V_1 = \pi * (2\text{cm})^2 * 15 \text{ cm}$$

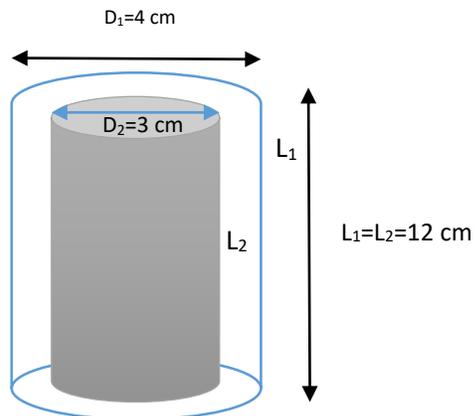
$$V_1 = 151 \text{ cm}^3$$

Volumen del recipiente de teflón

$$V_2 = \pi * r^2 * L$$

$$V_2 = \pi * (1.5\text{cm})^2 * 12 \text{ cm}$$

$$V_2 = 85 \text{ cm}^3$$



Volumen total ocupado

**Esquema del recipiente de acero inoxidable ASI-316**

$$V_T = V_1 - V_2 = (151 - 85)\text{cm}^3$$

$$V_T = 66 \text{ cm}^3 = 0.066 \text{ L}$$

Para la síntesis de los materiales, se agregó 15ml de agua desionizada y se tomó como referencia para el cálculo del número de moles, la ecuación de densidad que se muestran a continuación:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad \text{Ec. (3)}$$

Despejando de la Ec. (3) la masa, se obtiene:

$$m = \rho_{\text{H}_2\text{O}} * v \quad \text{Ec. (4)}$$

Conociendo la densidad del agua, se obtiene la masa

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$$

$$m = 1 \frac{\text{g}}{\text{ml}} * 15 \text{ ml} = 15\text{g}$$

Al obtener la masa, con la Ec. (4) se obtiene el número de moles:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m}{\text{PM}} \quad \text{Ec. (5)}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{15\text{g}}{18 \text{ g/gmol}} = 0.833 \text{ mol ...}$$

El reactor fue sometido a una temperatura de 200 °C, entonces, usando la Ec. (5) y sustituyendo los cálculos de volumen y temperatura, la presión obtenida es la siguiente:

$$P = \frac{(0.833\text{mol}) \left(0.082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}}\right) (473 \text{ K})}{0.066 \text{ L}}$$

$$P = 489.5 \text{ atm.}$$

## Anexo F

### Teoría de las técnicas de caracterización utilizadas

#### Análisis termogravimétrico (TGA) ó ATG

El análisis termo-gravimétrico, se fundamenta en la variación del cambio de peso, que sufre una muestra, debido a un cambio de temperatura, a medida que se calienta (o se enfría), generalmente bajo un flujo de gas, que puede ser inerte ( $N_2$  o argón, por ejemplo) u oxidante (generalmente aire u oxígeno) es decir, en una atmósfera “controlada” [A10]. La representación del peso o del porcentaje del delta de peso ( $\% \Delta P$ ) en función de la temperatura, se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Algunas veces, los investigadores utilizan también el concepto de cambio de masa como sinónimo del cambio de peso, la relación de transformación entre ambos conceptos es la constante de la aceleración de la gravedad “g”, lo que convierte a la masa en una fuerza. Así, el cambio de masa, se sigue como un cambio de peso en una balanza. En la Figura F1, se muestra lo anteriormente mencionado, con el ejemplo de la descomposición térmica del oxalato de calcio monohidratado. El registro de estos cambios de temperatura en el oxalato utilizado como ejemplo, nos proporciona información acerca de la temperatura a la cual se descompone, cómo reacciona en la atmósfera experimental, su estequiometría, la estabilidad térmica de las diferentes sustancias formadas, la pureza, y cinética química [A11, A12].

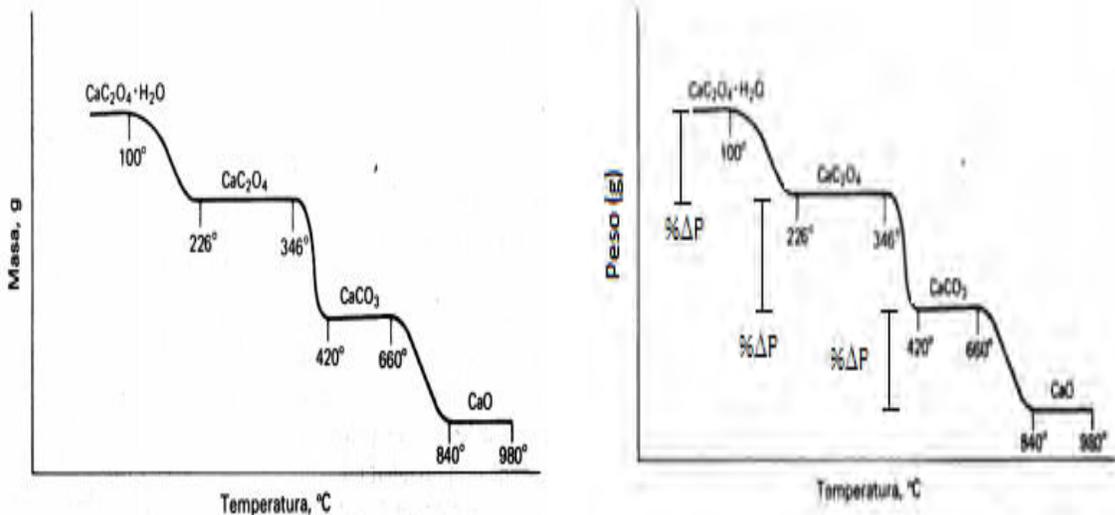


Figura F1. Termograma de la descomposición térmica del oxalato de calcio monohidratado, asociada a la pérdida de masa o peso.

## Calorimetría diferencial de barrido (CDB)

La calorimetría diferencial de barrido (CDB) es una técnica térmica que consiste en medir la cantidad de energía que se absorbe o se desprende en un proceso físico-químico en una muestra en estudio, comparada contra una muestra de referencia, generalmente  $\alpha$ -alúmina. El sistema consiste en dos porta-muestras idénticos, cada uno con un detector de temperatura consistente en un termómetro de resistencia de platino y fuentes de calentamiento individuales [A11].

La diferencia de alimentación entre las resistencias eléctricas de calentamiento, se registra en función de la energía programada. El principio de la  $\Delta T$  (diferencia de temperatura) = 0 es el fundamento de la CDB. El área delimitada por los picos es directamente proporcional a los cambios de energía [A10].

La técnica sigue el principio de que la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia ( $\Delta T$ ) debe ser cero, es decir, se basa en que cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase como lo muestra la Figura F2, se incrementa (o disminuye) el flujo de calor de la muestra, comparada con la referencia, para mantener ambas a la misma temperatura, permitiendo, determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, es decir, si se ha presentado un proceso exotérmico o endotérmico [A10, A11]. Los cambios de energía permiten encontrar y medir las transiciones en una muestra cualitativamente y registrar a que temperatura suceden, por lo cual, se pueden obtener las entalpías de transición o de reacción de un material, como se muestra en la Figura F2.

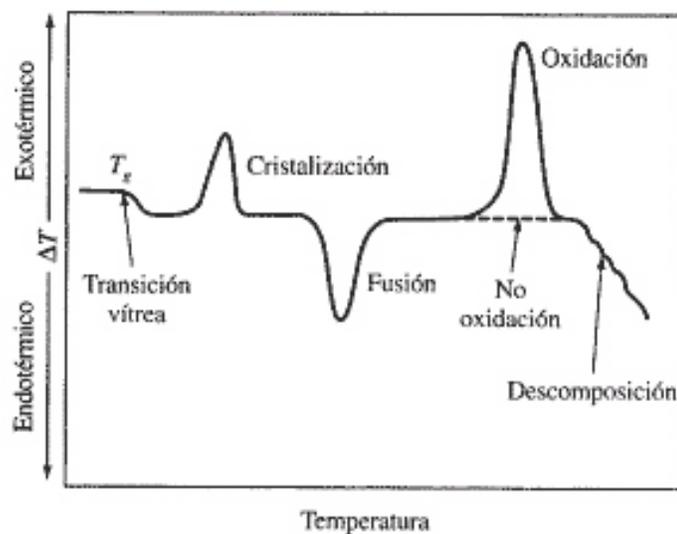


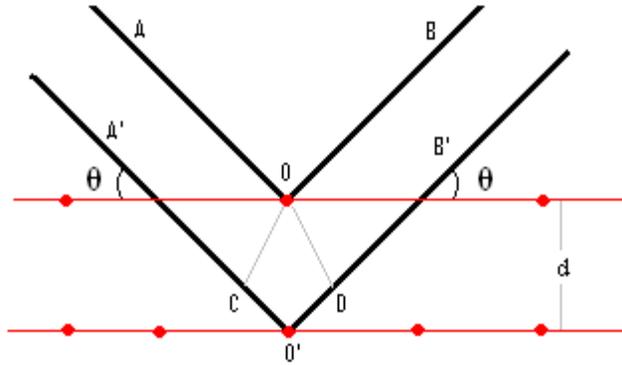
Figura F2. Termograma de CDB, mostrando los cambios térmicos encontrados en los materiales.

## **Difracción de rayos X (DRX)**

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica instrumental que permite la caracterización de materiales cristalinos. En los últimos años la mayoría de las investigaciones científicas usan esta técnica, gracias a la gran cantidad de información que nos brinda, para determinar la estructura de los materiales. La difracción de rayos X no sólo es utilizada para determinar estructuras, sino también para determinar la composición de muestras, gracias a que cada material forma cristales con una celda unitaria y simetría determinada. Dentro de esta técnica instrumental se encuentra la difracción de rayos X de polvos que es muy usada para este tipo de aplicaciones, por ser sencillo al comparar el difractograma obtenido con los patrones de difracción, en una biblioteca electrónica arbitrada por organismos internacionales [A13].

La difracción de rayos X es un fenómeno netamente ondulatorio que conlleva la generación de interferencias constructivas entre ondas dispersadas por cristales. Estos cristales están formados por átomos y moléculas distribuidos regularmente en el espacio tridimensional, con períodos característicos a lo largo de los ejes cristalográficos. Cuando un haz de rayos X incide sobre un cristal, los electrones de los átomos transmiten los rayos X en todas las direcciones, con el mismo ángulo y longitud de onda del haz incidente. Las distancias interatómicas dentro de un cristal producen un único arreglo de difracción, el cual sirve para identificar cada compuesto, ya que no existen compuestos que tengan exactamente las mismas distancias interatómicas en tres dimensiones.

La DRX se analiza a partir de la geometría de las direcciones de los rayos X difractados, esta geometría depende del tamaño y de la forma de la celda unitaria del cristal. Esta técnica se fundamenta en la ley de Bragg-Brentano que permite estudiar las direcciones, en las que la difracción de rayos X produce interferencias constructivas sobre la superficie de un cristal, gracias a que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica u ordenada (materiales cristalinos).



**Figura F3. Ley de Bragg.**

Como se observa en la Figura F3, la diferencia de camino recorrido entre los dos haces reflejados es de  $2d\text{sen}(\theta)$ . Para tener interferencia constructiva, se debe cumplir que la diferencia de camino sea igual a un número entero de veces la longitud de onda de haz ( $n\lambda$ ) [A14]. Así, obtenemos la condición para la ecuación,

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta.$$

Dónde:

**d** es la distancia entre planos reticulares del cristal la cual es característica para cada sustancia.

**$\lambda$**  es la longitud de onda del haz incidente y depende del metal utilizado en el ánodo.

**$\theta$**  es el ángulo entre el rayo incidente y el plano del cristal.

**n** es un número entero y se lo conoce como el orden de la reflexión correspondiente, nos indica la diferencia de recorrido entre dos rayos difractados para una misma distancia d.

Esta ecuación se la conoce como la ley de Bragg, la cual es una consecuencia de la periodicidad de la red espacial. Por lo tanto, los ángulos de Bragg nos darán información sobre la forma de la red espacial.

De la construcción geométrica de la Figura F3 se desprende que para que se produzca el fenómeno de interferencia constructiva, entre los haces de rayos X difractados por los planos cristalográficos, las ondas coincidentes deben estar completamente en fase, es decir que la diferencia entre sus amplitudes debe ser nulas o un múltiplo entero de longitud de onda [A14]. Como resultado de la interferencia de dos ondas completamente en fase se produce una

nueva onda, cuya amplitud es la suma de las amplitudes de los componentes, es decir se produce un máximo en el movimiento ondulatorio.

Una de las características fundamentales para la aplicación de DRX es que debe existir la desorientación al azar de todos los distintos cristales que forman una mezcla policristalina, por lo tanto, las muestras deben estar en forma de polvo y tener un tamaño de partícula máximo de 100 micras. Para favorecer la desorientación de los cristales, se somete a la muestra a un movimiento de rotación sobre si misma durante todo el ensayo. Normalmente la velocidad de rotación de la muestra, así como el ángulo de barrido, incrementos de los ángulos, tiempo de barrido, diferencia de potencial y amperaje, son controlados mediante un ordenador [A12].

El análisis cuantitativo por DRX normalmente se refiere a la determinación de las proporciones de las distintas fases en muestras policristalinas con una precisión numérica confiable. El éxito en un análisis cuantitativo estará en la calidad del modelamiento de cada patrón de difracción en términos de las posiciones e intensidades de cada uno de las cuentas. Los métodos cuantitativos más efectivos, son aquellos que incluyen un modelamiento de todo el difractograma, este modelamiento es generado mediante la aplicación de un software analítico especializado [A15].

### **Análisis Rietveld**

Este método de análisis es aplicado principalmente cuando el difractograma producido por una mezcla policristalina, contiene muchas cuentas o muchas fases, lo cual requiere un exhaustivo análisis de cada uno de las cuentas presentes en el difractograma [A15]. Es una poderosa herramienta que permite obtener con mayor precisión parámetros de red, posiciones de red, tamaño de cristal, micro deformaciones, cuantificar las fases cristalinas presentes en una muestra policristalina aunque haya superposición de cuentas. El método de Rietveld, se basa en el modelamiento del difractograma experimental utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre el modelamiento teórico y el experimental, propone representar cada una de las intensidades observadas de un difractograma valiéndose de patrones de difracción de una base de datos para la simulación completa punto a punto del total del difractograma [A16]. Cada patrón de difracción incluye aspectos estructurales característicos de cada compuesto como el grupo espacial al que pertenece, los átomos de la celda unitaria, factores térmicos, concentración, tamaño del cristal, etc. La posición e intensidad de las cuentas está determinada por la estructura cristalina de cada compuesto además de ciertos aspectos

instrumentales como la abertura de la ventana de discriminación del haz de rayos X, penetración de haz de rayos X ruido de fondeo, etc.

Este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos-X utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (estructura cristalina, grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, etc.), microestructurales (concentración, tamaño de cristal, microdeformaciones), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas (*slits*) utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos-X en la muestra, etc.)

La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo, la cual está definida como  $S_y$  y se calcula con la siguiente fórmula:

$$S_y = \sum_i W_i (Y_{i(obs)} - Y_{i(cal)})^2$$

En esta función,  $Y_{(obs)}$  y  $Y_{i(cal)}$  son las intensidades experimentales y calculadas en el punto  $i$  del patrón de difracción, respectivamente,  $W_i$  ( $1/ Y_{i(obs)}$ ) es el peso respectivo dado a estas intensidades mientras que la sumatoria es sobre todos los puntos del patrón de difracción.

El valor de  $S_y$  es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que  $S_y$  adopte el valor mínimo posible.

### **Criterios de ajuste para el refinamiento**

Los criterios de ajuste durante el refinamiento indican si el modelo propuesto es correcto, por lo que es importante tener varios indicadores para cada refinamiento. Así el usuario puede juzgar si el proceso de refinamiento es satisfactorio y además cuando se debe detener el refinamiento. Los criterios de ajuste más utilizados son [A17]:

a) **El valor esperado (R<sub>exp</sub>)**. Dicho criterio refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción (conteos estadísticos). La fórmula del residuo del valor esperado es:

$$R_{exp} = \left[ \frac{(N - P)}{\sum W_i Y_{i(obs)}^2} \right]^{1/2}$$

Donde:

**N** es el número de datos observados,

**P** el número de parámetros a refinar,

**W<sub>i</sub>** es el peso asignado y

**Y<sub>i(obs)</sub>** es la intensidad observada en el paso *i*.

b) **El residuo del patrón pesado (R<sub>wp</sub>)**. Este criterio muestra el progreso del refinamiento, ya que el numerador contiene la función residuo que está siendo minimizada durante el refinamiento Rietveld. El residuo del patrón pesado se calcula de la siguiente manera:

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum W_i (Y_{i(obs)} - Y_{i(cal)})^2}{\sum W_i (Y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2}$$

donde:

**(obs)** es la intensidad observada en el punto *i*,

**(cal)** es la intensidad calculada en el punto *i* y

**W<sub>i</sub>** es el peso asignado.

c) **El ajuste de “bondad” (χ<sup>2</sup>)**. Si el tiempo de toma de los datos fue suficientemente grande, no dominarán los errores estadísticos, **R<sub>exp</sub>** podría ser muy pequeña y la **χ<sup>2</sup>** para una estructura cristalina refinada podría ser mayor que 1. Si los datos son obtenidos pobremente, **R<sub>exp</sub>** podría ser grande y **χ<sup>2</sup>** podría ser menor que 1, el valor ideal para **χ<sup>2</sup>** debe estar entre 1 y 1.3. El ajuste de bondad se define como:

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

**c) Residuo del factor de Bragg (RB).** Este indica la calidad del modelo en cuanto a datos cristalográficos de la celda unitaria, veracidad del grupo espacial (el cual representa la distribución de átomos en la celda unitaria), parámetros de red, posiciones de los átomos en la base asimétrica y el número de ocupación de los átomos en los sitios que les corresponde. La fórmula para calcular el residuo del factor de Bragg es:

$$R_B = \frac{\sum |Y_{k(obs)} - Y_{k(cal)}|}{\sum Y_{k(obs)}}$$

donde:

**(obs)** es la intensidad observada de la k-ésima reflexión y

**(cal)** es la intensidad calculada de la k-ésima reflexión

Los valores del residuo, ya sea **Rwp**, **Rexp**,  $\chi^2$  o **RB** son indicadores útiles para la evaluación de un refinamiento, especialmente en el caso de pequeños mejoramientos en el modelo, pero no debe de ser sobre interpretado. Los criterios más importantes para juzgar la calidad de un refinamiento Rietveld son:

1. El ajuste de los datos del patrón calculado con los datos del patrón observado. Para ello, en un refinamiento Rietveld se debe de incluir la gráfica con las intensidades calculadas, intensidades observadas y la curva diferencia.
2. No perder de vista el sentido físico de los datos obtenidos en el refinamiento. Además, la estructura cristalina debe ser consistente con los resultados de otras técnicas de caracterización tales como infrarrojo, Raman, microscopia, etc.

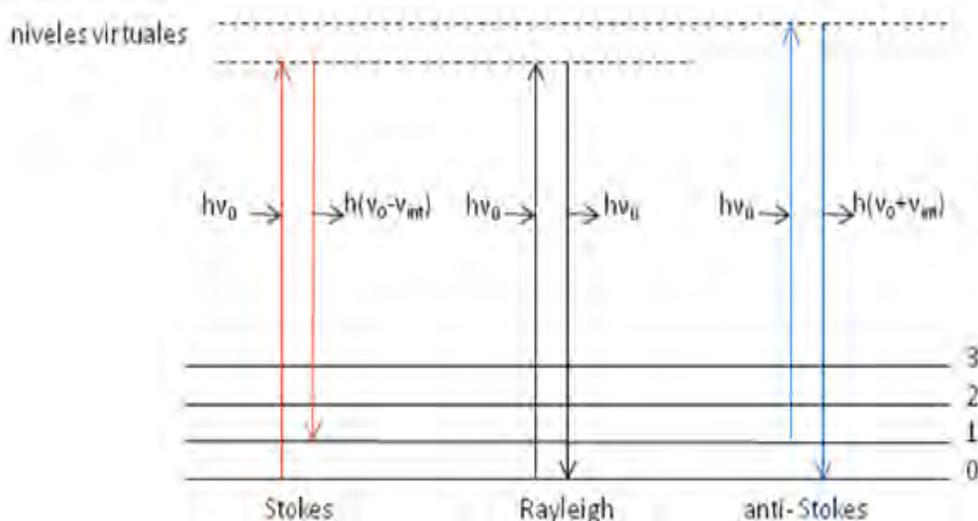
## Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman, es una técnica empleada para el análisis y caracterización de materiales, ya sea orgánicos o inorgánicos, generalmente sólidos o líquidos y puede ser cualitativo y/o cuantitativo.

La espectroscopia Raman al igual que la del IR nos da información debido a los modos vibracionales de las moléculas o estructuras cristalinas de los materiales en estudio. Frecuentemente la información obtenida por Raman e IR son complementarias, por la

caracterización de un material por ambas técnicas, nos permite conocer con mayor detalle más modos vibracionales debido a ellos.

La técnica consiste en la dispersión de luz de haz coherente. La luz, en forma de fotón, colisiona con una molécula lo que ocasiona que el fotón se disperse. La mayoría de los fotones dispersados no sufren ningún cambio en su frecuencia y energía, sin embargo, una fracción de ellos que inciden en una molécula, intercambian energía con la molécula durante la colisión, lo que ocasiona que se dispersen (mediante un fenómeno conocido como dispersión inelástica ó Efecto Raman) por lo cual, se produce un cambio de la frecuencia asociada al fotón incidente [A18]. Estos cambios en la frecuencia, son característicos de la naturaleza química y del estado físico de la muestra, y por lo tanto son los datos que permiten identificar distintos compuestos y características moleculares.



**Figura F4. Representación gráfica del Efecto Raman.**

De acuerdo con la figura F4, según la frecuencia de los fotones dispersados, se pueden distinguir los siguientes casos [A18, A19], presentados a continuación:

1. Dispersión Rayleigh: Cuando el choque es elástico, la frecuencia del fotón incidente y emitido es la misma, y por lo tanto no hay ninguna variación energética. Este proceso no proporciona información espectroscópica.

2. Dispersión Raman-Stokes: Si el choque es inelástico, y la frecuencia del fotón emitido es menor, quiere decir que ha transferido energía a la molécula del material, la cual, se encontrará ahora en un estado vibracional o rotacional superior a la inicial.

3. Dispersión Raman Anti-Stokes: También para choques inelásticos. En este caso, la molécula no se encuentra en el estado fundamental, por lo tanto, la frecuencia emitida del fotón es mayor, y al proporcionar energía al fotón, decae al estado de mínima energía.

En general, un espectro Raman (Figura F5), es una representación de la intensidad de la luz dispersada frente a un corrimiento Raman. Se observa una banda central, correspondiente a la dispersión Rayleigh, a la misma frecuencia que el fotón incidente y de gran intensidad, y a cada lado de ella, se sitúan de manera simétrica las bandas Raman-Stokes y Raman Anti-Stokes.

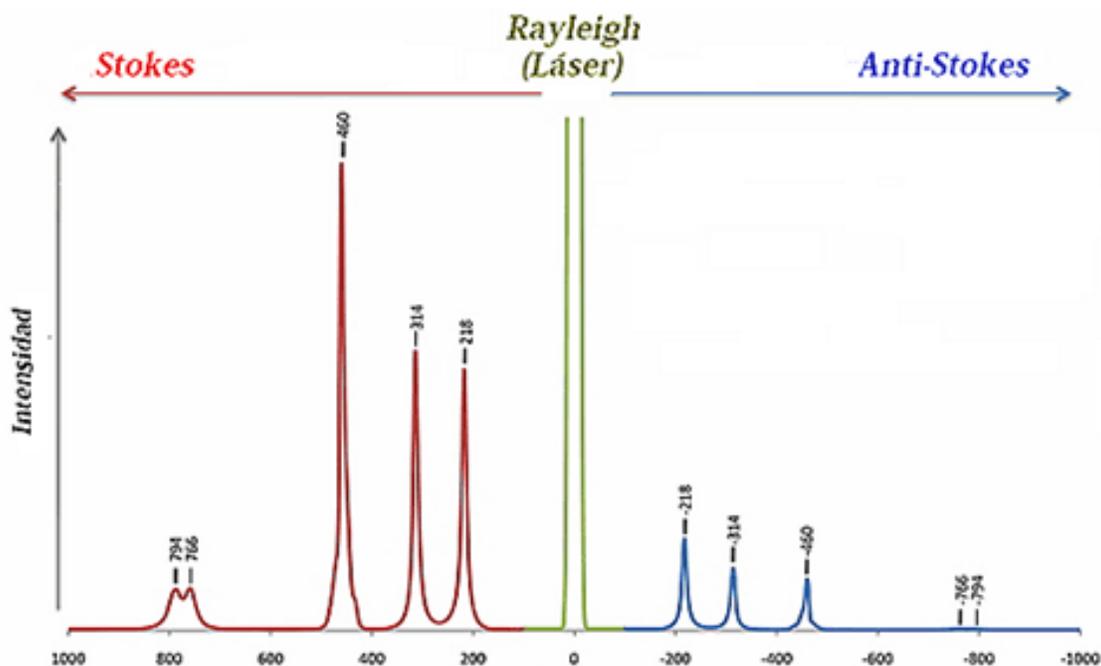


Figura F5. Representación del espectro Raman. Centro Banda Rayleigh, lado izq. Banda Raman-Stokes y lado der. Banda Raman Stokes.

A temperatura ambiente la mayoría de los átomos y moléculas, presentes en los materiales, se encuentran en un estado de mínima energía, por lo cual, es más probable que se produzca un cambio de energía, de un estado mínimo de energía a uno de más alta energía, por lo cual, en espectro Raman se muestran las líneas Stokes, comparadas con las líneas Anti-Stokes [A19]. La intensidad de la luz dispersada depende de los siguientes factores:

- 1.- El tamaño de la partícula o molécula iluminada.
2. La posición de observación.
- 3.- La frecuencia de la luz incidente.
- 4.- La intensidad de la luz incidente.

## Espectroscopía IR

La espectroscopía IR se fundamenta en la absorción de radiación infrarroja por la materia, la cual produce vibración en las moléculas, grupos funcionales y redes atómicas. Cuando se le suministra luz infrarroja, ésta es absorbida por la materia si se cumple que la energía infrarroja posea la suficiente energía para producir un cambio vibracional en función del tipo de enlaces presente en el material. El cambio vibracional en la materia está asociado a una frecuencia o número de onda [A20]. La energía que relaciona el número de onda y la frecuencia está dada por la siguiente ecuación.

$$E = hv \quad \text{Ec. (1),}$$

donde

**h**: es la constante de Planck  $6.66 \cdot 10^{-34}$  joule\*s y

**v**: es la frecuencia (1/s).

A partir del modelo ondulatorio de la luz,  $c = v\lambda$  la frecuencia se puede expresar como

$$v = \frac{c}{\lambda} = c \left( \frac{1}{\lambda} \right) \quad \text{Ec. (2),}$$

donde:

**c**: es la velocidad de la luz  $3 \cdot 10^{10}$  cm/s y

**$\lambda$** : es longitud de onda (cm).

El número de onda,  $\left(\frac{1}{\lambda}\right)$  es el inverso de la longitud de onda en (cm) y se representa como  $\bar{\nu}$ , expresado matemáticamente como el número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ),

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{Ec. (3).}$$

Por lo tanto, sustituyendo Ec. (3) en Ec. (2) se obtiene,

$$v = c \left( \frac{1}{\lambda} \right) \rightarrow v = c\bar{\nu} \quad \text{Ec. (4).}$$

Finalmente, se sustituye Ec. (4) en Ec. (1) para obtener,

$$E = hv = h c \left( \frac{1}{\lambda} \right) = hc\bar{\nu} \quad \text{Ec. (5).}$$

A partir de Ec. (5) se observa que la energía ( $E$ ), varía directamente con el número de onda y esta variación en la energía es inversamente proporcional a la longitud de onda. Es decir, si la longitud de onda aumenta, el número de onda disminuye y por lo tanto la energía disminuye. Así, un incremento en el número de onda corresponde a un incremento en el valor de energía.

El espectro infrarrojo se divide en tres regiones: cercano, medio y lejano. El espectro IR lejano se localiza en un intervalo de número de onda de 400 a  $10\text{ cm}^{-1}$ . Mientras, el infrarrojo medio se encuentra de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . [A19, A20] Finalmente, el infrarrojo cercano se localiza en el intervalo de  $14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .

Para el análisis de una muestra se hace incidir un haz colimado, proveniente de una fuente que emite en toda la región infrarroja. El haz que incidente se divide en dos haces perpendiculares de igual energía, uno de los cuales incide sobre el espejo móvil y el otro sobre el espejo fijo. Los haces son reflejados por ambos espejos y se recombinan al llegar a un divisor de haz. Esto da lugar a una interferencia, la cual puede ser constructiva o destructiva dependiendo de la posición relativa del espejo móvil con respecto del espejo fijo. El haz resultante pasa a través de la muestra, en donde sucede una absorción selectiva, es decir, se obtiene información acerca de los tipos de grupos funcionales presente en la muestra analizada, logrando obtener bandas características de los enlaces de cada grupo funcional [A18].

A partir de este análisis se obtiene un espectro de transmitancia o absorbancia en el que se muestra cuales longitudes de onda absorbe la luz infrarroja en la muestra, permitiendo interpretar los enlaces que están presentes.

## **Espectroscopia UV-Vis**

El fundamento de la espectroscopia UV-Vis se debe a la capacidad que tiene la materia de interactuar con la radiación electromagnética para absorber radiación. La región del espectro ultravioleta (UV) está definida en el rango de longitudes de onda de 195 a 400 nm. Mientras, la región del espectro visible (Vis) se encuentra comprendida entre 400 y 700 nm [A12, A18].

La radiación ultravioleta–visible sobre una muestra provoca transiciones electrónicas que se producen como consecuencia de la excitación de un electrón, el cual es promovido desde un estado de mínima energía a uno de mayor energía. La energía absorbida depende de la

diferencia de energía entre el estado menor energía y el de mayor energía, cuanto menor es la diferencia de energía mayor es la longitud de onda de absorción. La absorción depende de la estructura de la molécula. Algunos enlaces presentes en una muestra, como los dobles, al interactuar con la radiación UV-Vis, provocan coloración en las moléculas ya que absorben energía en el espectro visible, así como en el UV [A12].



**Figura F6. Representación gráfica de la espectroscopia UV-Vis.**

Cuando un haz de radiación UV-Vis atraviesa una muestra Figura F6. La intensidad incidente del haz de luz ( $I_0$ ) es atenuada al pasar a través de la muestra, por lo tanto, el haz que sale es menos intenso y que es un haz atenuado de luz ( $I$ ); a esta variación de intensidad que sufre el haz se le llama transmitancia y se expresa de la siguiente manera:

$$\%T = \frac{I}{I_0} * 100 ,$$

donde

**T:** Transmitancia,

**$I_0$ :** es la intensidad de luz con la que se incide la molécula e

**$I$ :** es la intensidad de luz con la que sale la molécula.

Sin embargo, la transmitancia está asociada con la absorbancia la cual está definida como:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0} * 100\right) = \log\left(\frac{I_0}{I} * 100\right) = \log(\%T) .$$

La ley de Lambert-Beer se deriva de la expresión anterior que establece la relación de la transmitancia relacionada a su vez con la intensidad de absorción, el espesor de la muestra y la concentración de especies absorbentes, tal como se muestra a continuación

$$A = \epsilon bc ,$$

donde

**A:** absorbancia,

$\epsilon$ : es la constante de proporcionalidad llamada coeficiente de absorción molar, de absortividad o coeficiente de extinción,

**b:** tamaño de la celda (cm) y

**c:** concentración de la especie analizada (mol/L).

## Microscopia electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que sirve para analizar la morfología o forma, tamaño de grano y características de la superficie de materiales sólidos de todo tipo (metales, cerámicos, polímeros, biológicos, etc.), con excepción de muestras líquidas

Es una técnica que utiliza un haz de electrones para barrer una determinada área del material. Los electrones pasan a través de un campo eléctrico y son acelerados, al chocar con la muestra provocan que algunos electrones salgan despedidos (electrones secundarios) y pierdan energía, lo cual produce imágenes de alta resolución que representan las características de la superficie del material. Además, existen otro tipo emisión de electrones conocidos como retro-dispersados, que dependen del número atómico promedio de la muestra, lo que permite generar imágenes con alto contraste donde las zonas más brillantes corresponden a sitios de mayor numero atómico. Por otro lado, se presenta otro fenómeno característico, la emisión de rayos X, que permiten determinar la composición elemental del material [A21].

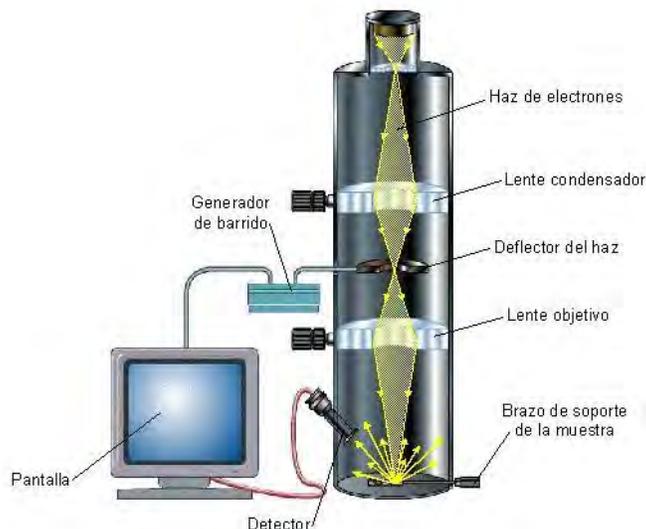


Figura F7. Representación gráfica del funcionamiento un microscopio electrónico de barrido.

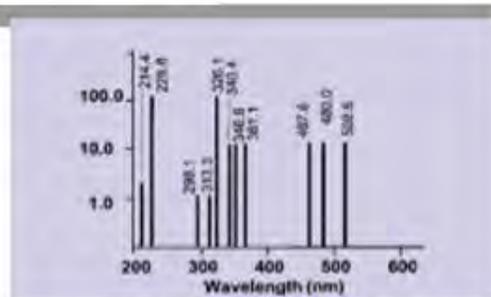
## Anexo G

### Lámpara y emisión de luz UV

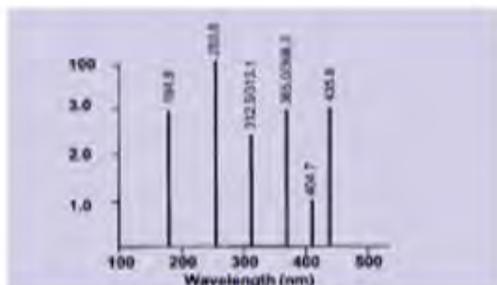
La luz UV es suministrada con una lámpara UV Pen-Ray de 15 W con una longitud de onda de emisión primaria de 254 nm (2.16 w, 18 mA). La ficha técnica se presenta a continuación.

### *Espectro de la lámpara*

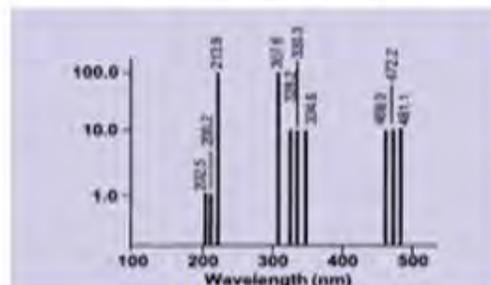
Las siguientes gráficas ilustran las intensidades de emisión relativas de los distintos tipos de lámparas Pen-Ray a través de material de cuarzo no tratado. Se puede obtener una representación más solicitándolo al proveedor UVP-USA.



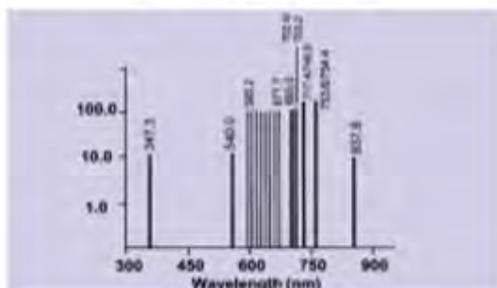
**CADMIUM SPECTRUM**



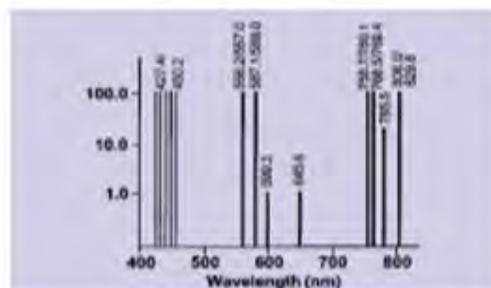
**MERCURY SPECTRUM**



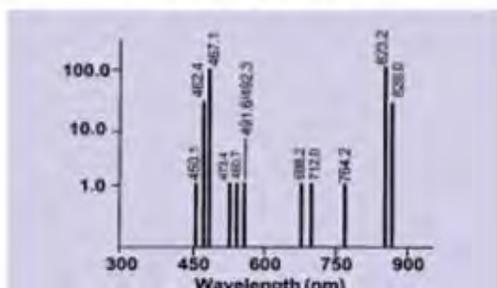
**ZINC SPECTRUM**



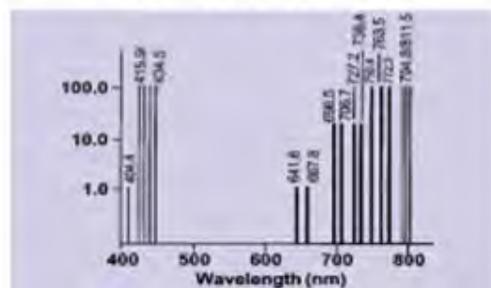
**NEON SPECTRUM**



**KRYPTON SPECTRUM**



**XENON SPECTRUM**



**ARGON SPECTRUM**

## Anexo H

### Datos de curva de calibración de la disolución del ibuprofeno

Disolución madre: 100 ppm (10 µg de ibuprofeno aforado en 100 mL de agua tridestilada).

Las disoluciones preparadas a partir de la disolución madre, para realizar la curva de calibración, se presentan a continuación

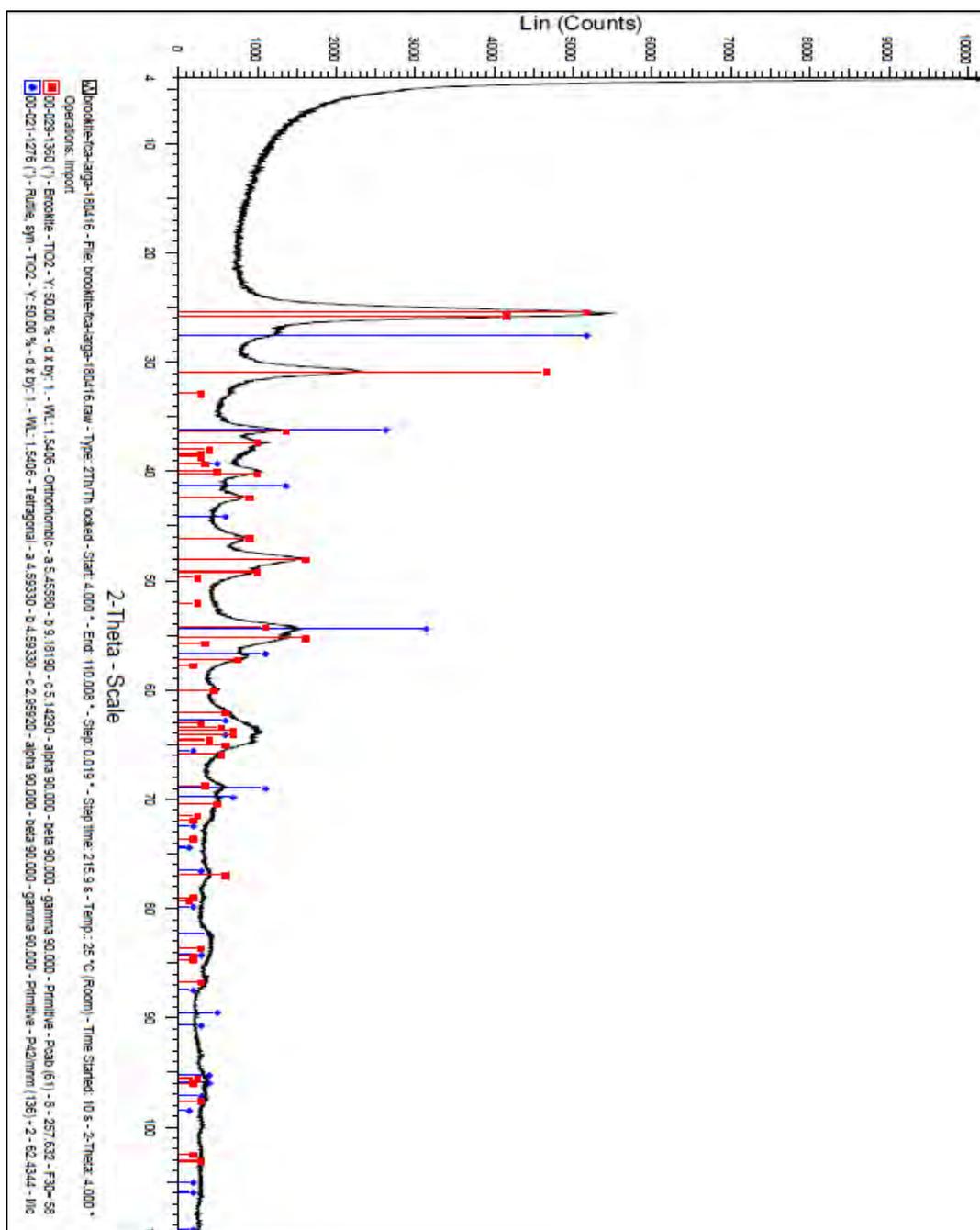
Niveles (patrón)	Ibuprofeno (ppm)	Solución 100 ppm (mL)	Agua tridestilada (mL)
1	1	0.5	49.50
2	2.5	1.25	48.75
3	5	2.5	47.50
4	10	5	45
5	15	7.5	42.5
6	30	15	35
7	40	20	30

## Anexo I

### Fichas de identificación de las fases

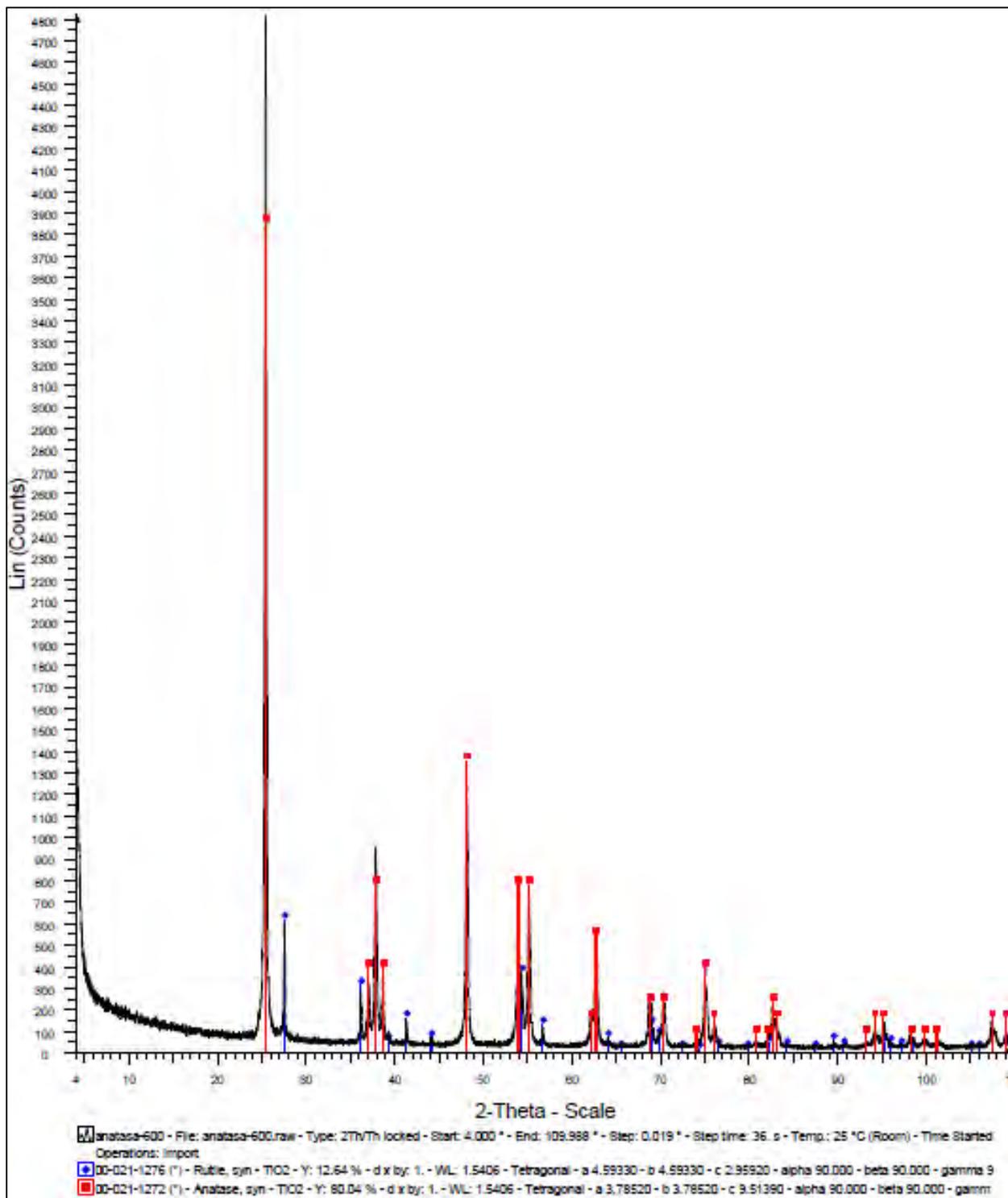
A continuación, se presenta las fichas de identificación de los patrones de difracción de los materiales sintetizados, con el software EVA.

#### MUESTRA A

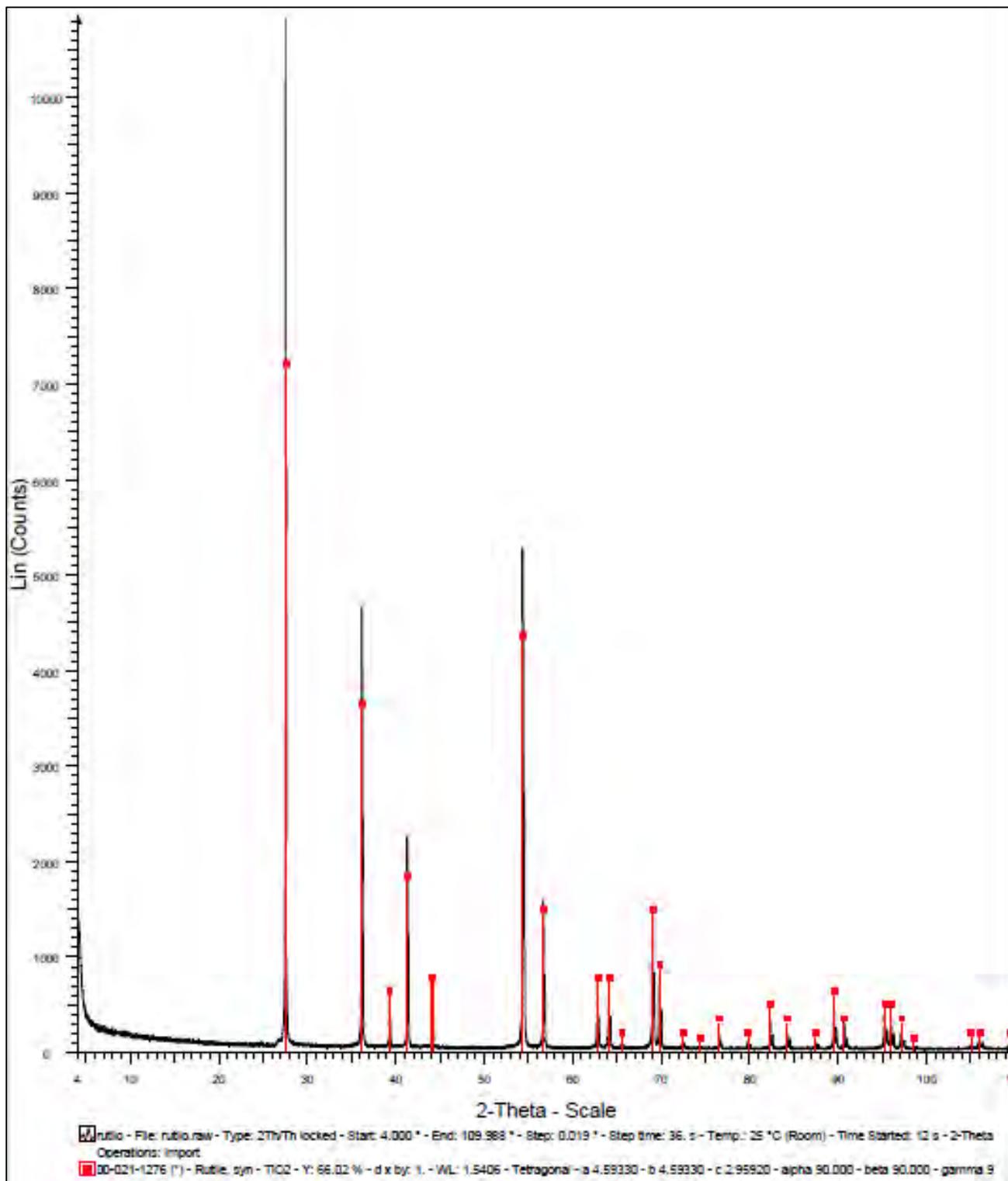


Pattern : 00-029-1360		Radiation = 1.540600				Quality : High
TiO <sub>2</sub>		2 $\theta$	i	h	k	l
Titanium Oxide Brookite		25.340	100	1	0	0
		25.680	80	1	0	1
		30.808	80	0	1	1
		32.791	4	0	0	1
		36.532	26	0	1	0
		37.297	16	0	1	0
		37.834	8	1	0	0
		38.371	4	0	0	1
		38.576	4	0	1	1
		39.205	5	0	1	0
		39.997	8	1	1	0
		40.153	18	0	0	1
		40.340	18	0	0	1
		46.072	18	0	0	3
		48.012	30	0	0	1
		49.173	16	1	0	0
		49.694	3	0	0	0
		52.012	3	0	0	0
		54.205	20	0	0	0
		55.234	30	0	0	4
		55.711	5	1	1	1
		57.178	13	1	1	1
		57.885	4	-2	0	0
		59.991	10	0	0	0
		60.065	10	4	0	0
		63.065	9	0	0	0
		63.418	12	0	1	0
		63.643	12	0	1	0
		64.104	10	1	0	0
		64.803	10	0	0	0
		65.003	10	0	1	0
		65.878	8	0	0	0
		68.788	5	4	0	0
		70.432	8	0	0	0
		71.490	3	0	0	0
		71.931	2	0	0	0
		73.648	10	0	0	0
		76.949	2	0	0	0
		79.025	10	4	0	0
		79.283	1	1	0	0
		83.643	4	3	0	0
		84.288	2	0	0	0
		84.774	2	0	0	0
		86.743	4	4	0	0
		86.500	3	5	0	0
		86.500	3	4	0	0
		86.993	2	0	0	0
		87.809	4	3	0	0
		102.559	2	0	0	0
		103.201	4	0	0	0
		*103.201	4	0	0	0
				2	0	0
				5	0	0
				8	0	0
				1	1	0
				3	1	0
				4	1	0
				5	1	0
				6	1	0
				7	1	0
				8	1	0
				9	1	0
				10	1	0
				11	1	0
				12	1	0
				13	1	0
				14	1	0
				15	1	0
				16	1	0
				17	1	0
				18	1	0
				19	1	0
				20	1	0
				21	1	0
				22	1	0
				23	1	0
				24	1	0
				25	1	0
				26	1	0
				27	1	0
				28	1	0
				29	1	0
				30	1	0
				31	1	0
				32	1	0
				33	1	0
				34	1	0
				35	1	0
				36	1	0
				37	1	0
				38	1	0
				39	1	0
				40	1	0
				41	1	0
				42	1	0
				43	1	0
				44	1	0
				45	1	0
				46	1	0
				47	1	0
				48	1	0
				49	1	0
				50	1	0
				51	1	0
				52	1	0
				53	1	0
				54	1	0
				55	1	0
				56	1	0
				57	1	0
				58	1	0
				59	1	0
				60	1	0
				61	1	0
				62	1	0
				63	1	0
				64	1	0
				65	1	0
				66	1	0
				67	1	0
				68	1	0
				69	1	0
				70	1	0
				71	1	0
				72	1	0
				73	1	0
				74	1	0
				75	1	0
				76	1	0
				77	1	0
				78	1	0
				79	1	0
				80	1	0
				81	1	0
				82	1	0
				83	1	0
				84	1	0
				85	1	0
				86	1	0
				87	1	0
				88	1	0
				89	1	0
				90	1	0
				91	1	0
				92	1	0
				93	1	0
				94	1	0
				95	1	0
				96	1	0
				97	1	0
				98	1	0
				99	1	0
				100	1	0
				101	1	0
				102	1	0
				103	1	0
				104	1	0
				105	1	0
				106	1	0
				107	1	0
				108	1	0
				109	1	0
				110	1	0
				111	1	0
				112	1	0
				113	1	0
				114	1	0
				115	1	0
				116	1	0
				117	1	0
				118	1	0
				119	1	0
				120	1	0
				121	1	0
				122	1	0
				123	1	0
				124	1	0
				125	1	0
				126	1	0
				127	1	0
				128	1	0
				129	1	0
				130	1	0
				131	1	0
				132	1	0
				133	1	0
				134	1	0
				135	1	0
				136	1	0
				137	1	0
				138	1	0
				139	1	0
				140	1	0
				141	1	0
				142	1	0
				143	1	0
				144	1	0
				145	1	0
				146	1	0
				147	1	0
				148	1	0
				149	1	0
				150	1	0
				151	1	0
				152	1	0
				153	1	0
				154	1	0
				155	1	0
				156	1	0
				157	1	0
				158	1	0
				159	1	0
				160	1	0
				161	1	0
				162	1	0
				163	1	0
				164	1	0
				165	1	0
				166	1	0
				167	1	0
				168	1	0
				169	1	0
				170	1	0
				171	1	0
				172	1	0
				173	1	0
				174	1	0
				175	1	0
				176	1	0
				177	1	0
				178	1	0
				179	1	0
				180	1	0
				181	1	0
				182	1	0
				183	1	0
				184	1	0
				185	1	0
				186	1	0
				187	1	0
				188	1	0
				189	1	0
				190	1	0
				191	1	0
				192	1	0
				193	1	0
				194	1	0
				195	1	0
				196		

# MUESTRA B



# MUESTRA C





Pattern : 00-021-1276		Radiation = 1.540600		Quality : High																																																																																																																																																																																																				
<p>TiO<sub>2</sub></p> <p>Titanium Oxide Rutile, syn Also called: titania</p>																																																																																																																																																																																																								
<p>Lattice : Tetragonal S.G. : P42/mmm (136)</p> <p>a = 4.50330 c = 2.95920</p> <p style="text-align: center;">Z = 2</p>		<p>Mol. weight = 79.90 Volume [CD] = 62.43</p> <p>Dx = 4.250 Dm = 4.230</p> <p>I/cor = 3.40</p>																																																																																																																																																																																																						
<p><i>General comments:</i> No impurity over 0.001%. <i>Vickers hardness number:</i> VHN<sub>100</sub>=1132-1187. <i>Sample source or locality:</i> Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. <i>General comments:</i> Pattern reviewed by Sywinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. <i>General comments:</i> Two other polymorphs, anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic), converted to rutile on heating above 700 C. <i>General comments:</i> Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. <i>Optical data:</i> A=2.9487, B=2.6505, Sign=+ <i>Additional pattern:</i> Validated by calculated pattern. <i>General comments:</i> Optical data on specimen from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 555. <i>General comments:</i> Naturally occurring material may be reddish brown. <i>Color:</i> White <i>Reflectance:</i> Opaque mineral optical data on specimen from Sweden: R<sub>R</sub>%=20.3, Disp.=Std. <i>Temperature of data collection:</i> Pattern taken at 25 C. <i>Data collection flag:</i> Ambient.</p>																																																																																																																																																																																																								
<p>Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 7, page 83 (1969)</p>																																																																																																																																																																																																								
<p>Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54056 SS/FOM : F30=108(0.0087,32)</p>		<p>Filter : Monochromator crystal d-sp : Not given Internal standard : W</p>																																																																																																																																																																																																						
		<table border="1"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>i</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>27.447</td><td>100</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>36.086</td><td>50</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>39.188</td><td>8</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>41.226</td><td>25</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>44.052</td><td>10</td><td>3</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>54.323</td><td>60</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>56.842</td><td>20</td><td>2</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>62.742</td><td>10</td><td>3</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>64.040</td><td>10</td><td>3</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>65.480</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>69.010</td><td>20</td><td>3</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>69.790</td><td>12</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>72.410</td><td>2</td><td>3</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>74.411</td><td>2</td><td>3</td><td>3</td><td>0</td></tr> <tr><td>76.510</td><td>4</td><td>2</td><td>0</td><td>2</td></tr> <tr><td>79.822</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td><td>2</td></tr> <tr><td>82.335</td><td>6</td><td>4</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>84.260</td><td>4</td><td>4</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>87.464</td><td>2</td><td>4</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>89.567</td><td>8</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>90.706</td><td>4</td><td>4</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>95.275</td><td>6</td><td>4</td><td>4</td><td>0</td></tr> <tr><td>96.017</td><td>4</td><td>4</td><td>3</td><td>0</td></tr> <tr><td>97.177</td><td>4</td><td>4</td><td>3</td><td>0</td></tr> <tr><td>98.514</td><td>1</td><td>3</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>105.009</td><td>2</td><td>3</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>106.019</td><td>2</td><td>3</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>108.406</td><td>2</td><td>4</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>118.227</td><td>4</td><td>4</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>117.527</td><td>4</td><td>5</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>120.059</td><td>8</td><td>3</td><td>3</td><td>3</td></tr> <tr><td>122.763</td><td>8</td><td>3</td><td>3</td><td>3</td></tr> <tr><td>123.660</td><td>8</td><td>3</td><td>3</td><td>3</td></tr> <tr><td>131.847</td><td>8</td><td>4</td><td>3</td><td>3</td></tr> <tr><td>136.549</td><td>8</td><td>3</td><td>3</td><td>3</td></tr> <tr><td>140.052</td><td>12</td><td>3</td><td>3</td><td>3</td></tr> <tr><td>143.116</td><td>2</td><td>4</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>155.870</td><td>2</td><td>5</td><td>0</td><td>0</td></tr> </tbody> </table>		2θ	i	h	k	l	27.447	100	1	1	0	36.086	50	1	0	0	39.188	8	2	0	0	41.226	25	1	1	1	44.052	10	3	1	0	54.323	60	3	1	1	56.842	20	2	1	0	62.742	10	3	0	0	64.040	10	3	0	0	65.480	2	2	0	1	69.010	20	3	0	1	69.790	12	1	1	1	72.410	2	3	1	0	74.411	2	3	3	0	76.510	4	2	0	2	79.822	2	2	0	2	82.335	6	4	0	1	84.260	4	4	1	0	87.464	2	4	1	0	89.567	8	2	2	0	90.706	4	4	2	0	95.275	6	4	4	0	96.017	4	4	3	0	97.177	4	4	3	0	98.514	1	3	3	1	105.009	2	3	3	1	106.019	2	3	3	1	108.406	2	4	1	0	118.227	4	4	1	0	117.527	4	5	1	0	120.059	8	3	3	3	122.763	8	3	3	3	123.660	8	3	3	3	131.847	8	4	3	3	136.549	8	3	3	3	140.052	12	3	3	3	143.116	2	4	1	0	155.870	2	5	0	0		
2θ	i	h	k	l																																																																																																																																																																																																				
27.447	100	1	1	0																																																																																																																																																																																																				
36.086	50	1	0	0																																																																																																																																																																																																				
39.188	8	2	0	0																																																																																																																																																																																																				
41.226	25	1	1	1																																																																																																																																																																																																				
44.052	10	3	1	0																																																																																																																																																																																																				
54.323	60	3	1	1																																																																																																																																																																																																				
56.842	20	2	1	0																																																																																																																																																																																																				
62.742	10	3	0	0																																																																																																																																																																																																				
64.040	10	3	0	0																																																																																																																																																																																																				
65.480	2	2	0	1																																																																																																																																																																																																				
69.010	20	3	0	1																																																																																																																																																																																																				
69.790	12	1	1	1																																																																																																																																																																																																				
72.410	2	3	1	0																																																																																																																																																																																																				
74.411	2	3	3	0																																																																																																																																																																																																				
76.510	4	2	0	2																																																																																																																																																																																																				
79.822	2	2	0	2																																																																																																																																																																																																				
82.335	6	4	0	1																																																																																																																																																																																																				
84.260	4	4	1	0																																																																																																																																																																																																				
87.464	2	4	1	0																																																																																																																																																																																																				
89.567	8	2	2	0																																																																																																																																																																																																				
90.706	4	4	2	0																																																																																																																																																																																																				
95.275	6	4	4	0																																																																																																																																																																																																				
96.017	4	4	3	0																																																																																																																																																																																																				
97.177	4	4	3	0																																																																																																																																																																																																				
98.514	1	3	3	1																																																																																																																																																																																																				
105.009	2	3	3	1																																																																																																																																																																																																				
106.019	2	3	3	1																																																																																																																																																																																																				
108.406	2	4	1	0																																																																																																																																																																																																				
118.227	4	4	1	0																																																																																																																																																																																																				
117.527	4	5	1	0																																																																																																																																																																																																				
120.059	8	3	3	3																																																																																																																																																																																																				
122.763	8	3	3	3																																																																																																																																																																																																				
123.660	8	3	3	3																																																																																																																																																																																																				
131.847	8	4	3	3																																																																																																																																																																																																				
136.549	8	3	3	3																																																																																																																																																																																																				
140.052	12	3	3	3																																																																																																																																																																																																				
143.116	2	4	1	0																																																																																																																																																																																																				
155.870	2	5	0	0																																																																																																																																																																																																				

## Anexo J

### Reporte de refinamiento de muestras sintetizadas

Se presentan a continuación el arreglo experimental del equipo usado en las mediciones de difracción de rayos X;

**Marca y modelo del difractómetro:** Bruker Advance D8

**Geometría:** Bragg-Bretano

**Radio del goniómetro (mm):** 217.5

#### **Fuente de rayos X:**

Voltaje (kV): 40

Amperaje (mA): 35

Ánodo: Cu,  $\lambda=0.15406$  nm

Haz del tubo de rayos X: Línea 0.04 x 12 mm

#### **Geometría del haz primario:**

Monocromador: No hay

Apertura de divergencia: 0.5 grados

Ángulo axial de colimador Soller: 2.553°

Absorbedor de K $\beta$ :

Material: Niquel

Espesor: 0.1 mm

#### **Muestra:**

Distancia del cortador de la difracción del aire a la muestra: 1 mm arriba de la muestra

Diámetro de la muestra: 3 cm

Espesor efectivo de la muestra: 1mm

Velocidad de giro de la muestra: 15 rpm

#### **Geometría del haz secundario:**

Ángulo axial del colimador Soller: 3.113°

Absorbedor de K $\beta$ :

Material: Niquel

Espesor: 0.1 mm

**Divergencia:** 0.5

**Ancho de la ranura:** 0.075

#### **Sistema de detección**

Detector: D8 ( Lynxeye)

Apertura del detector: 0.075 mm

Monocromador en el haz secundario: no hay

Área activa máxima de detector: 14mm x 16 mm

Ventana activa del detector 3.43 grados

#### **Condiciones de medición:**

Intervalos (en grados) de medición en 2 theta

0-120 grados

Modo de barrido del goniómetro

Barrido continuo

Tiempo total de la medición por muestra

6 horas muestra A, muestra B y C, 45

min.

Intensidad

Cuentas

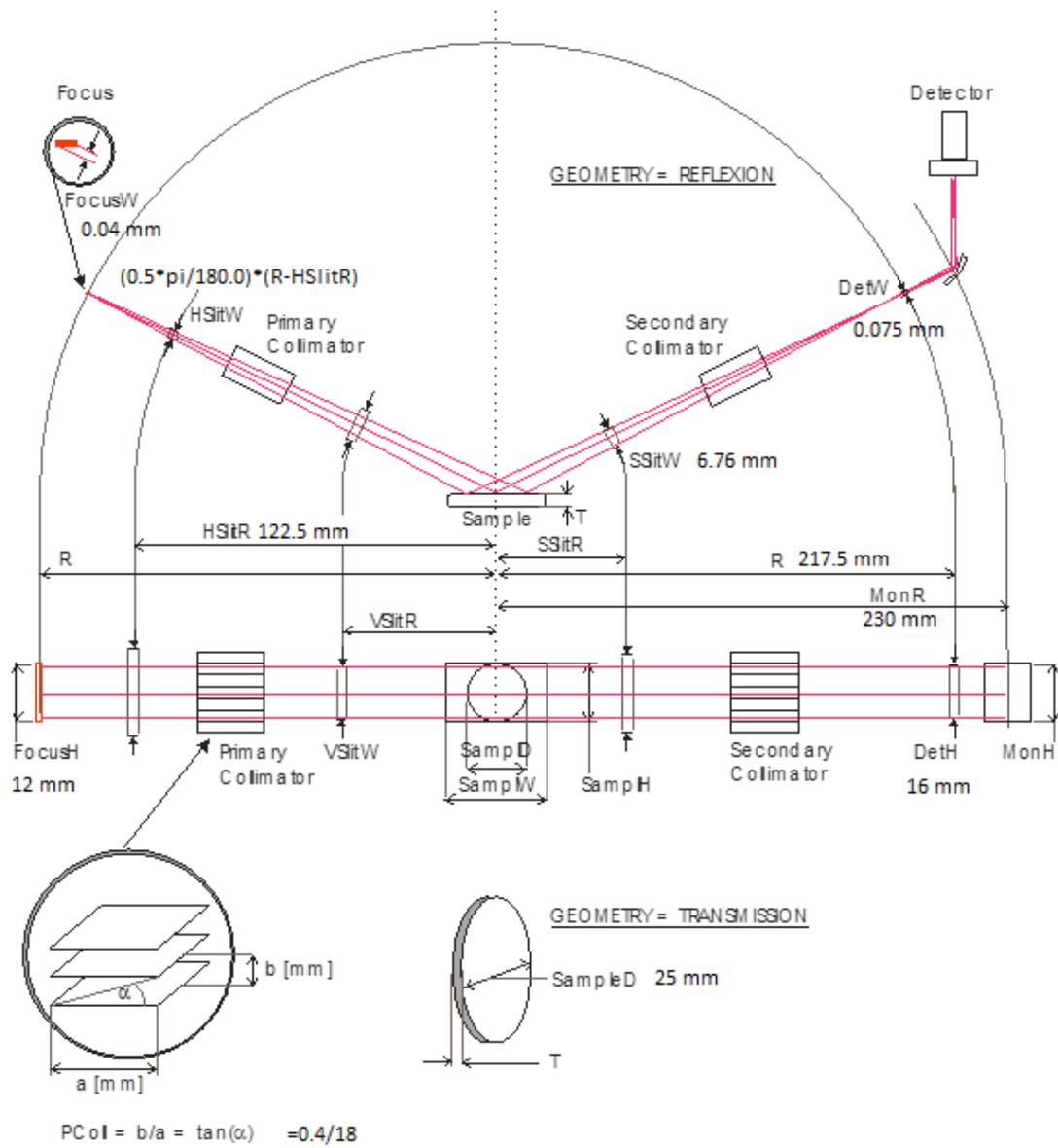
Rotación de la muestra

No

Porta muestras

Vidrio

Parámetros fundamentales para modelar la óptica del difractómetro de rayos X en geometría de Bragg-Brentano



## Refinamiento de la muestra A

Los datos de las fichas de las fases que se detectan se presentaron en el Anexo I. Refinamiento de las estructuras cristalinas presentes en la muestra A.

**Método empleado:** Rietveld

**Código empleado para refinar:** TOPAS

### CRISTALOGRAFÍA INICIAL

**Fase:** Brookita

**Grupo espacial:** Pbc<sub>a</sub> (61)

**Parámetros de red [Å]**

**a** = 9.166

**b** = 5.436

**c** = 5.135

**a/b**=1.686; **b/c**= 1.059; **c/a**=0.560

**Ángulos**

$\alpha = \beta = \gamma = 90$

**Posiciones de los átomos de la base (en fracciones de los parámetros de red)**

Sitio	Elemento	Simbolo Wyckoff	X	Y	Z	Ocupación	No. Coord.
Ti1-8	Ti	8c	0.127	0.113	0.873	1	3
O1-8	O	8c	0.010	0.155	0.180	1	3
O9-16	O	8c	0.230	0.105	0.465	1	6

**Fase:** Rutilo

**Grupo espacial:** P4<sub>2</sub>/mnm(136)

**Parámetros de red [Å]**

**a** = 4.58

**b** = 4.58

**c** = 2.97

**a/b**=1; **b/c**= 1.542; **c/a**=0.648

**Ángulos**

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

**Posiciones de los átomos de la base (en fracciones de los parámetros de red)**

Sitio	Elemento	Simbolo Wyckoff	X	Y	Z	Ocupación	No. Coord.
Ti	Ti	4a	0	0	0	1	6
O1	O	8e	0.304	0.304	0	1	3

**Fase:** Anatasa

**Grupo espacial:** I4<sub>1</sub>/amd (141)

**Parámetros de red [Å]**

**a** = 3.7845

**b** = 3.7845

**c** = 9.514

**a/b**=1 **b/c**= 0.398; **c/a**=2.514

**Ángulos**

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

**Posiciones de los átomos de la base (en fracciones de los parámetros de red)**

Sitio	Elemento	Simbolo Wyckoff	X	Y	Z	Ocupación	No. Coord.
Ti	Ti	4a	0	0.75	0.125	1	6
O1	O	8e	0	0.25	0.0816	1	3

**CRISTALOGRAFÍA FINAL**

**Fase:** Brookita

**Grupo espacial:** Pbca (61)

**Parámetros de red [Å]**

**a** = 9.19943± 0.00423

**b** = 5.46385± 0.00200

**c** = 5.16808± 0.00169

**Ángulos**

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

**Posiciones de los átomos de la base (en fracciones de los parámetros de red)**

Sitio	Elemento	Simbol o Wyckoff	X	Y	Z	Ocupación	No. Coord.
Ti1-8	Ti	8c	0.127	0.113	0.86712±0.00078	1	3
O1-8	O	8c	0.010	0.155	0.19241±0.00162	1	3
O9-16	O	8c	0.24428±0.00137	0.09491±0.00223	0.53560±0.00177	1	6

**Fase:** Rutilo

**Grupo espacial:** P4<sub>2</sub>/mnm(136)

**Parámetros de red [Å]**

**a** = 4.61616±0.00302

**b** = 4.61616±0.00302

**c** = 2.95530±0.00205

**a/b=1; b/c= 1.542; c/a=0.648**

**Ángulos**

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

**Posiciones de los átomos de la base (en fracciones de los parámetros de red)**

Sitio	Elemento	Simbolo Wyckoff	X	Y	Z	Ocupación	No. Coord.
Ti	Ti	4a	0	0	0	1	6
O1	O	8e	0.31151±0.00599	0.31151±0.00599	0	1	3

**Fase:** Anatasa

**Grupo espacial:** I4<sub>1</sub>/amd (141)

**Parámetros de red [angstroms]**

**a** = 3.78323±0.01900

**b** = 3.78323±0.01900

**c** = 12.41511±0.37110

**a/b=1 b/c= 0.398; c/a=2.514**

**Ángulos**

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

### Posiciones de los átomos de la base (en fracciones de los parámetros de red)

Sitio	Elemento	Simbolo Wyckoff	X	Y	Z	Ocupación	No. Coord.
Ti	Ti	4a	0	0.75	0.125	1	6
O1	O	8e	0	0.25	0.0816	1	3

### PARÁMETROS GLOBALES EMPLEADOS Y OBTENIDOS EN EL REFINAMIENTO

**Tipo de perfil empleado:** Sumatoria de perfiles lorenzianos

**Corrimiento por desplazamiento de la muestra:**  $-0.12538 \pm 0.01871$

**Regiones excluidas**  $0^\circ$  a  $10^\circ$

**Residuos:**

**[r\_wp]:** 8.434

**[r\_exp]:** 4.724

**[r\_p]:** 7.715

**Residuo [r\_bragg]:** 1.46894697

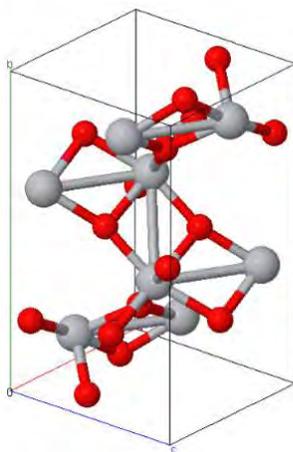
**Concentración:** 73.768 % brookita, 23.889% rutilo y 2.343 anatasa

**Densidad [g/cm<sup>3</sup>]:**  $4.07899 \pm 0.00270$  brookita,  $4.20438 \pm 0.00645$  rutilo y  $4.90174 \pm 0.09956$  anatasa

**Tamaño de cristal promedio (nm):**  $13.182 \pm 0.45073$  brookita,  $14.177 \pm 1.248429$  rutilo y  $3.012 \pm 0.04760$  anatasa.

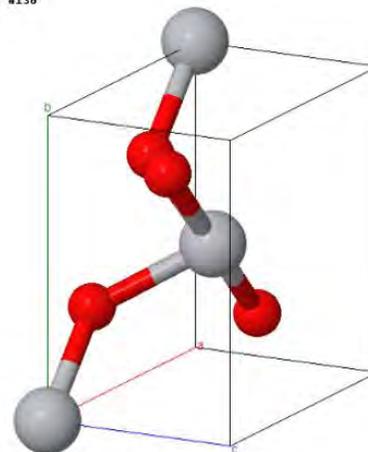
### CELDAS UNITARIAS

-P 2ac 2ab [P h c a] #61  
a=5.135Å  
b=9.166Å  
c=5.436Å  
 $\alpha=90.000^\circ$   
 $\beta=90.000^\circ$   
 $\gamma=90.000^\circ$



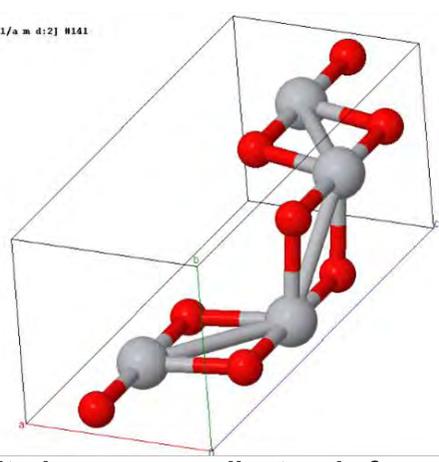
Celda unitaria correspondiente a la fase brookita.

-P 4n 2n [P 42/m n n] #136  
a=4.580Å  
b=4.580Å  
c=2.971Å  
 $\alpha=90.000^\circ$   
 $\beta=90.000^\circ$   
 $\gamma=90.000^\circ$



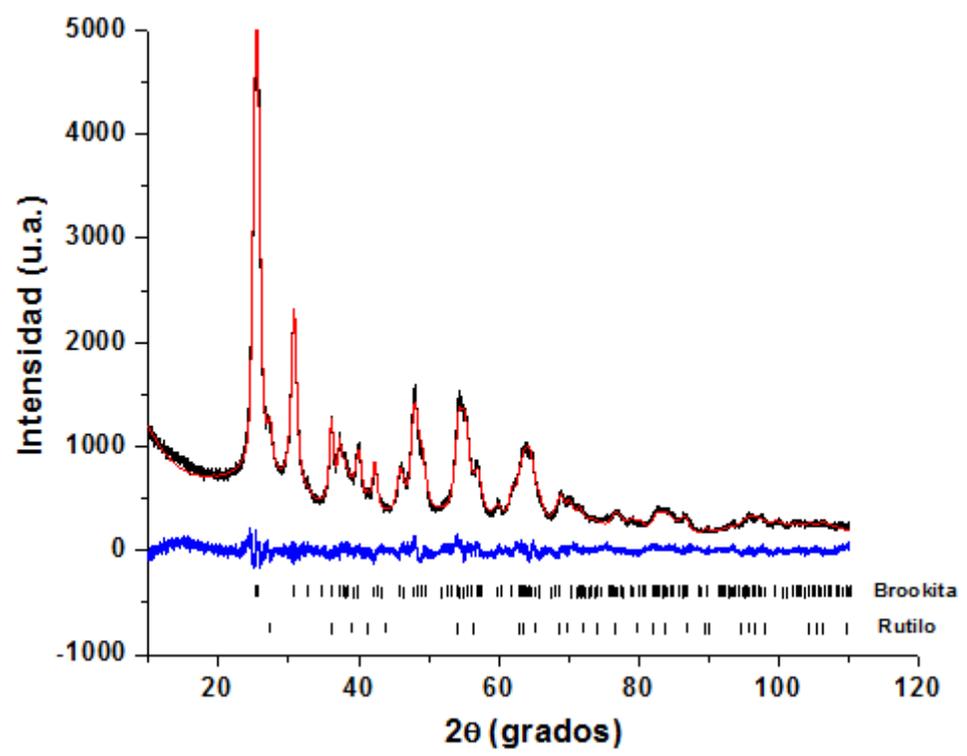
Celda unitaria correspondiente a la fase rutilo.

-1 4hd 2 [1 41/a m d:2] #141  
a=3.785Å  
b=3.785Å  
c=9.514Å  
α=90.000°  
β=90.000°  
γ=90.000°



Celda unitaria correspondiente a la fase anatasa.

### GRÁFICA DEL REFINAMIENTO RIETVELD



En la gráfica se muestra en negro el difractograma experimental de la muestra A, la línea roja representa el modelo matemático generado por el software empleado en TOPAS, la línea azul es la diferencia entre el experimental y el modelo.

### Refinamiento de la muestra B

Los datos de las fichas de las fases que se detectan se presentaron en el Anexo I. Refinamiento de las estructuras cristalinas presentes en la muestra B.

**Método empleado:** Rietveld

**Código empleado para refinar:** TOPAS

### CRISTALOGRAFÍA INICIAL

**Fase:** Anatasa

**Grupo espacial:**  $I4_1/amd$  (141)

**Parámetros de red [Å]**

**a** = 3.7845

**b** = 3.7845

**c** = 9.514

**a/b=1 b/c= 0.398; c/a=2.514**

**Ángulos**

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

**Posiciones de los átomos de la base (en fracciones de los parámetros de red)**

Sitio	Elemento	Símbolo Wyckoff	X	Y	Z	Ocupación	No. Coord.
Ti	Ti	4a	0	0.75	0.125	1	6
O1	O	8e	0	0.25	0.0816	1	3

**Fase:** Rutilo

**Grupo espacial:**  $P4_2/mnm$ (136)

**Parámetros de red [Å]**

**a** = 4.58

**b** = 4.58

**c** = 2.97

**a/b=1; b/c= 1.542; c/a=0.648**

**Ángulos**

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

**Posiciones de los átomos de la base (en fracciones de los parámetros de red)**

Sitio	Elemento	Símbolo Wyckoff	X	Y	Z	Ocupación	No. Coord.
Ti	Ti	4a	0	0	0	1	6
O1	O	8e	0.304	0.304	0	1	3

## CRISTALOGRAFÍA FINAL

**Fase:** Anatasa

**Grupo espacial:**  $I4_1/amd$  (141)

**Parámetros de red [Å]**

**a** = 3.78415± 0.00011

**b** = 3.78415± 0.00011

**c** = 12.41511±0.37110

**a/b=1 b/c= 0.398; c/a=2.514**

**Ángulos**

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

**Posiciones de los átomos de la base (en fracciones de los parámetros de red)**

Sitio	Elemento	Simbolo Wyckoff	X	Y	Z	Ocupación	No. Coord.
Ti	Ti	4a	0	0.75	0.125	1	6
O1	O	8e	0	0.25	0.0816	1	3

**Fase:** Rutilo

**Grupo espacial:**  $P4_2/mnm$ (136)

**Parámetros de red [Å]**

**a** = 4.59330±0.00027

**b** = 4.59330±0.00027

**c** = 2.95935±0.00031

**a/b=1; b/c= 1.542; c/a=0.648**

**Ángulos**

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

**Posiciones de los átomos de la base (en fracciones de los parámetros de red)**

Sitio	Elemento	Simbolo Wyckoff	X	Y	Z	Ocupación	No. Coord.
Ti	Ti	4a	0	0	0	1	6
O1	O	8e	0.30557±0.00192	0.30557±0.00192	0	1	3

### PARÁMETROS GLOBALES EMPLEADOS Y OBTENIDOS EN EL REFINAMIENTO

**Tipo de perfil empleado:** Sumatoria de perfiles lorentzianos

**Corrimiento por desplazamiento de la muestra:** - 0.00009± 0.00227

**Regiones excluidas:** Ninguna

**Residuos:**

**[r\_wp]:** 13.308

**[r\_exp]:** 10.315

**[r\_p]:** 11.698

**Residuo [ r\_bragg]:** 1.47564

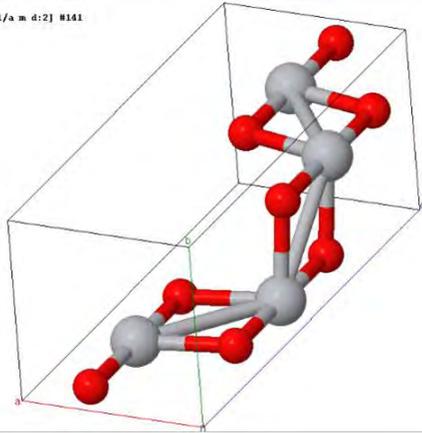
**Concentración:** 94.43% anatasa y 5.57% rutilo

**Densidad [g/cm³]:** 3.89176± 0.00026 anatasa y 4.24879± 0.00067 rutilo

**Tamaño de cristal promedio (nm):** 58.439± 0.54653 anatasa y 106.605± 5.91591 rutilo.

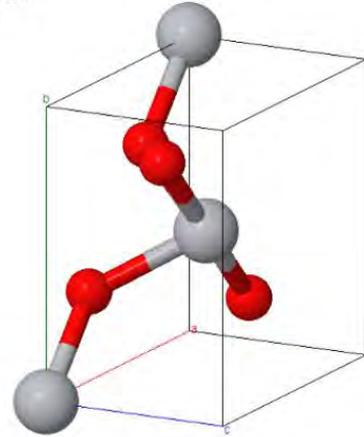
## CELDAS UNITARIAS

-I 4bd 2 [1 41/a m d:2] #141  
 a=3.785Å  
 b=3.785Å  
 c=9.514Å  
 α=90.000°  
 β=90.000°  
 γ=90.000°



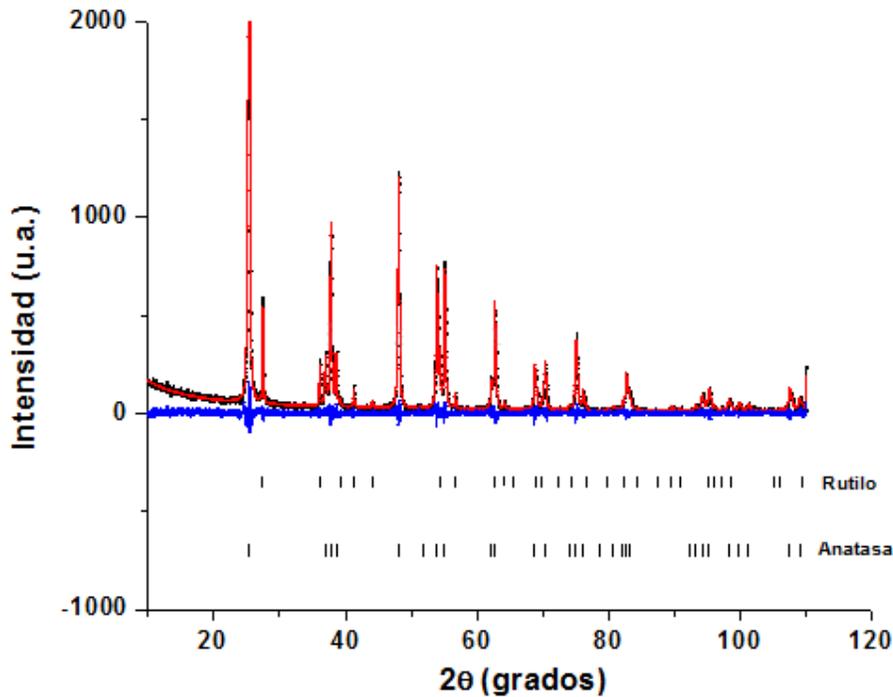
Celda unitaria correspondiente a la fase anatasa.

-P 4n 2n [P 42/m n m] #136  
 a=4.580Å  
 b=4.580Å  
 c=2.971Å  
 α=90.000°  
 β=90.000°  
 γ=90.000°



Celda unitaria correspondiente a la fase rutilo.

## GRÁFICA DEL REFINAMINETO RIETVELD



En la gráfica se muestra en negro el difractograma experimental de la muestra B, la línea roja representa el modelo matemático generado por el software empleado en TOPAS, la línea azul es la diferencia entre el experimental y el modelo.

## Refinamiento de la muestra C

Los datos de las fichas de las fases que se detectan se presentaron en el Anexo I. Refinamiento de las estructuras cristalinas presentes en la muestra C.

**Método empleado:** Rietveld

**Código empleado para refinar:** TOPAS

### CRISTALOGRAFÍA INICIAL

**Fase:** Rutilo

**Grupo espacial:**  $P4_2/mnm(136)$

**Parámetros de red [Å]**

**a** = 4.58

**b** = 4.58

**c** = 2.97

**a/b=1; b/c= 1.542; c/a=0.648**

**Ángulos**

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

**Posiciones de los átomos de la base (en fracciones de los parámetros de red)**

Sitio	Elemento	Simbolo Wyckoff	X	Y	Z	Ocupación	No. Coord.
Ti	Ti	4a	0	0	0	1	6
O1	O	8e	0.304	0.304	0	1	3

### CRISTALOGRAFÍA FINAL

**Fase:** Rutilo

**Grupo espacial:**  $P4_2/mnm(136)$

**Parámetros de red [Å]**

**a** =  $4.59330 \pm 0.00027$

**b** =  $4.59330 \pm 0.00027$

**c** =  $2.95935 \pm 0.00031$

**a/b=1; b/c= 1.542; c/a=0.648**

**Ángulos**

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

### Posiciones de los átomos de la base (en fracciones de los parámetros de red)

Sitio	Elemento	Simbolo Wyckoff	X	Y	Z	Ocupación	No. Coord.
Ti	Ti	4a	0	0	0	1	6
O1	O	8e	0.30474±0.00039	0.30474±0.00039	0	1	3

### PARÁMETROS GLOBALES EMPLEADOS Y OBTENIDOS EN EL REFINAMIENTO

**Tipo de perfil empleado:** Sumatoria de perfiles lorentzianos

**Corrimiento por desplazamiento de la muestra:** -0.03066± 0.00092

**Regiones excluidas:** Ninguna

**Residuos:**

[r\_wp]: 14.512

[r\_exp]: 10.024

[r\_p]: 13.302

**Residuo [ r\_bragg]:** 1.05641

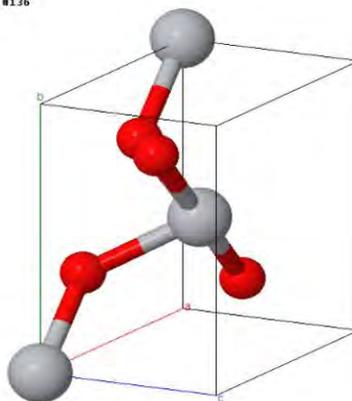
**Concentración:** 100% rutilo

**Densidad [g/cm³]:** 4.24989± 0.00009rutilo

**Tamaño de cristal promedio (nm):** 262.602± 7.006942rutilo.

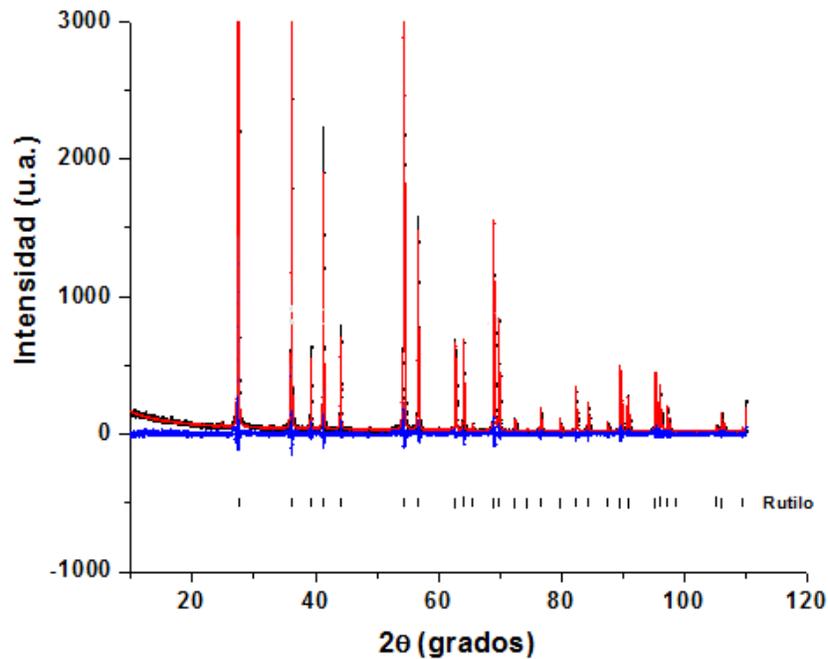
### CELDA UNITARIA

-P 4n 2n [P 42/m n m] #136  
a=4.580Å  
b=4.580Å  
c=2.971Å  
α=90.000°  
β=90.000°  
γ=90.000°



Celda unitaria correspondiente a la fase rutilo.

## GRÁFICA DEL REFINAMINETO RIETVELD



En la gráfica se muestra en negro el difractograma experimental de la muestra C, la línea roja representa el modelo matemático generado por el software empleado en TOPAS, la línea azul es la diferencia entre el experimental y el modelo.

## REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA USADAS EN LOS REFINAMIENTOS

- ✚ Horn M. Scherdtfeger C.F. MEAGHER e.p.: Refinement of the structure of anatase at temperatures. Zeitschrift für kristallographie. Krisallphysik. Kristallchemie 136 (1972) 273-281.
- ✚ Greenwood G.: The cristal structure of cuprite and rutile. Philosophical Magazine 48 (1924) 654-663.
- ✚ Freeman C.M., Newsam J.M. Levine S.M., Catlow C.R.A.: Inorganic Crystal Sruture Prediction using simplified Potentials and Experimental Unit cells.plymorphs of Titanium Dioxide Journal of materials chimistry 3 (1993) 531-535.

## Anexo K

### Calculo de la energía de banda prohibida (Band-Gap)

Cuando un haz de luz, incide directamente sobre una muestra este es reflejado como si se tratara de un espejo. Sin embargo, la luz que no es reflejada, sino que se dispersa en varias direcciones, se denomina reluctancia difusa. Siendo esta última la que provee información acerca de la naturaleza de la muestra.

Kubelka y Munk propusieron un modelo matemático en el que asumen que la muestra como una capa plana de espesor infinito  $R_{\infty}$ , llamada también función Kubelka-Munk, como se presenta a continuación:

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

donde

$F(R_{\infty})$ : Función Kubelka-Munk,

$R_{\infty}$ : Coeficiente entre la intensidad reflejada por la muestra y la de un patrón no absorbente,

$S$ : coeficiente de dispersión,

$K$ : El coeficiente de absorción molar  $c$ ,  $k=2.302 \epsilon c$ ,

$\epsilon$ : absortividad molar y

$C$ : concentración.

Por medio de esta técnica es posible determinar la energía de borde prohibida siguiendo la propuesta por Tauc, Davis y Mott :

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g),$$

donde:

$h$ : Constante de Plank,

$\nu$ : Frecuencia de vibración,

$\alpha$ : Coeficiente de absorción y

$A$ : Coeficiente proporcional.

$E_g$ = Energía de borde prohibida (Band-Gap) y

$n$ : valor del exponente denota la naturaleza de la transición de la muestra (para una transición directa de la muestra se utiliza el valor de  $n = 1/2$ ).

El espectro de reflectancia difusa obtenido se convierte en la función Kubelka-Munk, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$(h\nu * F(R_{\infty}))^2 = A(h\nu - E_g)$$

A partir de los datos obtenidos por la espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa se calcularon las bandas de energías prohibidas de los materiales sintetizados. Para el cálculo se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$E = h * \nu \text{ Ec. (1) ,}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \text{ Ec. (2),}$$

donde

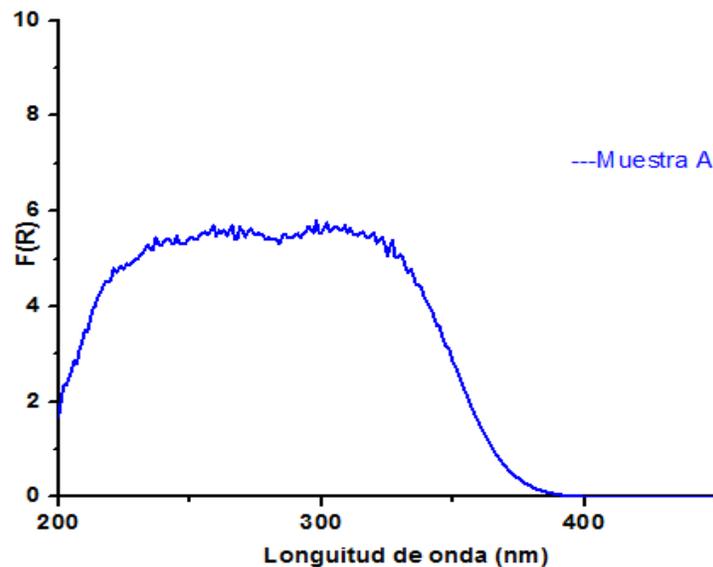
**h**: constante de Planck  $4.1357 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$ ,

**$\nu$** : es la frecuencia (1/s),

**c**: la velocidad de la luz  $3 \cdot 10^{17} \text{ nm/s}$  y

**$\lambda$** : longitud de onda nm.

Un ejemplo del cálculo se presenta a continuación para el material (Muestra A) Figura K1, donde se utilizaron las Ec. (1) y (2).



**Figura K1. Espectro UV-Vis de reflectancia difusa del material que presenta un porcentaje mayoritario de brookita.**

Se trazó una línea tangente en el espectro obtenido tratando de abarcar la mayor cantidad de datos y se obtuvo la energía de borde prohibida cuando la línea tangente se intersecta con el eje x. como se ve en la Figura K2.

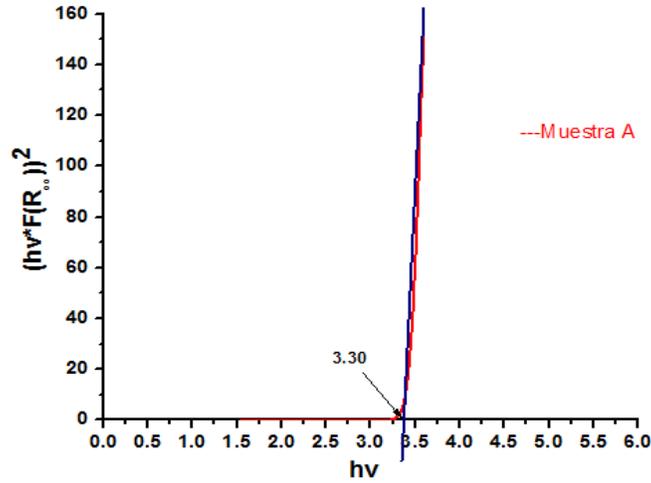


Figura K2. Línea tangente que se intersecta con el eje x, correspondiente a la muestra A.

Este procedimiento se realizó en todos los materiales sintetizados, como lo muestra a continuación la figura K3.

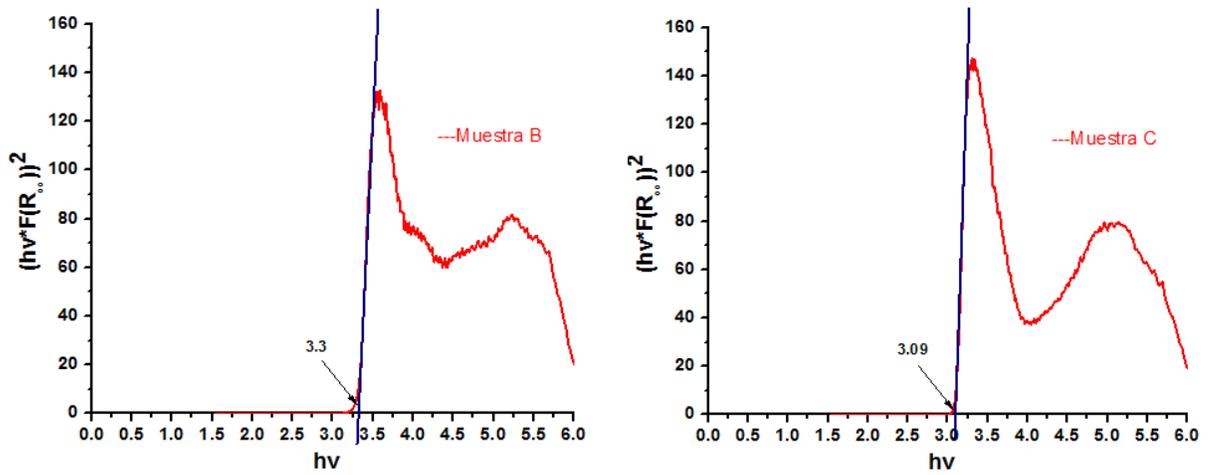


Figura K3. Bandas de energía prohibida (Band-Gap) de los materiales sintetizados.

---

# Bibliografía

---

- [1] A. Fujishima, K. Honda. *Nature* 238 (1972) 37-38
- [2] IsiWebofKnowledge; apps.webofknowledge.com, término de búsqueda “photocatalysis” en el campo Topic (Consultado: 03/2016).
- [3] L. Maldonado, Suarez, Miranda-Garcia y Sánchez. (2010), pp 89,93
- [4] A. Mills, S. L. Hunte. *Journal of Photochemistry and Photobiology A* : (1997) *Chemistry* 108 1-35
- [5] A. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates Jr. *Chemistry Reviews*. (1995) 95 735-758
- [6] Z., J.; Zhang, J.; Chen, F.; Iino, K.; Anpo, M. “High activity TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared by a modified sol-gel method: characterization and their photocatalytic activity for the degradation of XRG and X-GL”. (2005), *Topics in Catalysis*, 35 261-268.
- [7] R. Dagherir, P. Drogui, D. Robert. *Industrial and Engineering Chemical Research*. (2013), 52 3581-3599
- [8] X. Chen, S. S. Mao. *Chemical Reviews*. (2007), 107 2891-2959
- [9] C. Lacey, G. McMahon, J. Bones, L. Barron, A. Morrissey, J.M Tobin. “An LC–MS method for the determination of pharmaceutical compounds in wastewater treatment plant influent and effluent samples”. *Talanta*. (2008), Vol. 75, No. 4, May 2008, pp 1089-1097.
- [10] H. Pérez, Margarita y Sepúlveda Marín, Juan. La fotocatalisis en el tratamiento de aguas contaminadas. (2002), Medellín: Universidad de Medellín. *Revista Ingeniería*. No 602, diciembre 2002. (83–91) p.
- [11] M. Sousa, A., Goncalves, Vilar, V. J. P. Boaventura y Alpendurada, M. F. Suspended TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of emerging contaminants in a municipal WWTP effluent using a solar pilot plant with CPCs. (2012), *Chemical Engineering Journal*, 198-199,301-309.
- [12] I. Martínez, C., Canle, M., Fernández, M.I., Santaballa, J.A. y Faria, J. Aqueous degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis using nanostructured materials. (2011), *Applied Catalysis B: Environmental*, 107. 110-118.
- [13] M. Klavarioti, Mantzavinos, D y Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. (2008), *Environment international*, 35, 402-417
- [14] W. Witte. Medical consequences of antibiotic use in agriculture. (1998) *Science*, 279 :966-997.
- [15] D. Kanakaraju, Motti, C.A., Glass, B.D. y Oelgemoler, M. Photolysis and TiO<sub>2</sub> – Catalysed degradation of diclofenac in Surface and drinking water using circulating batch photoreactors. *Environmental Chemistry*. (2014) 11, 51-62.
- [16] F. Mendez-Arriaga, Maldonado, M.I., Gimenez, J., Esplugas, S. y Malato, S. Abatement of ibuprofen by solar photocatalysis process: (2009), *Enhancement and scale up catalysis Today*. 144. 112-116
- [17] A. Hapeshi, Achilleos, E., Xekoulotakis, N. p., Mantzavinos. Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV/TiO<sub>2</sub> photocatalysis. (2010), *Chemical Engineering Journal*, 161-51,53-59.

- [18] A. Hapeshi, Achilleos, E., Xekoulotakis, N. p., Mantzavinos. UVA and solar photodegradation of ibuprofen and carbamazepin catalyzed by TiO<sub>2</sub>. *separation science and technology*. (2010 B). 45(11), 1564-1570.
- [19] L. Zhang, R. ; Gao. Effect of peptization on phase transformation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. (2001) *Materials Research Bulletin*, 36 1957-1965.
- [20] M. Landmann, E Rauls and W G Schmidt. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite, Lehrstuhl für Theoretische Physik, Universität Paderborn, D-33095 Paderborn, Germany
- [21] M. Papamijaa, Víctor Sarriab. photocatalytic degradation of ibuprofen using titanium dioxide . (2010) *revista de ingeniería*. Universidad de los Andes. Bogotá D.C., Colombia. rev.ing. ISSN. 0121-4993. Enero - junio de 2010, pp. 47-53.
- [22] M. Antonia Dosal Marcos Villanueva. Introducción a la metrología química curvas de calibración en los métodos analíticos. Marzo 2008
- [23] L. González-Reyes, Hernández-Pérez I, Robles-Hernández FC, Dorantes-Rosales HJ, Arce-Estrada EM, J. Europ. Cer. Soc. 28, (2008); 1585.
- [24] K.V. Baiju, P. Periyat, W. Wunderlich, P. Krishna Pillai, P. Mukundan, K.G.K. 335
- [25] M.N. Iliev \*, V.G. Hadjiev, A.P. Litvinchuk. "Raman and infrared spectra of brookite (TiO<sub>2</sub>): Experiment and theory". Texas Center for Superconductivity, University of Houston, Houston, TX 77204-5002, USA.
- [26] Raman Spectrum of anatase and rutile (spectra from the Handbook of minerals raman spectra laboratoire de sciences de la terre, ENS Lyon, France).
- [27] A. Guzmán, A. Fernández y J. E. Rodríguez, "Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona". (2007) *Rev. Acad. Colomb. Cienc.*, vol. 31, pp. 529-536,
- [28] L. Téllez, F. Rubio, R. Peña-Alonso y J. Rubio, "Seguimiento por espectroscopía infrarroja (FT-IR)".(2004). *Bol. Soc. Españ. Cerám. y Vidrio*, vol. 43, pp. 883-890.
- [29] IR spectrum dioxide of titanium (spectra from the Handbook of minerals laboratories de sciences de la terre, ENS Lyon, France) and RRUF.
- [30] Klaas, J.; Schulz-Ekloff, G.; Jaeger, N. I., UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy of Zeolite-Hosted Mononuclear Titanium Oxide Species. (1997) *J. Phys. Chem. B* 101 1305.
- [31] J.P. Scott y D.F. Ollis, *Environ. Progress*, 14, (1995) ; 88.
- [32] M. Landmann, E Rauls and W G Schmidt. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub> Lehrstuhl für Theoretische Physik, Universität " at Paderborn, D-33095 Paderborn, Germany.
- [33] F.Tuel, A., and L.G. Hubert-Pfalzgraf. Nanometric monodispersed titanium oxide particles on mesoporous silica: synthesis, characterization, and catalytic activity in oxidation reactions in the liquid phase. (2003) *J. Catal.* 217:343-353.

- [34] C. Sánchez, M.C., J.M. Campos-Martín, J.L.G. Fierro, M.P. De Frutos., and A. Padilla Polo. Effective alkene epoxidation with dilute hydrogen peroxide on amorphous silica-supported titanium catalysts. (2000), Chem. Commun.855-856
- [35] A. Erika G. Tuesta y Abel Gutarra. Aplicaciones electrocrómicas y fotocatalíticas del dióxido de titanio. Laboratorio de Catálisis y Medio Ambiente LCMA. (2004) Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima-Perú. REVCUNI 8 (2).
- [36] A. Linsebigier, G. Lu and J. T: Yates, Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces. (1995), Chemical Reviews, 95, 735-758.
- [37] Z. Hussain Al-Ekabi and Nick Serpone, Langmuir, 5, 250-255, (1989).
- [38] N.M. Dimitrijevic, Z.V. Saponjic, B.M. Rabatic, O.G. Poluektov, T. Rajh. Journal of Physical Chemistry C 111 (2007) 1459-1466
- [39] N. Balazs, K. Mogyorosi, D.F. Sranko, A. Pallagi, T. Alapi, A. Oszko, A. Dombi, P. Sipo. Applied Catalysis. (2008), B : Environmental 84 356-362
- [40] J.Y. Kim, S.B. Choi, D.W. Kim, S. Lee, H.S. Jung, J.-K. Lee, K.S. Hong. Langmuir (2008). 24 4316-4319.
- [41] K. Nakata, A. Fujishima. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews . (2012), 13 169-189
- [42] M. A. Henderson. Surface Science Reports (2011) 66 185-297
- [43] W. Q. Fang, X-Q. Gong, H. G. Yang. The Journal of Physical Chemistry Letters. (2011), 2 725-734
- [44] W.Y. Theo, J. A. Scott, R. Amal. The Journal of Physical Chemistry Letters. (2012), 3 629-639

### **Bibliografía de los Anexos**

- [A1] Diego Pacheco S., Julián Rico V. John H. Díaz F., Miguel J. Espitia R. Estudio dft de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: rutilo, anatasa y brookita. Revista Colombiana de Materiales N. 5 pp. 179-185
- [A2] M. Landmann, E Rauls and W G Schmidt; The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>.(2012),Journal of Physics: Condensed Matter; 24 2-6 .
- [A3] H. Garrido Hernández, Aristeo. Síntesis de nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup> por el método hidrotermal (Tesis de Maestría). (2010), Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Altamira, pág. 50-75
- [A4] Zarzycki J. Past and Present of Sol-Gel Science and Technology. (1997), Journal of Sol-Gel Science and Technology, 8 (1), pp. 17-22.
- [A5] C.A. Milea., C.Bogatu , Duta A. The influence of parameters silica sol-gel process. (2011),Transilvania Engineering Science 4 (53)
- [A6] Byrappa K, Yoshimura M. Handbook of hydrothermal technology. (2001), Noyes Publications, NJ, USA.

- [A7] Yoshimura, M. Suda, H. P.W. Brown and B. Constanz. (1994), CRC Press Inc Eds.
- [A8] Zanella Specia, R. Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando la forma y tamaño. (2012), Mundo Nano, 5 (1), pp. 75.
- [A9]. Fujishima, Akira. Discovery and aplicaciones of photocatalysis. Creating a comfortable future by making use of light energy. (2005), Nanonet, 44 (12), pp 82269-8285.
- [A10] W. Bernard, Thermal Analysis, (1990), Academic Press, San Diego CA.
- [A11] L. Yurell, Julio César, Análisis Térmico. (1986), Editorial Pueblo, La Habana, pág. 27-43
- [A12] Michigan State University, Visible and Ultraviolet Spectroscopy, US. Recurso electrónico <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/UV-Vis/spectrum.htm>.  
(Revisado el 20 de mayo de 2016)
- [A13] Bruker Advanced X-Ray Solutions GmH, (2011), *D2 Phaser Soluciones en Difracción*, 1a ed., Karlsruhe, Alemania.
- [A14] Universidad Complutense de Madrid, (2011), *Aplicaciones de la difracción de rayos X por el método de polvo*, Madrid, España.
- [A15] S´rodón J., Drits V. y Mc Carty D., (2001), Quantitative X-ray Mineral Analysis of Clays-Bearing Rocks From Random Preparations, *The Clay Minerals Society*, Vol. 49, No 6, pp 514-528.
- [A16] H. P. Klug, L. E. Alexander, X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. (1974), Segunda edición, John Wiley & Sons, Nueva York, E. U. A.,
- [A17] A. K. Cheetham, en *The Rietveld Method*. (1993), editado por R. A. Young, IUCr Monographs on Crystallography 5, Pág. 276, Oxford University Press Inc., Nueva York, E. U. A.,
- [A18] C. V. Gutierrez, Otero M. J, Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones. Universidad de Edinburgo, Reino Unido. Recurso electrónico [https://www.researchgate.net/publication/280720782\\_Espectroscopia\\_Raman\\_Fundamento\\_y\\_aplicaciones](https://www.researchgate.net/publication/280720782_Espectroscopia_Raman_Fundamento_y_aplicaciones) (Revisado 20 de abril de 2016)
- [A19] J. L Perez., Murillo R. y Gomez R. Espectroscopía infrarroja y Raman, Facultad de Ciencias, UNAM, México. Recurso electrónico <http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/EsRaman.pdf>  
(Revisado 18 de abril de 2016).
- [A20] University of Colorado, Boulder, The Electromagnetic Spectrum. (2002), Dept. of Chem. and Biochem. pág. 155-163.
- [A21] P. Raquel. Eliminación Fotocatalítica de H<sub>2</sub>S en aire mediante TiO<sub>2</sub> Soportados sobre sustratos transparentes en UV- A. (2008). Universidad de Santiago de Compostela, Galicia.